

**SÉRIE POLÍMEROS**

# **INTRODUÇÃO À MODELAGEM DE SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO**

Fabiano A. N. Fernandes  
Liliane M. F. Lona

# INTRODUÇÃO À MODELAGEM DE SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO

Fabiano A.N. Fernandes  
&  
Liliane M.F. Lona

1ª Edição  
2004

*Capa*

Fabiano Fernandes

*Revisão*

Liliane Maria Ferrareso Lona

Sueli Rodrigues

*Desenhos*

Fabiano Fernandes

---

*Ficha Catalográfica*

---

F391i

Fernandes, Fabiano André Narciso

Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização /  
Fabiano André Narciso Fernandes, Liliane Maria Ferrareso  
Lona. – São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.

145 p.: 14,8 x 21 cm.

1. Polímero. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso II. Título.

---

ISBN 85-98130-01-X

# SUMÁRIO

<b>1. POLÍMEROS</b>	<b>1</b>
1.1. Tipos de Polímeros	1
1.2. Aplicações	2
1.3. Definições	3
1.4. Peso Molecular	4
1.5. Arquitetura Molecular	6
1.6. Tipos de Polimerização	10
1.7. Processos de Polimerização	13
1.8. Exercícios	16
<b>2. MECANISMO DE REAÇÃO</b>	<b>19</b>
2.1. Introdução	19
2.2. Iniciação	21
2.3. Propagação	22
2.4. Terminação	27
2.5. Efeito da Temperatura	31
2.6. Efeito de Impurezas e Inibidores	32
Tabela: Constantes Cinéticas para Polimetilmetacrilato (PMMA)	35
Tabela: Constantes Cinéticas para Poliestireno (PS)	36
Tabela: Constantes Cinéticas para Polietileno (PE)	37
<b>3. INICIADORES</b>	<b>39</b>
3.1. Introdução	39
3.2. Peróxidos Orgânicos e Compostos Azo	39
3.3. Iniciação Redox	46
3.4. Iniciação por Radiação UV	48
3.5. Exercícios	50
<b>4. MÉTODO DA DISTRIBUIÇÃO INSTANTÂNEA DE PESO MOLECULAR</b>	<b>51</b>
4.1. Introdução	51
4.2. Balanços Populacionais	52
4.3. Método da Distribuição Instantânea de Peso Molecular	54
4.4. Distribuição Cumulativa de Peso Molecular	56
4.5. Reações que Afetam o Peso Molecular	57
4.6. Exercícios	60

<b>5. COPOLIMERIZAÇÃO</b>	<b>63</b>
5.1. Introdução	63
5.2. Modelagem	64
5.3. Distribuição Instantânea do Copolímero	76
5.4. Distribuição do Comprimento da Sequência de Monômeros no Copolímero	76
5.5. Controle da Composição do Copolímero	78
5.6. Modelos Cinéticos Alternativos	79
5.7. Exercícios	81
<b>6. CADEIAS RAMIFICADAS</b>	<b>86</b>
6.1. Introdução	83
6.2. Reações que Formam Polímeros com Ligações Duplas	83
6.3. Reações que Produzem Ramificações	85
<b>7. MÉTODO DOS MOMENTOS</b>	<b>89</b>
7.1. Introdução	89
7.2. Pesos Moleculares	90
7.3. Modelagem dos Momentos. Contribuição de Grupos Cinéticos	92
7.4. Exercícios	103
<b>8. CONTROLE DIFUSIONAL</b>	<b>105</b>
8.1. Introdução	105
8.2. Temperatura de Transição Vítreo	106
8.3. Volume Livre	109
8.4. Controle Difusional	111
8.5. Autoaceleração (Efeito Gel)	116
8.6. Efeito Vítreo	118
8.7. Efeito Gaiola	119
8.8. Equações para o Efeito Gel e Efeito Vítreo	119
8.9. Equações para a Temperatura de Transição Vítreo para Copolímeros	125
<b>9. MODELAGEM DE REATORES</b>	<b>127</b>
9.1. Introdução	127
9.2. Balanço de Massa	128
9.3. Balanço de Energia	131
9.4. Momentos do Polímero	132
9.5. Sistema Final de Equações e Solução Numérica	134
<b>10. BIBLIOGRAFICA RECOMENDADA</b>	<b>137</b>
10.1. Geral	137
10.2. Radicais Livres	137

10.3. Controle Difusional	138
10.4. Policondensação	139
10.5. Polimerização por Coordenação	139
10.6. Polimerização Aniônica	139
10.7. Polimerização em Emulsão	139
10.8. Propriedades dos Polímeros	140

# 1. POLÍMEROS

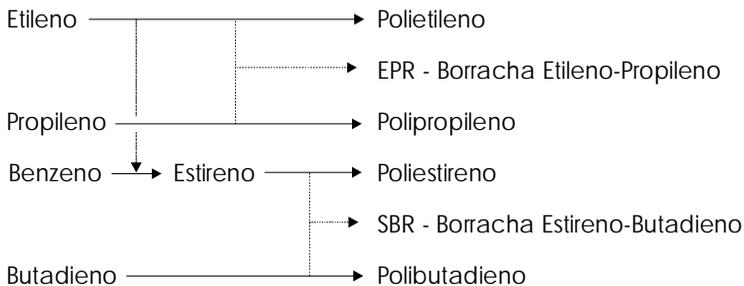
A palavra polímero vem do grego *poli* (muitas) + *mero* (partes), e é exatamente isto, a repetição de muitas unidades (*poli*) de um tipo de composto químico (*mero*). E polimerização é o nome dado ao processo no qual as várias unidades de repetição (*monômeros*) reagem para gerar uma cadeia de polímero.

## 1.1. Polímeros

Existe no mercado uma grande quantidade de tipos de polímeros, derivados de diferentes compostos químicos. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc.

Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos; que devido a sua grande produção e utilização são chamados de polímeros *commodities*. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros tem tido uso crescente. Vários outros polímeros são fabricados em menor escala por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu custo ainda ser alto e por isso são chamados de plásticos de engenharia.

A Figura 1.1. mostra os principais tipos de polímeros e os compostos utilizados em sua fabricação.



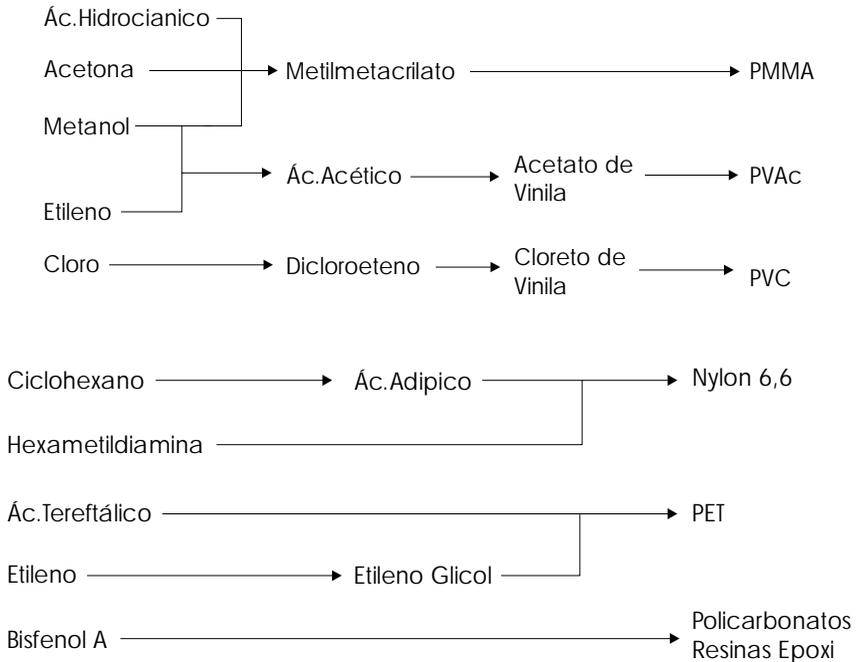


Figura 1.1. Rotas de produção de vários polímeros.

Uma nova classe de polímeros biológicos (biopolímeros) tem sido o foco de atenção de muitas pesquisas devido a suas aplicações no campo da medicina.

## 1.2. Aplicações

As aplicações dos polímeros são as mais diversas, fazendo parte de nosso cotidiano. A Tabela 1.1. mostra vários tipos de polímeros e suas principais aplicações.

**Tabela 1.1. Polímeros e suas aplicações.**


---

ABS	partes automotivas
Kevlar	roupas anti-chamas
Nylon	fibras, roupas, carpetes
PHEMA	rins artificiais
Poliacetato de vinila	revestimentos
Poli(ácido glicólico)	uso medicinal na reconstituição de ossos e cartilagens
Poliacrilamida	lentes de contato
Policarbonato	lentes oftálmicas
Policloropreno	adesivos, freios, gaxetas
Polidimetilsiloxano	detetores contra explosivos
Poliéster	embalagens, filmes, roupas
Poliestireno	embalagens, utensílios domésticos, isolantes térmicos
Polietileno	embalagens, filmes, utensílios e peças diversas
Poli(etileno)tereftalato	embalagens
Polimetilmetacrilato	tintas, balcões, vitrais
Polipropileno	embalagens, utensílios, peças diversas, tapetes
Polisopreno	borrachas
Poliuretano	espumas, roupas isolantes
PVC	tubos e conexões
SBR	pneus, calçados, adesivos
Teflon	antiaderente

---

### 1.3. Definições

#### *Monômero*

Composto químico cuja polimerização irá gerar uma cadeia de polímero.

#### *Homopolímero*

Macromolécula derivada de um único tipo de monômero

#### *Copolímero*

Macromolécula contendo dois ou mais tipos de monômeros em sua estrutura

*Termoplástico*

Polímero que amolece e pode fluir quando aquecido. Quando resfriado ele endurece e mantém a forma que lhe é imposta. O aquecimento e o resfriamento podem ser repetidos muitas vezes.

*Termofixo*

Polímero que não pode ser dissolvido ou aquecido até altas temperaturas de forma a permitir deformação contínua. Os termoplásticos se tornam termofixos através de *crosslinks*.

*Crosslink*

Ligações químicas cruzadas entre cadeias de polímeros. Muitas cadeias podem se ligar uma nas outras formando uma rede de polímeros.

*Grau de polimerização (DP)*

É o número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero.

$$MW_{pol} = DP \cdot MW_{mon} \quad (1.1)$$

MW	peso molecular
----	----------------

## 1.4. Peso Molecular

Como uma cadeia de polímero é formada pela adição de uma grande quantidade de monômeros durante a polimerização, cadeias com diferentes comprimentos serão formadas, portanto, uma distribuição de comprimentos de cadeia será obtida. Consequentemente, uma distribuição de pesos moleculares também existirá, não sendo possível obter um valor único e definido para o peso molecular do polímero. Sendo que este deve ser calculado baseado numa média dos pesos moleculares da distribuição (Figura 1.2).

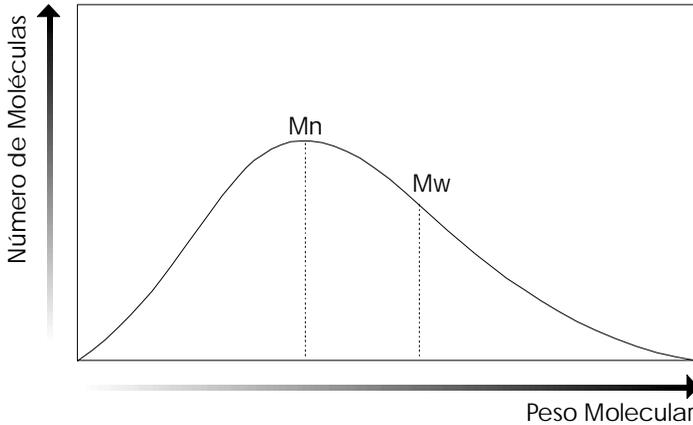


Figura 1.2. Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios.

As principais medidas do peso molecular médio do polímero são:

$M_n$  – Peso Molecular Médio Numérico

$$M_n = \frac{\textit{peso total de polímero}}{\textit{número total de moléculas de polímero}} \quad (1.2)$$

$M_w$  – Peso Molecular Médio Ponderal

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\textit{peso total}} \quad (1.3)$$

$c_i$	peso total das moléculas de comprimento de cadeia $i$
$M_i$	peso do polímero de comprimento de cadeia $i$

Além dos pesos moleculares médios, a amplitude da distribuição de pesos moleculares pode ser caracterizada pela polidispersidade do polímero:

$$Z = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.4)$$

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero durante o processamento são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias de polímero. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades do polímero (propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processamento e outras), e por esta razão, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular.

Tanto o peso molecular quanto à distribuição de pesos moleculares são determinadas pelas condições operacionais da reação, sendo que diferentes condições operacionais produzirão polímeros com pesos moleculares médio diferentes.

Devido à grande competição industrial, são de extrema importância: a habilidade de poder controlar o peso molecular do polímero durante sua produção; e o entendimento de como o peso molecular influencia nas propriedades finais do polímero.

## 1.5. Arquitetura Molecular

Além do peso molecular médio, a arquitetura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero e, portanto devem ser entendidas.

Os polímeros podem ser lineares, ramificados ou em rede.

### *Polímero Linear*

---

Nos polímeros lineares, cada monômero é ligado somente a outros dois monômeros, existindo a possibilidade de ramificações pequenas que são parte da estrutura do próprio monômero.

Exemplos: estireno e polimetilmetacrilato

### *Polímero Ramificado*

---

Nos polímeros ramificados, um monômero pode ser ligar a mais de dois outros monômeros, sendo que as ramificações não são da estrutura do próprio monômero.

Exemplo: poliacetato de vinila e polietileno

### *Polímero em Rede*

---

Nos polímeros em rede (*crosslinked*), as ramificações do polímero se interconectam formando um polímero com peso molecular infinito. Um polímero é considerado de peso molecular infinito quando seu valor é maior do que o peso molecular que os equipamentos de análise conseguem medir.



Figura 1.3. Tipos de arquitetura molecular.

## **Estado de Conformação**

### *Polímero Amorfo*

---

As cadeias do polímero estão em estado desorganizado, arranjadas em espirais randômicas, sem que haja um ponto de derretimento fixo.

### *Polímero Cristalino*

---

As cadeias do polímero estão em estado ordenado, existindo uma forma definida. Possui um ponto de derretimento definido.

### *Polímero Semi-Cristalino*

---

Em geral, os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos, se apresentando num estado intermediário. Este estado intermediário é definido pelo grau de cristalinidade do polímero. Quando maior o grau de cristalinidade, maior é a organização das cadeias de polímero.

O conhecimento do grau de cristalinidade de um polímero é importante, pois facilita na seleção do material a ser usado em diferentes aplicações.

### Fatores que Influenciam no Grau de Cristalinidade do Polímero

A natureza química da cadeia do polímero é o principal fator que influencia na probabilidade de um polímero exibir uma estrutura cristalina.

Cadeias de baixo peso molecular favorecem uma maior cristalinidade.

Polímeros capazes de formar ligações intermoleculares distribuídas ao longo da cadeia favorecem um maior grau de cristalinidade.

Homopolímeros possuem maiores condições de formar uma estrutura mais cristalina do que copolímeros randômicos. Isto porque os copolímeros possuem uma distribuição não uniforme de forças intermoleculares.

Polímeros de monômeros contendo grupos laterais grandes ou ramificações tem menor grau de cristalinidade, pois o maior empacotamento das cadeias é inibido.

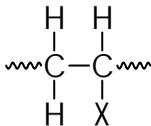
Pressão e temperatura podem influenciar na cristalinidade.

Após a moldagem do polímero, a cristalinidade do polímero ainda pode ser modificada através do processo de *annealing*, no qual através do aquecimento do polímero as cadeias podem se movimentar mais livremente formando estruturas cristalinas (cristalitos) adicionais.

Em geral, os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos.

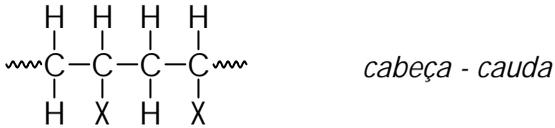
### *Conformação das Cadeias*

A designação comum para o monômero é dada por:



*cabeça – cauda*

Dependendo da forma com que a ligação entre os monômeros ocorre, podemos ter três tipos diferentes de conformação de cadeias:



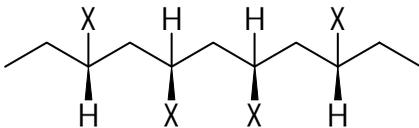
### *Esterioregularidade*

A estereoregularidade ou taticidade do polímero é relacionada à forma com a qual os grupos funcionais *R* estão dispostos na molécula:

#### *Atático (não estereoregular)*

---

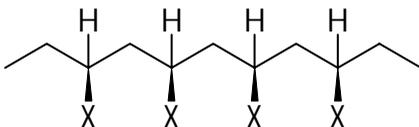
A configuração dos grupos *X* é randômica.



#### *Isotático*

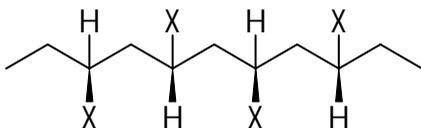
---

A configuração dos grupos *X* é sempre voltada para um lado da cadeia.



### *Sindiotático*

A configuração dos grupos X é alternada.



A estereoregularidade pode ser crítica para controlar a cristalinidade e a transição térmica de alguns polímeros.

**Tabela 1.2. Temperaturas de Transição Vítrea e de Derretimento em função da estereoregularidade do polímero.**

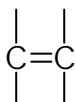
	Temp. Transição Vítrea [°C]	Temp. Derretimento [°C]
cis-1,4-polibutadieno	-100	0
trans-1,4-polibutadieno	80	140
1,2-polibutadieno isotático		125
1,2-polibutadieno sindiotático		156

Polímeros produzidos por radicais livres geralmente apresentam estruturas atáticas, enquanto que polímeros produzidos por via iônica ou coordenação apresentam estruturas altamente isotáticas ou sindiotáticas. A temperatura pode ser muito importante no controle da colocação do monômero na cadeia do polímero, determinando a estereoregularidade do polímero.

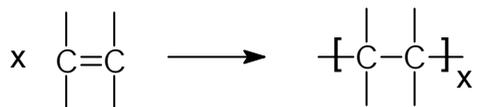
## 1.6. Tipos de Polimerização

### *Polimerização via Adição (Poliadição)*

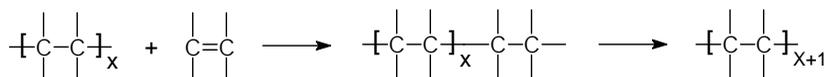
A polimerização por poliadição envolve um monômero que contém uma dupla ligação da forma:



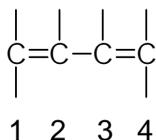
A polimerização ocorre com a abertura da ligação dupla e sua reação uma cadeia de polímero em crescimento:



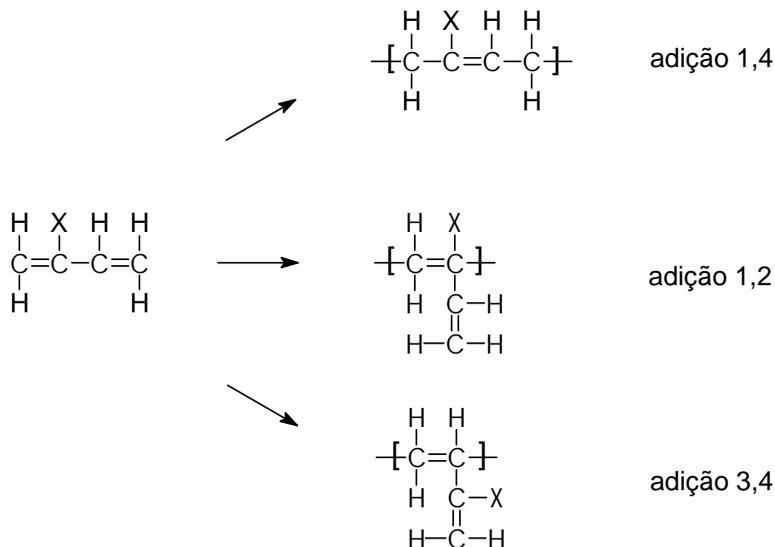
O nome *poliadição* é dado pois os monômeros são adicionados à cadeia de polímero em crescimento um por vez:



Dienos também se polimerizam por poliadição, mas apenas uma das suas duas duplas ligações é usada, gerando um polímero insaturado, ou seja, que contém uma dupla ligação por unidade repetitiva.



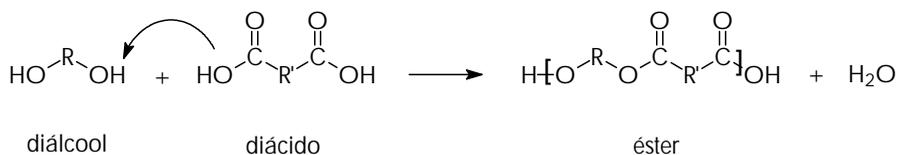
Se o dieno for simétrico, ele poderá reagir por adição 1,2 ou 1,4. Caso seja assimétrico, poderá reagir por adição 1,2; 1,4 ou 3,4.



Se o dieno for simétrico às reações 1,2 e 3,4 serão iguais.

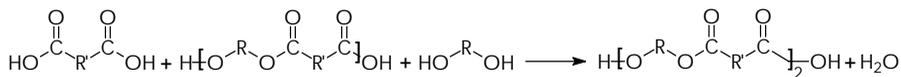
### ***Polimerização via Condensação (Policondensação)***

A polimerização via condensação ocorre quando o polímero é formado por uma reação orgânica de condensação, na qual uma molécula pequena, geralmente água, é formada como subproduto. A diferença é que a polimerização só ocorre se as moléculas que estiverem reagindo forem bifuncionais (diol, diálcool, glicol, diácido, diamina).



Desta forma, a molécula resultante também será bifuncional o que permitirá dar continuidade à reação, levando à formação de um polímero. O exemplo mostrado acima resulta numa molécula de éster que poderá reagir

com um diálcool e um diácido, ou com outra cadeia de poliéster, aumentando o comprimento da cadeia.



## 1.7. Processos de Polimerização

### *Polimerização em Massa (Bulk)*

É o método mais simples e direto de polimerização. O processo consiste em aquecer o monômero em um reator (ou molde), na presença de um iniciador e, em alguns casos, de um composto capaz de controlar o peso molecular do polímero. Na polimerização *bulk* nenhum solvente é adicionado ao reator.

#### Vantagens

Obtenção de polímero com alto grau de pureza, uma vez que somente monômero é alimentado no reator.

Pode-se realizar a polimerização em um molde, de forma que o objeto produzido não tenha que ser usinado.

A produção de polímero é a maior possível.

Embora simples vários problemas ocorrem neste tipo de processo, principalmente devido à alta viscosidade do meio reacional. Conforme a conversão aumenta, o meio reacional se torna mais viscoso, dificultando a movimentação das moléculas dentro do reator, afetando o curso da polimerização.

A polimerização é, em geral, altamente exotérmica, e os polímeros possuem coeficientes de transferência de calor baixos. Como a alta viscosidade limita a transferência de calor por convecção, a remoção do calor gerado pela reação se torna muito difícil, podendo resultar no aumento da temperatura no reator e em casos extremos na perda do reator e do polímero produzido.

Para evitar os problemas citados, a polimerização em massa é geralmente conduzida em baixas temperaturas e com baixas concentrações de iniciadores de forma a se ter um melhor controle da polimerização, porém isto implica em tempos de polimerização maiores.

A polimerização em massa é feita em reatores batelada ou semi-batelada.

### ***Polimerização em Solução***

Monômero, iniciador e solvente são adicionados ao reator. O solvente é escolhido de forma que o monômero possa se dissolver totalmente no solvente.

#### **Vantagens**

A viscosidade do sistema é menor, reduzindo o problema de limitação difusional no sistema reacional.

A remoção de calor gerado pela reação é mais eficaz, pois o coeficiente de transferência de calor do sistema é maior devido a adição do solvente.

A adição do solvente junto ao monômero gera algumas desvantagens: o uso de grandes quantidades de solventes (tóxicos ou inflamáveis) requer maior cuidado quanto a segurança; etapas adicionais no processo são necessárias para separar o polímero do meio reacional e para recuperar o solvente; nem sempre é possível remover totalmente o solvente contido no polímero e portanto este polímero pode não ser indicado para alguns tipos aplicações (como embalagens de produtos alimentícios); a produtividade diminui por volume de reator.

A polimerização é feita em reatores batelada, semi-batelada, tanque agitado contínuo e tubular.

### ***Polimerização em Emulsão***

Monômero, solvente, iniciador e emulsificante são adicionados ao reator. Mas diferentemente da polimerização em solução, o monômero e o polímero são insolúveis (ou muito pouco solúveis) no solvente. Desta forma, haverá a formação de três fases no interior do reator: fase solvente,

fase monômero e fase polímero. O emulsificante é adicionado para estabilizar a fase polímero e a fase monômero, que estarão na forma de pequenas partículas (ou gotas). O solvente mais utilizado para as reações em emulsão é a água.

O monômero é parcialmente solúvel no polímero e durante a reação, o monômero migra da gota de monômero para a partícula de polímero. No final da reação, todo o monômero é consumido e sobram no reator a fase polímero e fase solvente.

#### **Vantagens**

O solvente não contamina o polímero.

A viscosidade do sistema é baixa.

A remoção de calor gerado pela reação é mais eficaz.

A polimerização é feita em reatores batelada, semi-batelada e contínuos.

### ***Polimerização em Fase Gasosa***

Alguns monômeros como o eteno e o propeno se encontram na forma gasosa em pressões até 30 atm. Dessa forma eles podem ser utilizados na fase gasosa em reatores de leito fluidizado.

Monômeros gasosos e catalisador sólido são alimentados ao reator e a polimerização ocorre na superfície do catalisador, que irá se transformar numa partícula de polímero (sólido). Gases inertes podem ser alimentados ao reator para controlar a concentração dos reagentes e para auxiliar na remoção do calor gerado pela reação.

#### **Vantagens**

Não há solventes.

O processo pode ser realizado em baixas pressões.

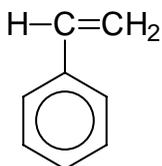
A remoção de calor gerado pela reação é feita pelo próprio gás reagente que circula pelo sistema de reação.

## 1.8. EXERCÍCIOS

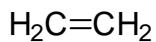
1.

Mostrar as fórmulas estruturais das unidades monoméricas.

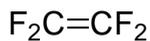
a. Estireno



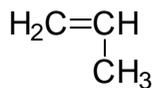
b. Etileno



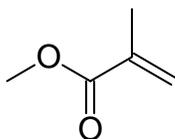
c. Tetrafluoroetileno



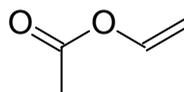
d. Propileno



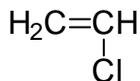
e. Metilmetacrilato



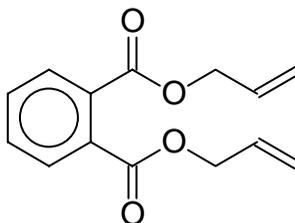
f. Acetato de vinila



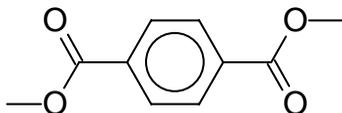
g. Cloreto de vinila



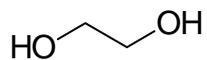
h. Dialil ftalato



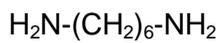
**i.** Dimetiltereftalato



+ Etileno glicol



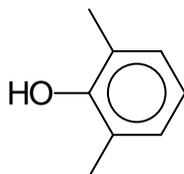
**j.** Hexametileno diamina



+ Ácido adípico



**k.** 2,6-Dimetil fenol





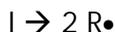
## 2. MECANISMO DE REAÇÃO

Este capítulo apresenta o mecanismo de reação básico dos polímeros formados por poliadição e iniciados por ação de radicais livres.

### 2.1. Introdução

Como no ciclo de vida dos seres vivos, os polímeros também nascem, crescem e morrem. Traduzindo para a linguagem usada em polimerização eles passam pelos estágios de iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação uma molécula de iniciador se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres. Nas fórmulas, o • representa um elétron.



I	iniciador
R	radical livre

Estes radicais livres, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômero presentes no meio reacional.



M	monômero
---	----------

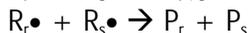
Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômero, fazendo com que a cadeia do radical livre cresça (etapa de propagação).



$R_1$	radical livre com comprimento de cadeia = 1
$R_r$	radical livre com comprimento de cadeia = r

A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das

duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero.



$P_r$	polímero com comprimento de cadeia = $r$
-------	--

Estas são as etapas básicas pelas quais os polímeros passam, porém outras reações podem ocorrer entre os radicais livres e os outros elementos presentes no meio reacional (monômeros, solvente, agentes de transferência de cadeia, polímeros, impurezas). Estas reações serão apresentadas e explicadas nos próximos capítulos.

### Hipóteses Básicas para a Modelagem da Polimerização

As reações são elementares.

As reações são irreversíveis.

As constantes de reação são independentes do comprimento da cadeia do polímero ou do radical livre.

A teoria do estado quasi-estacionário (QSS) pode ser aplicada para os radicais livres no reator, pois a concentração destes elementos no reator é muito baixa, seu tempo de vida é curto e a entrada e saída de radicais no reator é mínima e pode ser ignorada. A teoria do QSS não se aplica quando o polímero formar crosslink.

Se a teoria do QSS é aplicada, então a taxa de iniciação é aproximadamente igual à taxa de terminação e ambas são muito maiores do que o acúmulo de radicais livre no reator. Em termos de modelagem do reator admite-se que não há acúmulo de radicais no reator (acúmulo de radicais = 0) e, portanto todos os radicais que se iniciam serão terminados e, portanto, a taxa de iniciação será igual a taxa de terminação.

O comprimento de cadeia do polímero é extremamente longo (Aproximação da cadeia longa – LCA-I). A LCA-I já é válida a partir de 5 monômeros ligados à cadeia.

## 2.2. Iniciação

A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Portanto é uma etapa muito importante do processo, pois será determinante no número de moléculas de polímero que será formado e também refletirá no peso molecular médio do polímero (Figura 2.1).

Analisando a Figura 2.1. pode-se notar que o número de moléculas de polímero formado é proporcional à taxa de iniciação e quanto maior a taxa, mais moléculas serão formadas. Uma maior quantidade de radicais livres presentes no meio reacional significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômero. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, então as moléculas de monômero disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e conseqüentemente o peso molecular do polímero será menor.

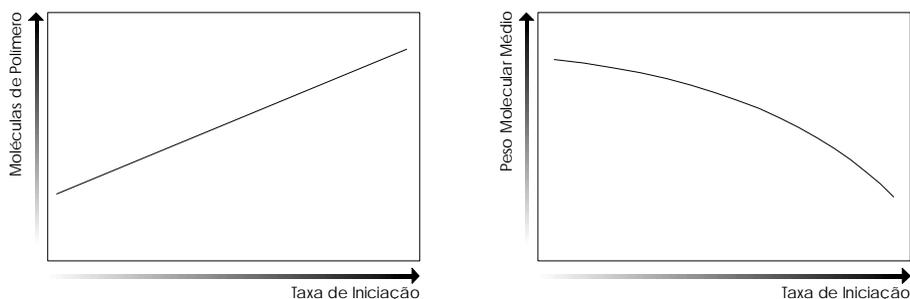


Figura 2.1. Influência da taxa de iniciação no número de moléculas de polímero e no peso molecular do polímero.

Existem três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, o monômero reage entre si para formar radicais livres e na iniciação por radiação o meio reacional é exposto à raios UV, raios gama ou raios elétricos que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre.

### Fatores que Influenciam na Taxa de Iniciação

Tipo de iniciação (química, térmica ou radiativa).  
 Concentração de iniciador ou intensidade de radiação.  
 Temperatura.

O capítulo 3 contém maiores informações sobre os tipos de iniciação e tipos de iniciadores.

## 2.3. Propagação

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero, fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente. A taxa de propagação será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero.



$R_p \sim$  taxa de polimerização  $\sim$  taxa de consumo de monômeros

A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre e, portanto dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

$$R_p = + k_p \cdot [M] \cdot [R\bullet] \quad (2.1)$$

$k_p$	constante de propagação
$R_p$	taxa de polimerização
$[M]$	concentração de monômero
$[R\bullet]$	concentração de radicais livres

Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres. Assim o balanço de radicais no sistema será dado pela equação:

$$\frac{1}{V} \frac{d[R\bullet]}{dt} = R_i - R_t \quad (2.2)$$

$R_i$	taxa de iniciação
$R_t$	taxa de terminação
$V$	volume do reator
$t$	tempo

Se o QSS (estado quasi-estacionário) for aplicado, assumimos que não haverá acúmulo de radicais livres no sistema e as taxas de iniciação e terminação serão iguais. A taxa de iniciação para um sistema usando iniciadores químicos é dada pela taxa de decomposição do iniciador, que se decompõe formando dois radicais livres; e a taxa de terminação é dada pela taxa pela qual os radicais reagem formando moléculas de polímero:

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.3)$$

$$R_t = k_t \cdot [R\bullet]^2 \quad (2.4)$$

$f$	eficiência do iniciador
$k_d$	constante de decomposição do iniciador
$k_t$	constante de terminação
$[I]$	concentração de iniciador

Uma vez que o QSS foi assumido, as taxas de iniciação e terminação podem ser igualadas, e a concentração total de radicais presentes no sistema pode ser isolada:

$$[R\bullet] = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.5)$$

Substituindo a equação da concentração total de radicais na taxa de propagação, obteremos uma nova equação para a taxa de propagação:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.6)$$

A equação acima mostra que a taxa de propagação não é apenas dependente da constante de propagação e da concentração de monômero,

mas também da quantidade de iniciador e da taxa de decomposição do iniciador e da taxa de terminação.

A eficiência do iniciador ( $f$ ) é um parâmetro usado na modelagem dos sistemas de polimerização que indica qual a fração de radicais gerados pelo iniciador que irão participar do crescimento de cadeias de polímeros. É necessário considerar este parâmetro, pois alguns radicais gerados pela decomposição do iniciador se recombinam e não formam cadeias de polímero. O valor da eficiência varia de 0 a 1.

#### Valores Típicos

$k_p$	$10^2$ a $10^4$ L/mol.s
$k_t$	$10^7$ a $10^8$ L/mol.s
$[M]$	10 mol/L
$[I]$	0.001 a 0.1 mol/L
$[R\bullet]$	$10^{-8}$ a $10^{-6}$ mol/L

### Consumo de Monômero e Conversão

A taxa do consumo de monômero é calculada pela equação:

$$\frac{dN_M}{dt} = -R_p \cdot V \quad (2.7)$$

$N_M$	número de mols de monômero
-------	----------------------------

A conversão do monômero em polímero pode ser calculada pela diferença entre o valor inicial do número de moles de monômero no reator e o valor final (ou num tempo  $t$ ) do número de moles de monômero no reator.

$$X = \frac{N_{M0} - N_M}{N_{M0}} \quad (2.8)$$

$N_{M0}$	número de mols de monômero inicial
$X$	conversão

Como a taxa de propagação é proporcional à taxa de consumo de monômero, podemos gerar uma equação que correlacione diretamente a taxa de propagação com a conversão do monômero.

$$\frac{dN_M}{dt} = \frac{d}{dt}[N_{M0}(1-x)] = -N_{M0} \frac{dx}{dt} = -R_p \cdot V \quad (2.9)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R_p \cdot V}{N_{M0}} \quad (2.10)$$

### Calor de Reação

As reações de polimerização são extremamente exotérmicas e, portanto um bom sistema de resfriamento deve ser construído se a polimerização for operada isotermicamente. O calor gerado durante a reação é obtido pela equação:

$$Q = R_p \cdot (-\Delta H) \cdot V \quad (2.11)$$

Q	calor gerado
$\Delta H$	entalpia de polimerização

#### Valores Típicos

$\Delta H$	60 a 100 kJ/mol
Cp	2,0 J/g.K

Para sistemas em operação adiabática, o aumento da temperatura no sistema pode ser de 100°C para polimerização em solução e de 300°C em polimerização em massa (*bulk*).

### Volume de Reação

Na maioria das polimerizações, a densidade do polímero é maior do que a densidade do monômero e, portanto no decorrer da reação o volume da mistura reacional irá diminuir.

$$V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x) \quad (2.12)$$

$$\varepsilon = \left( \frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad \text{em geral } \varepsilon < 0 \quad (2.13)$$

$V_0$	volume inicial da mistura reacional
$\varepsilon$	fator de contração ( <i>shrinkage factor</i> )
$\rho_m$	densidade do monômero
$\rho_p$	densidade do polímero

## Depropagação

A forma clássica de propagação sugere uma reação irreversível, porém quando a temperatura de polimerização atinge a *temperatura teto* esta reação pode se tornar reversível.

O sentido de qualquer reação química é governado pela energia livre de Gibbs. Quando a energia livre de Gibbs for negativa então a reação é espontânea; caso for zero, o equilíbrio é atingido.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.14)$$

$\Delta G$	energia livre de Gibbs
$\Delta H$	entalpia de polimerização
$\Delta S$	entropia de polimerização
T	temperatura

Reações de polimerização são em geral muito exotérmicas, o que significa que a entalpia da reação ( $\Delta H$ ) tem um valor negativo alto. Em baixas temperaturas, a energia livre de Gibbs será negativa e a reação será espontânea. A entropia da reação também é negativa, mas o valor do segundo termo ( $T \cdot \Delta S$ ) será menor do que o primeiro termo.

Conforme a temperatura da reação é elevada, o  $\Delta G$  tenderá a zero, ponto conhecido como *temperatura teto* (*ceiling temperature*) a partir do qual o aumento da temperatura tornará a reação de propagação reversível, e a depropagação poderá ocorrer. A temperatura teto depende do tipo de monômero e é, geralmente, maior que 200°C.



Neste caso as constantes de propagação e depropagação devem ser levadas em conta e a taxa de reação se torna:

$$R_p = + k_p \cdot [M] \cdot [R\bullet] - k_{dp} \cdot [R\bullet] \quad (2.15)$$

A constante de equilíbrio da reação é dada por:

$$K_{eq} = \frac{k_p}{k_{dp}} = \frac{1}{[M]_{eq}} \quad (2.16)$$

Muitas vezes a temperatura teto é maior do que a temperatura de degradação do polímero e, portanto o polímero pode vir a degradar antes de depropagar. Polímeros com baixa temperatura teto são polímeros, em geral, que “não gostam” do próprio monômero, como por exemplo o  $\alpha$ -metil estireno que tem temperatura teto de 61°C. A tabela 2.1. apresenta a temperatura teto para vários polímeros

**Tabela 2.1. Temperatura teto para vários polímeros.**

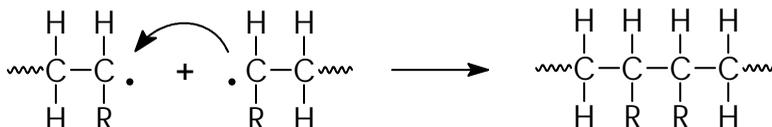
	Temperatura Teto [°C]	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/mol.K]	$\Delta G$ [J/mol]
Butadieno	585	- 73690	- 85830	- 48150
Estireno	395	- 69920	- 104670	- 38520
Etileno	610	- 88760	- 100483	- 58615
Formaldeído	116	- 30982	- 79550	- 7118
Isobutileno	175	- 54010	- 120580	- 18000
Isopreno	466	- 74944	- 101320	- 44800
Metilmetacrilato	198	- 55265	- 117230	- 20515
Tetrafluoretileno	1100	- 154911	- 112206	- 121417
$\alpha$ -metilestireno	61	- 35170	- 103832	- 4189

## 2.4. Terminação

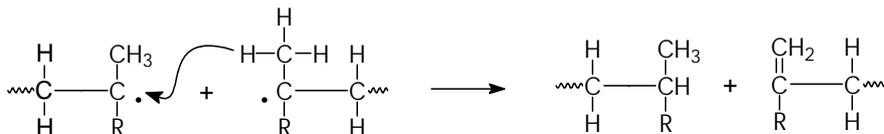
A forma mais simples de terminação nas reações de polimerização é a terminação bimolecular, onde dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero.



Na termina\c{c}\~{a}o por combina\c{c}\~{a}o, dois radicais reagem formando uma liga\c{c}\~{a}o simples nas posi\c{c}\~{o}es onde se encontravam os radicais. Como resultado da rea\c{c}\~{a}o haver\~{a} a forma\c{c}\~{a}o de uma \u00fanica mol\u00e9cula de pol\u00edmero. A termina\c{c}\~{a}o por combina\c{c}\~{a}o \u00e9 uma rea\c{c}\~{a}o t\u00edpica dos estir\u00e9nicos.



Na termina\c{c}\~{a}o por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrog\u00eancias do segundo radical. O hidrog\u00eancio transferido ir\~{a} formar uma liga\c{c}\~{a}o simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficar\~{a} temporariamente com dois radicais na mol\u00e9cula que se tornam uma liga\c{c}\~{a}o dupla terminal. A termina\c{c}\~{a}o por desproporcionamento \u00e9 uma rea\c{c}\~{a}o t\u00edpica dos acrilatos.



A constante global de termina\c{c}\~{a}o ser\~{a} a soma das constantes de termina\c{c}\~{a}o por combina\c{c}\~{a}o e por desproporcionamento. Temperaturas mais altas favorecem a termina\c{c}\~{a}o por desproporcionamento, pois a libera\c{c}\~{a}o de um \u00e1tomo de hidrog\u00eancio de uma mol\u00e9cula para outra \u00e9 facilitada.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.17)$$

$k_{tc}$	constante de termina\c{c}\~{a}o por combina\c{c}\~{a}o
$k_{td}$	cte. de termina\c{c}\~{a}o por desproporcionamento

A constante de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. Conforme a conversão de monômero aumenta, maior será a quantidade de moléculas de polímero presente no meio reacional. Esta maior concentração de polímero na mistura diminui o espaço disponível para a movimentação dos radicais, dificultando o encontro de dois radicais para haver a terminação. Consequentemente a taxa de terminação diminui (Figura 2.2). Perceba que a diminuição da taxa de terminação é de muitas ordens de grandeza (entre  $10^5$  e  $10^8$  vezes).

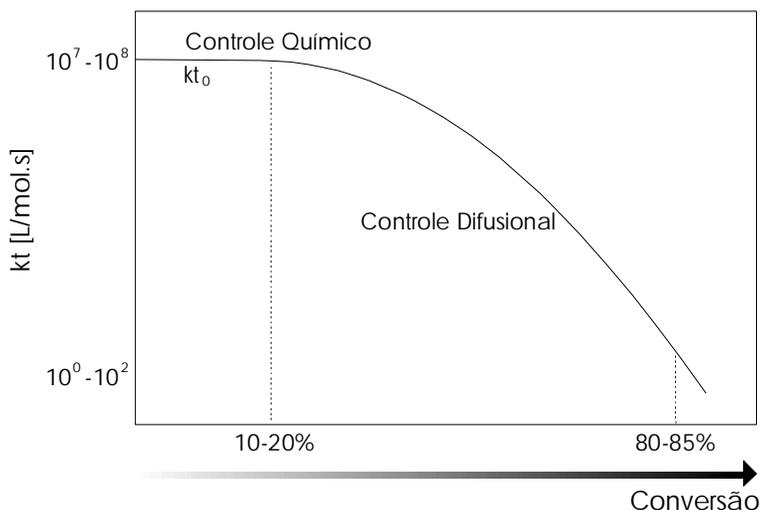


Figura 2.2. Comportamento típico da taxa de terminação em função da conversão.

Como visto anteriormente, a quantidade de radicais presentes no meio reacional e a taxa de propagação são dependentes da taxa de terminação:

$$[R\bullet] = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.18)$$

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.19)$$

Portanto se a taxa de terminação diminui, o número de radicais presentes no meio reacional irá aumentar consideravelmente (entre 100 a 10000 vezes). O maior número de radicais no meio irá aumentar o consumo de monômero e consequentemente a taxa de propagação irá aumentar (Figura 2.3). Este efeito é conhecido como *autoaceleração*. Estes e outros efeitos difusionais causados pelo aumento da conversão serão discutidos com mais detalhes no capítulo 8.

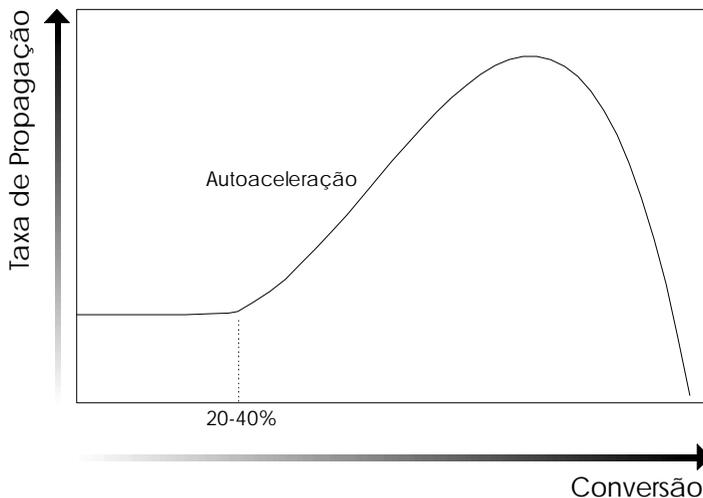


Figura 2.3. Comportamento típico da taxa de propagação em função da conversão.

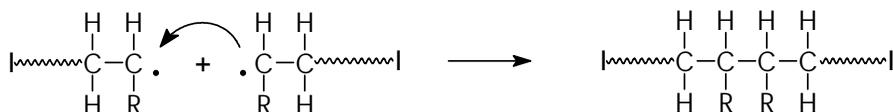
Em geral, pode-se dizer que uma polimerização é mais rápida do que a outra quando:

$$\left( \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \right)^I > \left( \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \right)^{II} \quad (2.20)$$

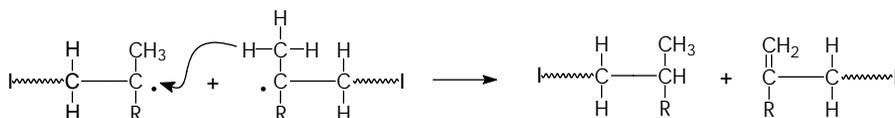
### ***Determinação do Tipo de Terminação***

Experimentalmente pode-se determinar se uma reação é terminada por combinação ou desproporcionamento através da análise dos grupos terminais do polímero.

Se a análise resultar em 1,8 a 2,0 grupos terminais iguais à estrutura do iniciador então a terminação ocorre por combinação. Isto ocorre pois o primeiro grupo terminal de um radical é o produto da decomposição do iniciador e quando os radicais se combinam estes serão os grupos terminais do polímero.



Caso a análise resultar em valores próximos a 1,0 então a terminação ocorre por desproporcionamento.



Finalmente, se a análise resultar em valores entre 1,3 a 1,8 então a terminação ocorre em parte por combinação e em parte por desproporcionamento.

## 2.5. Efeito da Temperatura

A temperatura influencia diretamente nas taxas de reação (iniciação, propagação e terminação), aumentando a taxa global de reação (Figura 2.4).

A temperatura também afeta o peso molecular do polímero, sendo que temperaturas altas produzem polímeros de baixo peso molecular (Figura 2.5).

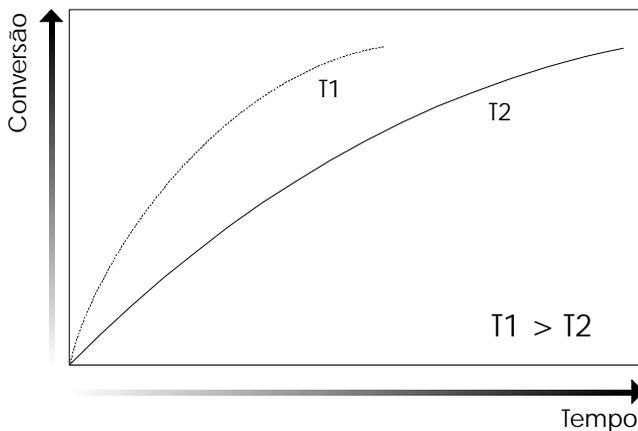


Figura 2.4. Efeito da temperatura na conversão.

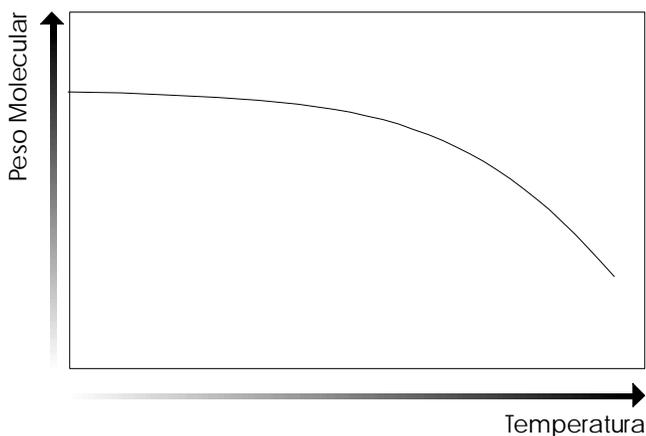


Figura 2.5. Efeito da temperatura no peso molecular.

## 2.6. Efeito de Impurezas e Inibidores

Os solventes e monômeros usados em reações de polimerização nem sempre estão livres de impurezas. Estas impurezas reagem com os radicais, diminuindo a taxa de reação. A diminuição da taxa de reação pode ser temporária, sendo sentida até que as impurezas sejam consumidas (*tempo de indução*) (Figura 2.6).

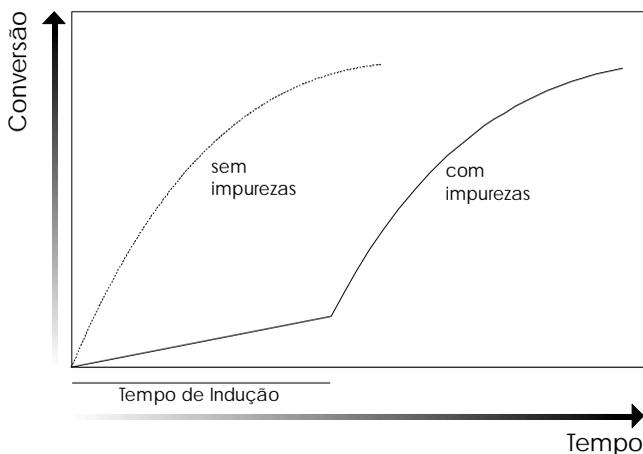


Figura 2.6. Efeito das impurezas na polimerização.

Em geral, o efeito das impurezas é mais sentido em polimerizações a baixas temperaturas ou quando concentrações baixas de iniciador são usadas.

A denominação *inibidores* é dada para as substâncias adicionadas ao meio reacional para diminuir a taxa de reação (Figura 2.7). Neste caso o inibidor também pode ser chamado de *retardador*.

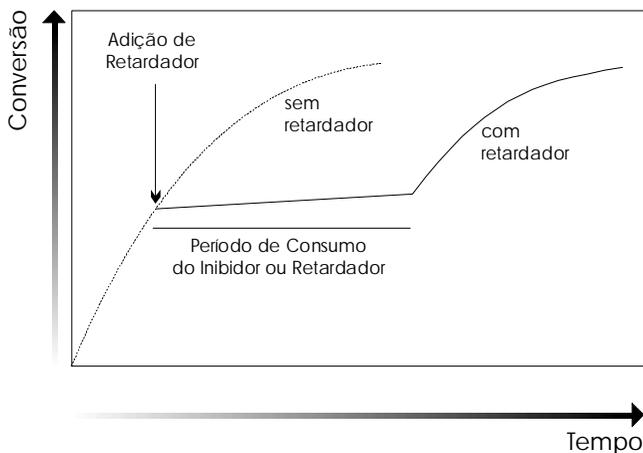


Figura 2.7. Efeito dos inibidores na polimerização.

Os inibidores podem ser adicionados ao monômero para evitar reações de polimerização durante o período de estocagem e transporte. Caso o monômero não seja purificado antes de ser utilizado na polimerização, o efeito do inibidor será igual ao das impurezas (Figura 2.6).

#### **Principais Impurezas e Inibidores**

---

Oxigênio	t-butyl catechol (TCB)
Hidroquinona (HDQ)	Phenyl hydrozyl (DPPH)

---

## PMMA – Poli Metilmetacrilato

### Propriedades Físicas - Polímero

Densidade	1276,9 – 0,30 T	[g/L]
Cp	1,675	[J/g.K]
Tg	387,0	[K]

### Propriedades Físicas - Monômero

Peso Molecular	100,12	[g/mol]
Densidade	1290,8 – 1,164 T	[g/L] , T = [K]
Cp	1,721	[J/g.K]
Tg	167,1	[K]

### Constantes Cinéticas

kp	$2,950 \cdot 10^7$ L.mol/min	Ea	18225 J/mol
kfm	$9,343 \cdot 10^4$ L.mol/min	Ea	31297 J/mol
kt	$5,880 \cdot 10^9$ L.mol/min	Ea	2935 J/mol
ktc/kt	$1,426 \cdot 10^{-3}$	Ea	- 13067 J/mol
$\Delta H$	- 577,5 J/g		

### Volume Livre

MMA	$0,025 + 0,001 (T - 167,1)$	[K]
Polímero	$0,025 + 0,00048 (T - 387,0)$	[K]

### Efeito Gel

Marten & Hamielec	A	1,11
	m	0,50
Início	K	$0,563 \exp(8900/T)$
	n	1,75
Volume Livre Crítico		$0,7408 \exp(-800/T)$

### Efeito Vítreo

Marten & Hamielec	B	1,0
-------------------	---	-----

## PS - Poliestireno

### Propriedades Físicas - Polímero

Densidade	$1249.16 - 0.605 T$	[g/L], T = [K]
Cp	1,675	[J/g.K]
Tg	378,0	[K]

### Propriedades Físicas – Estireno

Peso Molecular	104,12	[g/mol]
Densidade	$1174,61 - 0,918 T$	[g/L], T = [K]
Cp	1,800	[J/g.K]
Tg	184,8	[K]

### Constantes Cinéticas

kp	$1,302 \cdot 10^9$ L.mol/min	Ea	32486 J/mol
kfm	$6,579 \cdot 10^8$ L.mol/min	Ea	56215 J/mol
ktc	$4,920 \cdot 10^{11}$ L.mol/min	Ea	14534 J/mol
$\Delta H$	- 683,6 J/g		

### Volume Livre

Estireno	$0,025 + 0,001 (T - 184,8)$	[K]
Polímero	$0,025 + 0,00048 (T - 378)$	[K]

### Efeito Gel

Marten & Hamielec	A	0,348
	m	0,50
Início	K	$9,44 \exp(1929/T)$
	n	1,75
Volume Livre Crítico		$0,3111 \exp(-841/T)$

### Efeito Vítreo

Marten & Hamielec	B	1,0
-------------------	---	-----

## PE - Polietileno

### Propriedades Físicas - Polímero

---

Densidade	$\frac{1}{(9.61 \cdot 10^{-4} + 7.0 \cdot 10^{-7} \cdot T - 5.3 \cdot 10^{-8} \cdot P)}$	
Cp	2,169	[g/L], T = [K], P = [bar] [J/g.K]

### Propriedades Físicas – Etileno

---

Peso Molecular	28	[g/mol]
Densidade	$1995.85 - 601.2 \cdot \log\left(\frac{P}{1000}\right) + 593.3 \cdot \log\left(\frac{1}{T}\right) - 335.8 \cdot \log\left(\frac{P}{1000}\right) \cdot \log\left(\frac{1}{T}\right)$	
Cp	2,169	[g/L], T = [K], P = [bar] [J/g.K]

### Constantes Cinéticas

---

kp	$1,56 \cdot 10^8$ L.mol/s	Ea	44000 J/mol
kfp	$4,86 \cdot 10^8$ L.mol/s	Ea	58900 J/mol
kt	$8,33 \cdot 10^7$ L.mol/s	Ea	12600 J/mol
kβ	$1,62 \cdot 10^8$ L.mol/s	Ea	65900 J/mol
kb	$1,02 \cdot 10^9$ L.mol/s	Ea	54500 J/mol
kO <sub>2</sub>	$6,00 \cdot 10^9$ L.mol/s	Ea	116000 J/mol
Pressão	253,9 MPa		
kp	$4,80 \cdot 10^7$ L.mol/s	Ea	37000 J/mol
kfp	$1,70 \cdot 10^6$ L.mol/s	Ea	19500 J/mol
ktc	$9,70 \cdot 10^8$ L.mol/s	Ea	3000 J/mol
ktd	$9,70 \cdot 10^8$ L.mol/s	Ea	3000 J/mol
ΔH	- 764,0 J/g		
Pressão	170,0 MPa		



## 3. INICIADORES

### 3.1. Introdução

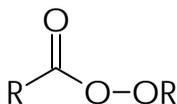
Vários tipos de iniciadores podem ser usados, dentre eles: peróxidos orgânicos, compostos azo, par redox e raios UV.

### 3.2. Peróxidos Orgânicos e Compostos Azo

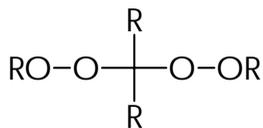
São a melhor fonte de radicais livres, existindo mais de 50 tipos de peróxidos orgânicos comerciais, com centenas de formulações e combinações diferentes entre eles. A seleção correta do iniciador pode aumentar a produtividade da polimerização.

A taxa de decomposição dos peróxidos orgânicos pode ser afetada pelo meio reacional (tipo de solvente, polaridade, decomposição induzida e concentração). Em geral a decomposição dos peróxidos é mais rápida em solvente polares ou polarizáveis, podendo ser acelerada pela presença de metais, aminas, ácidos fortes, bases fortes e agentes redutores. A comparação da taxa de decomposição entre dois peróxidos deve ser feita com base em dados obtidos em um mesmo tipo de solvente.

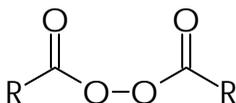
#### *Tipos*



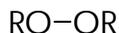
Perester



Perketal



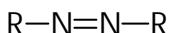
Diacil



Dialquil

## Azo

---



Constante de decomposição dos compostos azo não variam muito com o sistema de polimerização usado.

Azo simétricos são sólidos e tem solubilidade limitada.

Azo assimétricos são líquidos ou sólidos de baixa temperatura de fusão e são totalmente solúveis em compostos orgânicos.

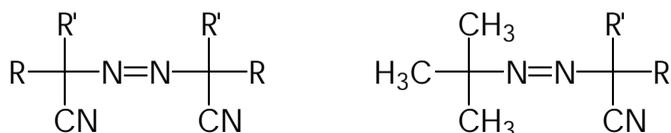
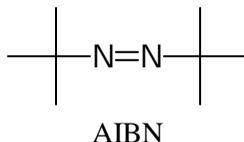


Figura 3.1. Estruturas de compostos azo simétrico (a) e assimétrico (b).

**AIBN**: iniciador mais usado em pesquisa devido a sua ótima estabilidade (não é afetado pelo meio reacional). Outros nomes: vazoz-64 e 2,2-azo-iso-butyronitrile



## Peróxidocarbonatos

---

Sofrem grande influencia do solvente, sendo que sua estabilidade decresce na ordem: tricloroeteno > hidrocarbonetos saturados > benzeno > metanol.

São muito usados para a produção de PVC.

## Hidroperóxidos

---

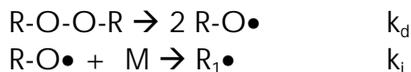
Sensíveis à decomposição induzida por radicais.

Tem uso limitado como iniciadores térmicos, devido a sua alta temperatura de meia vida para 10 horas (> 150°C).

São usados para polimerizações a baixas temperaturas induzidas por compostos metálicos

## Iniciação

O mecanismo de iniciação dos peróxidos é dividido em duas etapas. Na primeira etapa a molécula do iniciador se decompõe formando dois radicais. Na segunda etapa os radicais formados reagem com uma molécula de monômero formando um radical polimérico com comprimento de cadeia  $l$ .



no geral:



$f$	eficiência
$k_d$	constante de decomposição
$k_d'$	pseudo-constante de decomposição
$k_i$	constante de iniciação
$M$	monômero
$\text{R}_1\bullet$	radical com comprimento de cadeia 1

A taxa de iniciação é dada pela equação:

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] \quad (3.1)$$

$f$	eficiência
$k_i$	constante de iniciação
$R_i$	taxa de iniciação
$[I]$	concentração de iniciador

### Efeito Gaiola (Cage Effect)

A eficiência do iniciador pode variar com o tempo devido a problemas com hidrólise, presença de impurezas, recombinação dos radicais e abstração de hidrogênio de um radical.

Quando o iniciador se decompõe, ele fica preso em uma pequena gaiola formada pelo solvente ou pelo polímero. Se o radical não conseguir escapar da gaiola e não encontrar um monômero para iniciar a propagação, então o radical pode se recombinar com o outro radical formado pela decomposição do iniciador ou então

acabar sendo inibido se encontrar alguma impureza que estiver nas proximidades da gaiola.

Em função do efeito gaiola, utiliza-se o termo de eficiência na taxa de iniciação.

### *Constante de Decomposição*

A constante de decomposição ( $k_d$ ) aumenta com o aumento da polaridade do solvente e diminui com o aumento da pressão e da viscosidade do meio reacional. A energia de ativação da decomposição ( $E_d$ ) varia entre 80000 a 160000 J/mol.

**Tabela 3.1. Constantes de Decomposição e Temperatura de Meia Vida para 1 hora para alguns Iniciadores Comerciais.**

	Iniciador	k [s <sup>-1</sup> ]	Ed [J/mol]
AIBN	2,2-azo-iso-butylonitrile	$1,055 \cdot 10^{15}$	128534
BPO	dibenzoil peroxide	$3,816 \cdot 10^{12}$	114406
DCP	dicumyl peroxide	$7,467 \cdot 10^{15}$	153894
DEC	decanoyl peroxide	$1,474 \cdot 10^{15}$	128736
DTAP	di-tert-amyl peroxide	$1,995 \cdot 10^{16}$	159605
DTBP	di-tert-butyl peroxide	$4,200 \cdot 10^{15}$	153460
TBPP	tert-butyl perbenzoate	$6,130 \cdot 10^{13}$	132056
TBPO	tert-butyl peroxy octoate	$3,488 \cdot 10^{16}$	142699

### *Tempo de Meia Vida*

O tempo de meia vida do iniciador é o tempo que leva para que metade da massa do iniciador se decomponha na temperatura de operação.

#### **Fatores que Influenciam a Atividade ou Meia Vida do Iniciador**

Estabilidade do radical formado. Quanto mais estável for o radical, menos estável será o peróxido.

Fator estérico. Peróxidos altamente tensionados são menos estáveis, pois se decompõe para aliviar a tensão.

Efeito eletrônico. Funções doadoras de elétrons desestabilizam a ligação do peróxido.

Os dados de meia vida do iniciador são obtidos em um determinado solvente e em baixas concentrações (em geral 0,2 mol iniciador/litro de solvente).

### *Relação entre o Tempo de Meia Vida e a Constante de Decomposição*

É comum nos catálogos dos fabricantes haver a informação do tempo de meia vida do iniciador em função da temperatura. Esta informação pode ser suficiente para uma pré-seleção do iniciador, porém não poderá ser diretamente aplicada na modelagem do sistema de polimerização. Neste caso deve-se converter o tempo de meia vida em constante de decomposição do iniciador ( $k_d$ ).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d} \quad (3.2)$$

$$k_d = k \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{R \cdot T}\right) \quad (3.3)$$

$E_d$	energia de ativação
$k$	fator pré exponencial
$k_d$	constante de decomposição
$R$	constante dos gases
$T$	temperatura
$t_{1/2}$	tempo de meia vida

### *Seleção do Iniciador*

O iniciador que será usado em uma polimerização específica é selecionado de forma que a concentração de iniciador seja mais ou menos constante ao longo do tempo de polimerização de forma que a produção de radicais também se mantenha constante.

Uma escolha comum é selecionar um iniciador que tenha um tempo de meia vida igual à metade do tempo de reação.

Fatores como custo, solubilidade, segurança, eficiência, tipos de radicais produzidos, compatibilidade com o equipamento, necessidade de ativação, efeito no produto final e a necessidade de armazenamento também são importantes.

**Tabela 3.2. Tempo de Meia Vida por Aplicação [h]**

	0,0001	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
LDPE		■				
PP		■	■			
PS			■		■	
PVC					■	■
CrossLinks			■	■		
UPR			■	■	■	
Acrílico				■	■	
Revestimentos			■	■		■

### *Temperaturas Importantes*

#### *Temperatura de Meia Vida*

Alternativamente, a temperatura de meia vida pode ser utilizada como parâmetro de seleção do iniciador. A temperatura de meia vida é a temperatura na qual metade da massa do peróxido se decompõe em 1 hora ou 10 horas (dependendo da forma de medição).

**Tabela 3.3. Temperaturas de Meia Vida Típicas para 10 horas (°C).**

	50	75	100	125	150
diacil	■	■			
acetil alquilsulfonil	■				
dialquil	■				
peroxidicarbonatos		■	■		
tert-alquil peroxiesters		■	■	■	
di(tert-alquilperoxi)ketals			■	■	
di-tert-alquil				■	■
tert-alquil-hidroperoxido					■

**Tabela 3.4. Temperaturas de Meia Vida Típicas para 1 hora (°C)**

	50	75	100	125	150
perester	■	■	■	■	
perketal				■	■
diacil		■	■		
dialquil				■	■

### *SADT – Self Accelerating Decomposition Temperature*

---

Indica a temperatura a partir da qual a taxa de decomposição muda, se auto-acelerando.

### *Temperatura de Armazenamento*

---

Temperatura máxima na qual nenhuma perda de material ocorrerá em um período de 6 meses

## ***Iniciadores Usados em Aplicações Industriais***

### *LDPE*

---

Combinação de peróxidos orgânicos que cubram uma larga faixa de temperatura

Peroxiesters para temperaturas baixas e médias

Peróxidos dialquil para temperaturas altas

### *PVC*

---

Peroxidocarbonatos para polimerização em suspensão ( $t_{1/2} = 50^{\circ}\text{C}$ )

Combinação de peroxidocarbonatos e peroxiesters de baixa temperatura de meia vida podem ser usados

### *Acrílicos*

---

Quaisquer peróxidos orgânicos

### *Estireno*

---

Iniciadores com  $T_{1/2}$  (10 horas) de 70 a 120°C para polimerização de 80 a 160°C.

O tipo de iniciador é importante para otimizar o peso molecular e a distribuição do peso molecular e também para minimizar a quantidade de monômero residual e a coloração do poliestireno.

### *Poliesteres Insaturados*

---

Peroxiesteres e peroxiketais para altas temperaturas e aplicações de moldagem.

Regra geral diz que a  $T_{1/2}$  (10 horas) do iniciador deve ser 40°C menor do que a temperatura de moldagem do poliester.

### *Elastomeros e Poliolefinas com CrossLink*

---

Peróxidos dialquil e peroxiketonas.

A seleção é baseada na temperatura do processo, tempo de residência, eficiência de mistura, eficiência de crosslink e do tempo de cura.

### *Iniciadores para Extrusão Reativa*

---

Peróxidos dialquil para poder abstrair hidrogênio do polímero, formando radicais no esqueleto do polímero que serão necessários para as reações subsequentes.

### **Fabricantes**

Atofina, Akzo-Nobel, Witco, Wako Chemicals e outros.

## **3.3. Iniciação Redox**

Muitas reações de oxidação-redução (redox) produzem radicais livres que podem ser usados para iniciar as reações de polimerização.

A vantagem de usar iniciadores redox é poder produzir radicais a uma taxa razoável em temperaturas entre 0 e 50°C. Sendo ideais para polimerizações à temperatura ambiente ou baixas temperaturas.

### *Reação de Iniciação*

---

Sistema de iniciação:



X é um agente redutor forte capaz de quebrar a ligação A-B.

O composto A-B deve ter uma ligação fraca entre A e B, o que limita a escolha deste composto.

Os componentes do par redox são estáveis quando manuseados separadamente, podendo ser transportados e armazenados facilmente.

Os sistemas redox têm taxa de decomposição maior do que a taxa de decomposição térmica

BPO – iniciação térmica a 90°C →  $k_d = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

BPO + N,N-dietilanilina – inic.redox 60°C →  $k_d = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol.s}$

## Sistemas Redox

### Peróxido + Agente Redutor Metálico

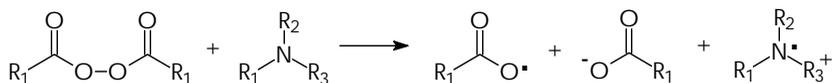
Sistema de iniciação:



Agentes Redutores:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{V}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$

### Peróxido + Agente Redutor Amina

Sistema de iniciação:

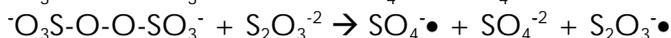
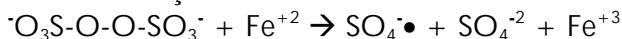


Taxa de Iniciação:

$$R_i = k_d \cdot [\text{Peróxido}] \cdot [\text{Amina}]$$

### Agente Redutor Inorgânico + Agente Oxidante Inorgânico

Sistema de iniciação:



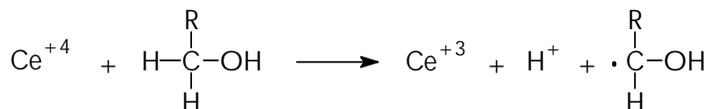
Agentes Redutores:  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$

Agentes Oxidantes: Persulfato

## Agente Redutor Orgânico + Agente Oxidante Inorgânico

---

Sistema de iniciação:



Pares Redox:

Álcool +  $\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{V}^{+5}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$

Aldeídos, Ketonas +  $\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{V}^{+5}$

Tiol +  $\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$

Ácido oxálico, malônico, cítrico +  $\text{Mn}^{+3}$ , permanganato

Neste tipo de sistema, pode haver terminação do polímero com um dos componentes do par redox



### 3.4. Iniciação por Radiação UV

Alguns monômeros se fotoiniciam quando expostos aos raios UV (Ultra Violeta) ou mesmo à luz visível. Outros monômeros necessitam da adição de um fotossensibilizador (*photosensitizer*) (composto que absorve luz UV se dissociando em radicais, ou transferindo energia para o monômero).

A iniciação fotoquímica é usada principalmente nas aplicações de revestimento e impressão e para sistemas vinílicos.

#### Vantagens

Não há contaminação do polímero com o iniciador.

A iniciação pode ser direcionada espacialmente ou confinada em uma determinada região.

A iniciação pode ser ligada e desligada ao se ligar ou desligar a luz incidente.

A iniciação pode ser controlada pela intensidade de luz utilizada e pela temperatura do meio.

---

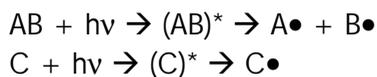
### *Fotoiniciação Direta*

O monômero pode absorver fótons de luz gerando uma molécula excitada que se decompõe formando radicais.



### *Fotosensitização (Photosensitization)*

Geralmente o fotosensitizador é um peróxido ou composto azo, sendo que a fotoiniciação com estes compostos pode ser feita a uma temperatura muito menor do que a temperatura que seria necessária para sua iniciação térmica.



### 3.5. EXERCÍCIOS

1.

Uma polimerização de estireno é conduzida a 60°C. A mistura reacional consiste de estireno (1,0 mol/L), benzeno e iniciador (0,01 mol/L BPO).

Após uma primeira análise verificou-se que o peso molecular médio numérico do poliestireno produzido é: 138000 g/mol. A taxa inicial de polimerização foi estimada em:  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mol/L.s, e a taxa de terminação por combinação em  $10^8$  mol/L.s

Estime a taxa de propagação do estireno a 60°C.

2.

Acrilamida é polimerização a 25°C, em um mistura que contém 100g/L de acrilamida em metanol. Isobutyryl peroxide é usado como iniciador para a polimerização, numa concentração de 0,10 mol/L.

A terminação da reação é por combinação e a relação  $k_p^2/k_t$  é de 22 L/mol.

Densidade da acrilamida	820 g/L
Peso Molecular da acrilamida	71,08 g/mol
Tempo de meia vida do Isobutyryl peroxide	9,0 h
Eficiência do iniciador	0,3

Estime a taxa inicial de polimerização.

Estime a quantidade de polímero produzido em 10 minutos de reação num reator contendo 1 L de solução.

## 4. MÉTODO DA DISTRIBUIÇÃO INSTANTÂNEA DE PESO MOLECULAR

### 4.1. Introdução

O método da distribuição instantânea permite acompanhar o desenvolvimento do peso molecular de um polímero a cada instante da polimerização e calcular o peso molecular e a distribuição de peso molecular final do polímero produzido.

O peso molecular médio numérico acumulado do polímero é dado pela equação:

$$\bar{M}_n = \frac{\textit{peso total de polímero}}{\textit{número total de moléculas de polímero}} \quad (4.1)$$

$$\bar{M}_n = \frac{MW \cdot (N^o - N)}{\sum P_r} \quad (4.2)$$

MW	peso molecular do monômero
N	número de mols final do monômero
N <sup>o</sup>	número de mols inicial do monômero
P <sub>r</sub>	polímero com comprimento de cadeia r

Por sua vez, o peso molecular médio numérico instantâneo do polímero é dado pela equação:

$$M_n = \frac{\textit{produção instantânea de polímero}}{\textit{número de moléculas de polímero}} \quad (4.3)$$

$$M_n = \frac{-MW \cdot dN}{d(\sum P_r)} \quad (4.4)$$

## 4.2. Balanços Populacionais

O desenvolvimento da distribuição instantânea de peso molecular depende do balanço populacional para o comprimento da cadeia dos radicais e do polímero formado.

Polímero é formado a partir das reações de terminação:



O balanço populacional para o polímero deve considerar estas reações observando que: polímero de comprimento de cadeia 1 é formado apenas por reação de desproporcionamento; as reações de combinação não devem ser computadas duas vezes e portanto um multiplicador (0,5) é inserido no somatório das reações de combinação.

$$r = 1$$

$$\frac{1}{V} \frac{dP_1}{dt} = k_{td} \cdot [R \bullet] \cdot [R_1 \bullet] \quad (4.5)$$

$$r > 2$$

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r}{dt} = k_{td} \cdot [R \bullet] \cdot [R_r \bullet] + 0.5 \cdot k_{tc} \cdot \sum_{s=1}^{r-1} [R_s \bullet] \cdot [R_{r-s} \bullet] \quad (4.6)$$

Total

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_{r=1}^{\infty} P_r = (k_{td} + 0.5 \cdot k_{tc}) \cdot [R \bullet]^2 \quad (4.7)$$

$k_{tc}$	constante de terminação por combinação
$k_{td}$	constante de terminação por desproporcionamento
$P_r$	polímero com comprimento de cadeia $r$
$R_r \bullet$	radical livre com comprimento de cadeia $r$
$V$	volume

Nas equações acima, o balanço para o polímero depende da concentração de radicais e, portanto deve-se fazer também o balanço populacional das cadeias de radicais.

$$r = 1$$

$$\frac{1}{V} \frac{dR_1 \bullet}{dt} = R_1 - \{k_p \cdot [M] + (k_{td} + k_{tc}) \cdot [R \bullet]\} \cdot [R_1 \bullet] \quad (4.8)$$

$$r > 2$$

$$\frac{1}{V} \frac{dR_r \bullet}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [R_{r-1} \bullet] - \{k_p \cdot [M] + (k_{td} + k_{tc}) \cdot [R \bullet]\} \cdot [R_r \bullet] \quad (4.9)$$

Aplicando a teoria do estado estacionário na equação (4.9) temos:

$$[R_r \bullet] = \frac{k_p [M] \cdot [R_{r-1} \bullet]}{k_p [M] + k_{td} [R \bullet] + k_{tc} [R \bullet]} = \frac{[R_{r-1} \bullet]}{\frac{k_p [M]}{k_p [M]} + \frac{k_{td} [R \bullet]}{k_p [M]} + \frac{k_{tc} [R \bullet]}{k_p [M]}} \quad (4.10)$$

Rearranjando:

$$[R_r \bullet] = \frac{1}{1 + \tau + \beta} \cdot [R_{r-1} \bullet] = \left( \frac{1}{1 + \tau + \beta} \right)^{r-1} \cdot [R_1 \bullet] \quad (4.11)$$

$$\tau = \frac{k_{td} \cdot [R \bullet]}{k_p \cdot [M]} \quad (4.12)$$

$$\beta = \frac{k_{tc} \cdot [R \bullet]}{k_p \cdot [M]} \quad (4.13)$$

Aplicando a teoria do estado estacionário na equação (4.8) temos:

$$[R_1 \bullet] = \left( \frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta} \right) \cdot [R \bullet] \quad (4.14)$$

Fazendo as substituições necessárias teremos a equação final para o balanço populacional de polímero:

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r}{dt} = R_p \cdot (\tau + \beta) \cdot \left[ \tau + \frac{\beta}{2} \cdot (\tau + \beta) \cdot (r - 1) \right] \cdot \left( \frac{1}{1 + \tau + \beta} \right)^r \quad (4.15)$$

### 4.3. Método da Distribuição Instantânea de Peso Molecular

A fração mássica de polímero com comprimento de cadeia  $r$  produzido instantaneamente, ou seja, num intervalo  $[t, t + dt]$  é dado por:

$$W(r, t) = \frac{\text{peso do polímero com compr. cadeia } r}{\text{peso total de polímero produzido em } dt} \quad (4.16)$$

$$W(r, t) = \frac{MW \cdot r \cdot dP_r}{MW \cdot V \cdot R_p \cdot dt} \quad (4.17)$$

Substituindo a equação 4.15 na equação 4.17:

$$W(r, t) = (\tau + \beta) \cdot \left[ \tau + \frac{\beta}{2} \cdot (\tau + \beta) \cdot (r - 1) \right] \cdot \frac{r}{(1 + \tau + \beta)^r} \quad (4.18)$$

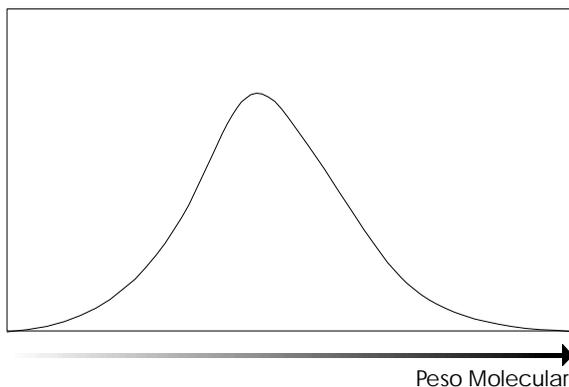


Figura 4.1. Distribuição de peso molecular.

### *Peso Molecular Numérico Instantâneo*

$$M_n = MW \cdot \left( \frac{\sum r \mathcal{W}(r, t)}{r} \right)^{-1} \quad (4.19)$$

$$M_n = MW \cdot \frac{1}{\tau + \frac{\beta}{2}} \quad (4.20)$$

### *Peso Molecular Ponderal Instantâneo*

$$M_w = MW \cdot \sum_r r \cdot \mathcal{W}(r, t) \quad (4.21)$$

$$M_w = MW \cdot \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} \quad (4.22)$$

Analisando as equações acima podemos perceber que o peso molecular é função da taxa de propagação e da quantidade de radicais disponíveis. Portanto se a temperatura de polimerização aumenta, a taxa de geração de radicais e a taxa de propagação aumentam e conseqüentemente o peso molecular diminui. Assim, um peso molecular específico pode ser obtido ajustando a temperatura de polimerização.

### *Polidispersidade*

A polidispersidade é uma medida do quanto à distribuição de peso molecular é larga.

$$Z = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.23)$$

Z	polidispersidade
---	------------------

### Influencia do Tipo de Terminação na Polidispersidade

Se a terminação ocorre somente por desproporcionamento

$$\beta=0 \rightarrow Z = 2$$

Se a terminação ocorre somente por combinação

$$\tau=0 \rightarrow Z = 1,5$$

## 4.4. Distribuição Cumulativa de Peso Molecular

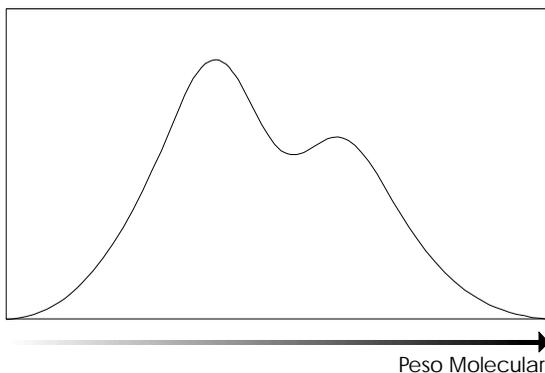
Devido à variação da concentração de monômero no transcorrer da reação, a taxa de polimerização varia. Conseqüentemente o peso molecular do produto final será um acúmulo dos pesos moleculares produzidos a cada instante da reação. A distribuição cumulativa é obtida integrando a distribuição instantânea:

$$\bar{W}(r, t) = \frac{\int_0^t MW \cdot W(r, t) \cdot V \cdot R_p dt}{\int_0^t MW \cdot V \cdot R_p dt} \quad (4.24)$$

### Forma de Impressão Comum para W(r,t)

$r \cdot W(r, t) \times \ln r$

$W(\ln r, t) \times \ln r$



Distribuição bimodal se deve à variação do peso molecular do polímero no decorrer da polimerização

Figura 4.2. Distribuição cumulativa de peso molecular.

A distribuição cumulativa de pesos moleculares pode ser definida também em função da conversão do monômero, substituindo  $dt$  por:

$$dt = \frac{N^0}{R_p \cdot V} dx \quad (4.25)$$

A distribuição cumulativa de peso molecular em função da composição é dada por:

$$\overline{W}(r, x) = \frac{1}{x} \int_0^x W(r, x) dx \quad (4.26)$$

Os pesos moleculares médio numérico e médio ponderal são obtidos pelas equações:

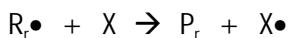
$$\overline{M}_n = \frac{x}{\int_0^x \frac{1}{M_n} dx} \quad (4.27)$$

$$\overline{M}_w = \frac{1}{x} \int_0^x M_w dx \quad (4.28)$$

## 4.5. Reações que Afetam o Peso Molecular

Reações de transferência de cadeia e reações que resultam na formação de ramificações longa e curta afetam o peso molecular do polímero.

A transferência de cadeia ocorre quando o radical abstrai um hidrogênio instável de uma molécula pequena presente no meio reacional. Esta reação de transferência termina com o crescimento da cadeia e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve seu hidrogênio abstraído. Este novo centro ativo pode propagar formando uma nova molécula de polímero.



*transferência de cadeia*



*reiniciação*

X	molécula pequena
$k_{fx}$	constante de transferência de cadeia para X
$k_p''$	constante de reiniciação

### *Tipos de Moléculas Pequenas*

Classificação depende do valor da constante de reiniciação  $k_p''$

Inibidor	$X\bullet$ é estável e $k_p'' \sim 0$
Retardador	$k_p'' \ll k_p$
Agente de Transferência	$k_p'' \gg k_p$ e $k_{fx} \gg k_p$

$k_p$	constante de propagação
$k_p''$	constante de reiniciação
$k_{fx}$	constante de transferência de cadeia para X

### *Agente de Transferência de Cadeia (CTA)*

O CTA não tem nenhum efeito na taxa de polimerização, mas tem o poder de diminuir o peso molecular.

A adição de CTA no meio reacional é usada para poder controlar o peso molecular do polímero.

#### **CTAs mais Usados**

tiols (mercaptanas)	tetracloroeto de carbono
disulfitos	tetrabrometo de carbono
hidrogênio	

### *Monômero como CTA*

Alguns monômeros agem como seus próprios agentes de transferência.

Ex: Acetato de vinila.

### *Efeito do CTA no Peso Molecular*

O CTA não tem efeito na concentração de radicais presente no sistema e, portanto a constante de transferência de cadeia pode ser adicionada junto à constante de desproporcionamento na equação da distribuição de peso molecular:

$$\tau = \frac{k_{td} \cdot [R\bullet]}{k_p \cdot [M]} + \frac{k_{fX} \cdot [X]}{k_p \cdot [M]} + \frac{k_{fM}}{k_p} \quad (4.29)$$

$k_{fM}$	constante de transferência de cadeia para o monômero
$k_{fX}$	constante de transferência de cadeia para a molécula $X$

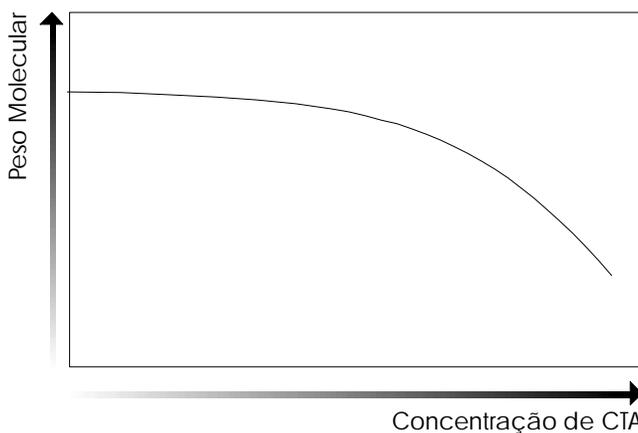


Figura 4.3. Efeito da concentração de CTA no peso molecular.

## 4.6. EXERCÍCIOS

### 1.

Uma polimerização de acetado de vinila é conduzida a 50°C. A mistura reacional contém acetado de vinila (1,0 mol/L), iniciador e clorofórmio que age como agente de transferência de cadeia (0,01 mol/L).

Após uma hora de reação, as concentrações de acetato de vinila e clorofórmio eram, respectivamente, 0,85 mol/L e 0,007 mol/L.

Estime a Razão entre a Constante de Transferência de Cadeia para o Clorofórmio e a Constante de Propagação

### 2.

Uma polimerização de estireno é conduzida a 60°C. A mistura reacional consiste de estireno (1,0 mol/L), benzeno e iniciador (0,01 mol/L BPO).

Após uma primeira análise verificou-se que o peso molecular médio numérico do poliestireno produzido é: 138000 g/mol. A taxa inicial de polimerização foi estimada em:  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mol/L.s e a taxa de terminação por combinação em  $10^8$  L/mol.s. (*igual ao item 1, Exercícios do Capítulo 3*).

Deseja-se produzir poliestireno com peso molecular de 85000 g/mol. Para produzir tal polímero pode-se adicionar t-butil mercaptana (agente de transferência de cadeia) para controlar e reduzir o peso molecular.

Peso molecular do estireno	104,12
g/mol	
k <sub>fx</sub> /k <sub>p</sub>	3,7

Estime a concentração de t-butil mercaptana que deve ser adicionada ao reator.

**3.**

Polimetilmetacrilato é produzido num reator contendo 100L de MMA (metilmetacrilato) e 0,102 mol de iniciador. A temperatura é de 60°C.

Constante de propagação	5,5 L/mol.s
Constante de terminação por desproporcionamento L/mol.s	25,5.10 <sup>6</sup>
Tempo de meia vida do iniciador	50 h
Eficiência do iniciador	0,3
Densidade do MMA	940 g/L
Peso Molecular do MMA g/mol	100,12

Estime o peso molecular do polímero produzido.

Estime a quantidade de polímero produzido em 5 horas de reação.



## 5. COPOLIMERIZAÇÃO

### 5.1. Introdução

A copolimerização permite sintetizar uma grande quantidade de polímeros e é muito usada para obter um melhor balanço de propriedades para aplicações industriais.

Um exemplo é a copolimerização de etileno com 1-buteno, que é feita para diminuir a densidade do polietileno.

#### *Estrutura dos Copolímeros*

##### *Randômica*

---

A cadeia é formada por uma distribuição randômica dos monômeros ao longo da cadeia.

A-B-A-A-B-A-B-B-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-A

##### *Alternada*

---

Os monômeros são adicionados de forma alternada ao longo da cadeia.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

##### *Bloco*

---

Possui longas sequências de um monômero seguido por longas cadeias do outro monômero.

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B

##### *Graft*

---

Copolímero ramificado em que a cadeia principal tem uma composição diferente das ramificações.

## 5.2. Modelagem

A modelagem dos sistemas de copolimerização é muito parecida com a modelagem dos sistemas de homopolimerização. A diferença consiste na presença de mais monômeros na mistura reacional e na reação cruzada entre os monômeros.

Na homopolimerização, o monômero reage com um radical que tem um monômero terminal igual ao monômero que está sendo inserido.

### Monômero Terminal

Unidade monomérica localizada na extremidade da cadeia do macroradical.



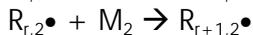
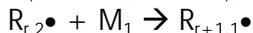
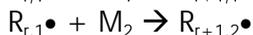
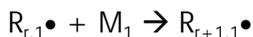
Na copolimerização, um monômero do tipo 1 pode reagir com um radical que tem um monômero terminal do tipo 1 ou pode reagir com um radical que tem um monômero terminal do tipo 2. As mesmas reações podem acontecer com o monômero do tipo 2.

### Reação Cruzada

Reação de um monômero com um radical que tem um monômero terminal diferente do que está sendo inserido.



Assim, para um sistema com dois monômeros, quatro reações de propagação podem ocorrer:



$M_i$	monômero do tipo $i$
$R_{r,j}$	radical com comprimento de cadeia $r$ e com um monômero terminal do tipo $j$

Conseqüentemente haverá quatro constantes de propagação e quatro taxas de propagação, uma para cada tipo de reação. Generalizando:

$$R_{ij} = k_{p_{ij}} \cdot [R_i \bullet] \cdot [M_j] \quad (5.1)$$

$$R_{11} = k_{p11} \cdot [R_1 \bullet] \cdot [M_1]$$

$$R_{12} = k_{p12} \cdot [R_1 \bullet] \cdot [M_2]$$

$$R_{21} = k_{p21} \cdot [R_2 \bullet] \cdot [M_1]$$

$$R_{22} = k_{p22} \cdot [R_2 \bullet] \cdot [M_2]$$

$k_{p_{ij}}$	constante de propagação de um monômero do tipo $j$ com um radical contendo um monômero terminal do tipo $i$
$R_{ij}$	taxa de polimerização
$[M_i]$	concentração de monômero do tipo $i$
$[R_j \bullet]$	concentração de radicais livres com monômero terminal $j$

O consumo de cada um dos monômeros será dado por:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = - \sum_{i=1}^{N_{Mon}} R_{ij} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dN_1}{dt} = -(R_{11} + R_{21})$$

$$\frac{1}{V} \frac{dN_2}{dt} = -(R_{22} + R_{12})$$

$N_j$	número de mols de monômero do tipo $j$
$N_{Mon}$	número de monômeros

Dois frações podem ser definidas para auxiliar no desenvolvimento matemático do sistema:

fração molar de monômeros do tipo  $i$  na mistura reacional (não reagidos):

$$f_i = \frac{[M_i]}{[M]} \quad (5.3)$$

$f_i$	fração molar de monômeros do tipo $i$ na mistura reacional
-------	--

fração molar de radicais livres com monômero terminal do tipo  $i$ :

$$\phi_i = \frac{[R_i \bullet]}{[R \bullet]} = \frac{\sum_{j \neq i} k p_{ji} \cdot f_j}{\sum_m \sum_{n \neq m} k p_{nm} \cdot f_m} \quad (5.4)$$

$\phi_i$	fração molar de radicais livres com monômero terminal do tipo $i$
----------	---

As concentrações totais de monômeros e radicais, por sua vez, são dadas por:

$$[M] = \sum_{i=1}^{N_{Mon}} [M_i] \quad (5.5)$$

$$[R \bullet] = \sum_{i=1}^{N_{Mon}} [R_i \bullet] \quad (5.6)$$

A equação do consumo de monômeros pode ser rearranjada para usar as frações de monômero terminal.

$$\frac{dN_i}{dt} = -\sum_j (k p_{ji} \cdot \phi_j) \cdot N_i \cdot [R \bullet] \quad (5.7)$$

Perceba também que a concentração de monômero é substituída pelo número de mols de monômero. Escrever as equações do balanço usando número de mols para os sistemas de polimerização é vantajoso pois o número de mols não é afetado pela contração de volume que ocorre durante a polimerização.

*Para sistemas binários*

---

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M]} \quad f_2 = 1 - f_1$$

$$\phi_1 = \frac{[R_1 \bullet]}{[R \bullet]} = \frac{k_{p21} \cdot f_1}{k_{p21} \cdot f_1 + k_{p12} \cdot f_2} \quad \phi_2 = 1 - \phi_1$$

$$[M] = [M_1] + [M_2] \quad [R \bullet] = [R_1 \bullet] + [R_2 \bullet]$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -(k_{p11} \cdot \phi_1 + k_{p21} \cdot \phi_2) \cdot N_1 \cdot [R \bullet]$$


---

Como mostrado no capítulo 2:

$$[R \bullet] = \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{0.5} \quad (5.8)$$

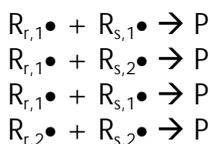
$k_t$	constante de terminação
$R_i$	taxa de iniciação

A taxa de iniciação depende das propriedades do iniciador e, portanto será igual nas reações de homo e copolimerização:

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (5.9)$$

$f$	eficiência
$[I]$	concentração de iniciador
$k_d$	constante de decomposição do iniciador

Assim, como ocorre na propagação, a terminação dos radicais pode ocorrer através de quatro reações diferentes, dependendo dos monômeros terminais que reagem entre si:



P	polímero
---	----------

A taxa de terminação é dada pelo somatório das taxas individuais de cada uma destas reações de terminação:

$$R_t = \sum_i \sum_j (kt_{ij} \cdot [R_i \bullet] \cdot [R_j \bullet]) \quad (5.10)$$

$$kt_{ij} = kt_{ji} \quad (5.11)$$

A taxa de terminação pode ser rearranjada para usar as frações de monômero terminal ou as frações de monômero no meio reacional:

$$R_t = kt \cdot [R \bullet]^2 \quad (5.12)$$

$$k_t = \sum_i \sum_j (kt_{ij} \cdot \phi_i \cdot \phi_j) \quad (5.13)$$

A taxa de reação depende da taxa de propagação, iniciação e terminação. A taxa de terminação, por sua vez, depende das frações molares de monômeros terminais do radical (Eq. 5.13), que por sua vez depende das frações molares de cada monômero no meio reacional (Eq. 5.3). Então, seguindo as equações pode-se perceber que a taxa de reação para copolimerização é função da composição de monômeros no meio reacional.

### Fatores que Afetam a Copolimerização

Temperatura

Tipo de iniciador

Composição de monômeros no meio reacional

### Para sistemas binários

$$R_t = kt_{11} \cdot [R_1]^2 + 2 \cdot kt_{12} \cdot [R_1] \cdot [R_2] + kt_{22} \cdot [R_2]^2$$

$$kt_{12} = kt_{21}$$

$$R_t = kt \cdot [R \bullet]^2$$

$$k_t = (kt_{11} \cdot \phi_1^2 + 2 \cdot kt_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + kt_{22} \cdot \phi_2^2)$$

$$k_t = \left( \frac{kt_{11} \cdot kp_{21}^2 \cdot f_1^2 + 2 \cdot kt_{12} \cdot kp_{12} \cdot kp_{21} \cdot f_1 \cdot f_2 + kt_{22} \cdot kp_{12}^2 \cdot f_2^2}{(kp_{21} \cdot f_1 + kp_{12} \cdot f_2)^2} \right)$$


---

### Conversão do Monômero

A conversão é dada pela diferença entre o número de moles no início da reação e o número de moles de monômero num tempo qualquer.

$$x = \frac{\sum_i N_i^o - \sum_i N_i}{\sum_i N_i^o} \quad (5.14)$$

Para sistemas binários

---

$$x = \frac{N_1^o + N_2^o - N_1 - N_2}{N_1^o + N_2^o}$$


---

Uma forma alternativa para cálculo da conversão é através da equação de Meyer-Lowry que correlaciona a fração de monômero com a conversão.

$$x = 1 - \left( \frac{f_1}{f_{10}} \right)^\alpha \cdot \left( \frac{1-f_1}{1-f_{10}} \right)^\beta \cdot \left( \frac{f_{10} - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma \quad (5.15)$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}$$

$$\beta = \frac{r_1}{1-r_1}$$

$$\delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

$$\gamma = \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1) \cdot (1-r_2)}$$

$f_i$	fração molar de monômeros do tipo $i$
$f_{i0}$	fração molar inicial de monômeros $i$

### Volume do Reator

$$\frac{dV}{dt} = - \sum_{i=1}^{N_{Mon}} R p_i \cdot MW_i \cdot \left( \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_P} \right) \quad (5.16)$$

$MW_i$	peso molecular do monômero do tipo $i$
$N_{Mon}$	número de monômeros
$R p_i$	taxa de reação do monômero do tipo $i$
$V_j$	volume do reator
$\rho_i$	densidade do monômero $i$
$\rho_P$	densidade do polímero

### Razão de Reatividade

A razão de reatividade quantifica o quanto a homopropagação é favorecida em relação a reação cruzada.

$$r_1 = \frac{k p_{11}}{k p_{12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{k p_{22}}{k p_{21}} \quad (5.17)$$

$r_{ij}$	razão de reatividade do monômero $i$
----------	--------------------------------------

$r_1 > 1$	o polímero prefere a inserção de monômero $1$ e a homopropagação deste monômero é favorecida
$r_1 \sim 0$	o monômero $1$ é quase incapaz de se homopropagar e a reação cruzada é favorecida

### Copolímeros Randômicos

$r_1 \cdot r_2 \sim 1$	Radicais reagem com a mesma facilidade com qualquer um dos monômeros.
estireno - butadieno ( $r_1 \cdot r_2 = 1,1$ )	
cloro de vinila - acetato de vinila ( $r_1 \cdot r_2 = 0,9$ )	

### Copolímeros Alternados

$$r_1 \sim r_2 \sim 0$$

Ocorre em sistemas com monômeros de polaridades opostas.

Neste caso, as constantes de reação cruzada são muito maiores do que as constantes de homopropagação.

ex: estireno – anidrido maleico

**Tabela 5.1. Razões de reatividade de alguns sistemas de polimerização.**

Sistema	$r_1$	$r_2$
Acetato de Vinila – Acetato de Butila	0,026	5,940
Acetato de Vinila – Citronellool	0,020	0,0002
Estireno – Acrilonitrila	0,360	0,078
Estireno – Acetato de Etila	0,717	0,128
Estireno – Metil Metacrilato	0,523	0,460
Metil Metacrilato – Acetato de Butila	1,789	0,297
Metil Metacrilato – Acetato de Vinila	24,030	0,026
Metil Metacrilato – Metacrilato	2,150	0,400
Propileno – 1-Hexeno	30,700	0,032
Propileno – 1-Octadeceno	93,300	0,010

### Composição Instantânea do Copolímero (ICC)

Conforme a cadeia do radical cresce, ela incorpora novas unidades monoméricas. A composição do copolímero é dada pela fração de cada tipo de monômero que foi incorporado na cadeia do polímero. A composição instantânea se refere a composição obtida num certo instante da reação.

$$F_i = \frac{dN_i}{\sum_{i=1}^{NMon} dN_i} = \frac{dRp_i}{\sum_{i=1}^{NMon} dRp_i} \quad (5.18)$$

$F_i$	fração molar de monômero $i$ na cadeia do polímero (instantâneo)
-------	--

Para sistemas binários

$$F_1 = \frac{dN_1}{dN_1 + dN_2} = \frac{Rp_1}{Rp_1 + Rp_2} \quad (5.19)$$

Rearranjando a equação acima, substituindo os  $k_p$ 's da taxa de polimerização ( $Rp_i$ ) pelas razões de reatividade, teremos a função da composição do copolímero em relação às razões de reatividade e à fração dos monômeros na mistura reacional:

$$F_1 = \frac{(r_1 - 1) \cdot f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2) \cdot f_1^2 + 2 \cdot (1 - r_2) \cdot f_1 + r_2} \quad (5.20)$$

A Figura 5.1 mostra como a fração de monômero no meio reacional varia com relação à reatividade dos monômeros.

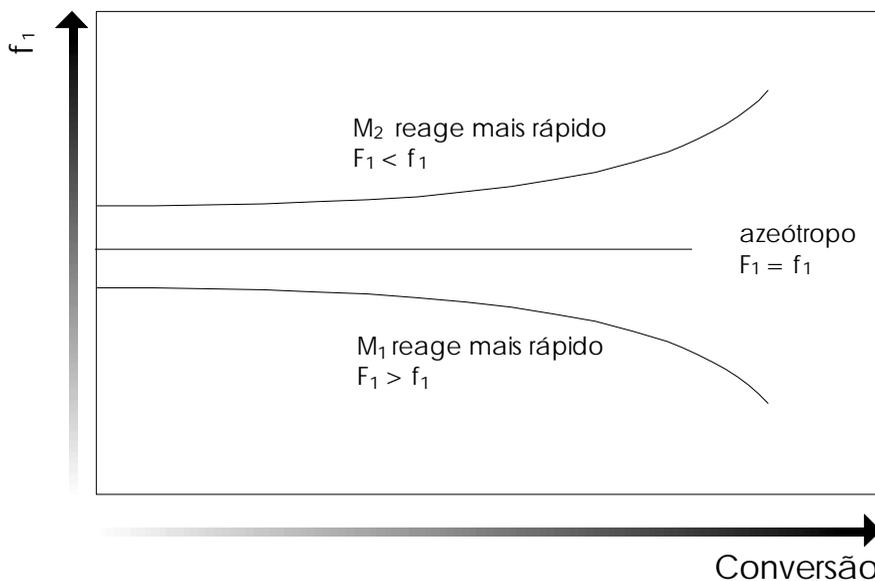


Figura 5.1. Fração de monômero no meio reacional em função da conversão.

Quanto maior a reatividade de um dos monômeros maior será a variação na fração de monômero no meio reacional. Como a composição do copolímero é dependente da fração de monômero, então a variação da fração de monômero fará com que a composição do copolímero varie ao longo da reação. A variação da composição do copolímero é conhecida como *desvio na composição* ou *composition drift*.

Um grande desvio na composição do copolímero pode causar problemas de compatibilidade entre as cadeias do polímero e as propriedades mecânicas e óticas podem perder em qualidade.

#### Tolerância no Desvio na Composição

3 a 15%	Aplicações gerais
2 a 3%	Aplicações que exigem qualidade ótica
até 15%	Aplicações para vulcanização

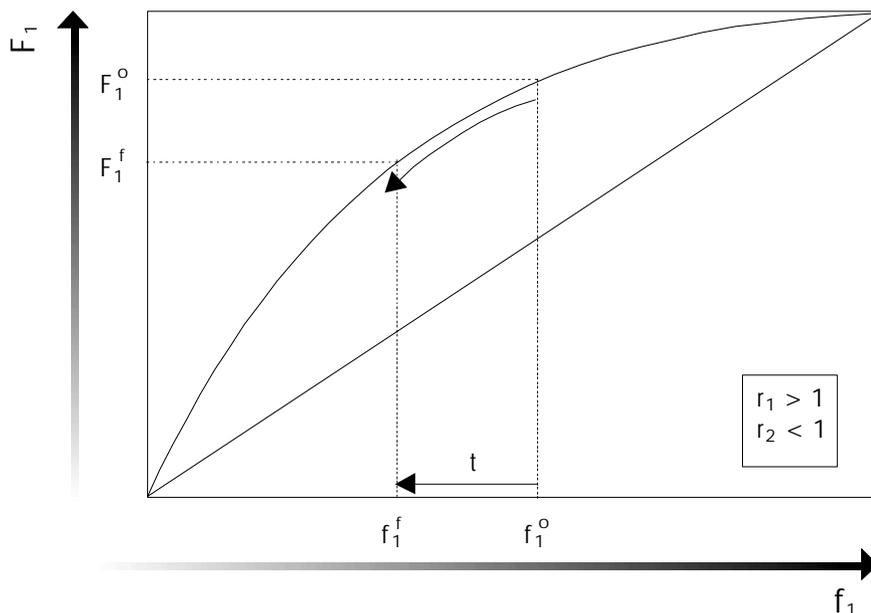


Figura 5.2. Composição instantânea do copolímero em função da fração de monômero no meio reacional.

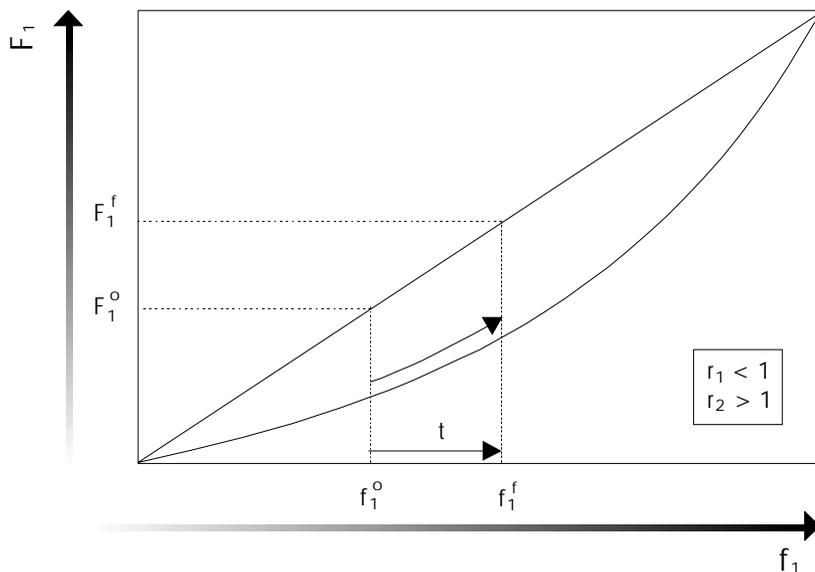


Figura 5.3. Composição instantânea do copolímero em função da fração de monômero no meio reacional.

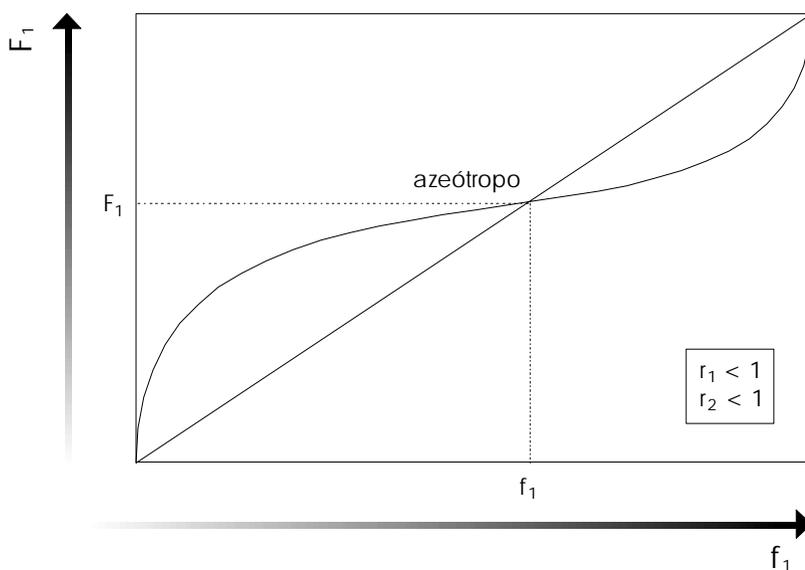


Figura 5.4. Composição instantânea do copolímero em função da fração de monômero no meio reacional.

Na figura 5.4, o monômero 1 é o monômero mais rápido quando  $f_1$  é menor do que o  $f_1$  do azeótropo. Analogamente, o monômero 2 é o monômero mais rápido quando  $f_1$  é maior do que o  $f_1$  do azeótropo. Esta configuração faz com que o azeótropo seja instável (Figura 4).

### Azeótropo Instável

Ocorre quando a modificação na fração de monômero no meio reacional ( $f_1$ ) faz com que o sistema se afaste do ponto de azeotropia.

O caso no qual  $r_1 > 1$  e  $r_2 > 1$  ainda não foi observado, porém seria uma configuração que apresentaria um azeótropo estável, ou seja, qualquer alteração na fração de monômero no meio reacional seria automaticamente corrigida pela própria polimerização levando o sistema novamente para o ponto de azeotropia.

### *Composição Cumulativa do Copolímero (CCC)*

Devido ao problema do desvio na composição do copolímero, a composição do produto final será um acúmulo das composições que foram produzidas durante a reação. A composição cumulativa é obtida integrando as composições instantâneas:

$$F_i = \frac{\int_{t_0}^{t_f} dN_i}{\int_{t_0}^{t_f} \sum_i dN_i} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} dRp_i}{\int_{t_0}^{t_f} \sum_i dRp_i} \quad (5.21)$$

Uma solução analítica para a CCC pode ser obtida pelo uso da equação de Meyer-Lowry que correlaciona a fração de monômero com a conversão.

$$\ln(1-x) = \int_{f_{10}}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (5.22)$$

### 5.3. Distribuição Instantânea do Copolímero

A distribuição instantânea do copolímero difere da distribuição para homopolímeros pela adição do termo de composição do copolímero na equação:

$$W(l, y) = \left[ \left( \frac{l}{\lambda^2} \right) \cdot \left( 1 - \rho + \frac{\rho \cdot l}{2 \cdot \lambda} \right) \cdot \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \right] - \left[ \frac{1}{(2\pi \cdot \sigma^2)^{0.5}} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) \right] \quad (5.23)$$

$$\lambda = \frac{1}{\tau + \beta} \qquad \rho = \beta \cdot (\tau + \beta) \qquad y = y_A - F_A$$

$$\beta = \frac{k_{tc} \cdot [R\bullet]}{k_p \cdot [M]} \qquad \tau = \frac{k_{td} \cdot [R\bullet]}{k_p \cdot [M]} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fx} \cdot X}{k_p \cdot [M]}$$

$$\sigma^2 = \frac{F_A \cdot (1 - F_A) \cdot K}{l}$$

$$K = [1 - 4F_A \cdot (1 - F_A) \cdot (1 - r_A \cdot r_B)]^{0.5}$$

l	comprimento da cadeia
y	desvio da composição

Para copolímeros de alto peso molecular, a variância pode ser desconsiderada sem que haja perda de informação. Neste caso a equação da distribuição se torna:

$$W(l) = (\tau + \beta) \cdot \left[ \tau + \frac{\beta}{2 \cdot (\tau + \beta) \cdot l} \right] \cdot l \cdot \exp\left[-\frac{(\tau + \beta)}{l}\right] \quad (5.24)$$

### 5.4. Distribuição do Comprimento da Sequência de Monômeros no Copolímero

A probabilidade de que uma série de exatamente  $n$  unidades do monômero  $l$  possa ser encontrada na cadeia do polímero é dada por:

$$N(M_1, n) = P_{11}^{n-1} \cdot (1 - P_{11}) = P_{12} \cdot P_{11}^{n-1} \quad (5.25)$$

$P_{ij}$  probabilidade de um monômero  $i$  se ligar um um polímero que tem um monômero terminal do tipo  $j$

$$P_{11} = \frac{k\rho_{11} \cdot [R_1 \bullet] \cdot M_1}{k\rho_{11} \cdot [R_1 \bullet] \cdot M_1 + k\rho_{12} \cdot [R_1 \bullet] \cdot M_2} \quad (5.26)$$

$$P_{11} = \frac{\left( \frac{r_1 \cdot M_1}{M_2} \right)}{\left( \frac{r_1 \cdot M_1}{M_2} + 1 \right)} \qquad P_{22} = \frac{\left( \frac{r_2 \cdot M_2}{M_1} \right)}{\left( \frac{r_2 \cdot M_2}{M_1} + 1 \right)}$$

$$P_{12} = \frac{1}{\left( \frac{r_1 \cdot M_1}{M_2} + 1 \right)} \qquad P_{22} = \frac{1}{\left( \frac{r_2 \cdot M_2}{M_1} + 1 \right)}$$

Alternativamente:

$$N(M_i, n) = \frac{\alpha_i^{n-1}}{(1 + \alpha_i)^n} \quad (5.27)$$

$$\alpha_i = \frac{r_i \cdot f_i}{1 - f_i} \quad (5.28)$$

### **Comprimento Médio das Sequências**

$$\bar{N}(M_i) = 1 + \alpha_i \quad (5.29)$$

### Comprimento Acumulado Médio das Sequências

$$\bar{N}(M_i, n) = \frac{\int_b^{x_i} \frac{N(M_i, n)}{\bar{N}(M_i)} dx}{\int_b^{x_i} \frac{dx_i}{\bar{N}(M_i)}} \quad (5.30)$$

## 5.5. Controle da Composição do Copolímero

Se as razões de reatividade dos dois monômeros forem muito diferentes, haverá um consumo maior de um dos monômeros e conseqüentemente isto irá afetar a composição do copolímero. A extensão do desvio depende das razões de reatividade dos monômeros. Quanto maior for a razão  $r_1/r_2$  maior será o desvio.

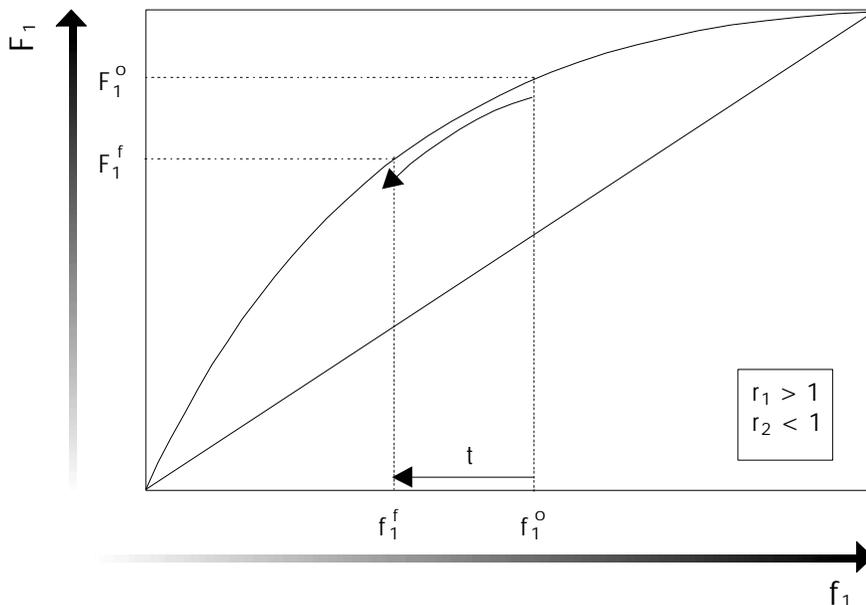


Figura 5.5. Composição instantânea do copolímero em função da fração de monômero no meio reacional.

O desvio pode ser evitado através de políticas de alimentação dos monômeros em reatores semi batelada.

#### *Política 1*

---

O reator é alimentado inicialmente com a totalidade do monômero lento (2) e uma quantidade suficiente do monômero rápido (1) capaz de dar a composição ( $F_1$ ) desejada para o copolímero.

No decorrer da reação, o monômero rápido é adicionado ao reator de forma a manter a relação  $N_1/N_2$  e manter  $F_1$  constante.

#### *Política 2*

---

O reator é alimentado inicialmente com uma concentração de monômero lento (2) e de monômero rápido (1) capaz de dar a composição ( $F_1$ ) desejada para o copolímero.

No decorrer da reação, os monômeros são adicionados ao reator de forma a manter as concentrações dos monômeros constantes e manter  $F_1$  constante.

Na Política 1, as concentrações são decrescentes com o tempo e produzindo menos ramificações e *crosslinks* do que a Política 2.

## 5.6. Modelos Cinéticos Alternativos

Toda a modelagem cinética apresentada neste capítulo segue o *modelo terminal*, no qual a cinética da polimerização depende somente da unidade monomérica ao qual o centro ativo da cadeia (radical) está localizado. Estatisticamente esta hipótese é válida para cadeias grandes em que o consumo de reagentes ocorre principalmente pela reação de propagação.

Desvios do modelo terminal podem ocorrer em alguns solventes de hidrocarbonetos com iniciadores baseados em lítio e sódio, onde a concentração de centros ativos disponíveis não corresponde à concentração de radicais em crescimento. Devido a um fenômeno de autoassociação, apenas uma parte dos radicais está disponível.

### *Penultimate Model*

O modelo do penúltimo monômero é análogo ao modelo terminal, só que as constantes cinéticas levam em consideração não apenas o último monômero ligado à cadeia de polímero, mas também o penúltimo monômero ligado na cadeia do polímero em crescimento.

O uso do *penultimate model* pode gerar melhores previsões da microestrutura do copolímero. Porém a obtenção das constantes cinéticas pode ser difícil, devido à grande quantidade de constantes que devem ser estimadas.

No modelo terminal, para um sistema binário, quatro reações e constantes de propagação existem. Para o *penultimate model*, existem oito reações e constantes de propagação:



$M_i$	monômero do tipo $i$
$R_{r,jk}$	radical com comprimento de cadeia $r$ com penúltimo monômero do tipo $k$ e monômero terminal do tipo $j$

Analogamente, existirá uma maior quantidade de reações de terminação.

## 5.7. EXERCÍCIOS

1.

Deseja-se produzir o copolímero metilmetacrilato – 5-etil-2-vinilpiridina. Em um reator são colocados 5 mol/L de metilmetacrilato e 1 mol/L de 5-etil-2-vinilpiridina.

$r_{MMA}$	0,40
$r_{EVP}$	0,69

Estime a composição do comonômero produzido.

Estime qual a razão de monômeros que deve ser alimentada no reator para produzir um copolímero de composição igual a composição de alimentação.

2.

Deseja-se produzir 10000 ton/ano do copolímero estireno – acrilonitrila contendo 28% de acrilonitrila (molar), via polimerização em um reator contínuo. A operação deve correr por 360 dias/ano, 24 horas/dia.

1 – Estireno, 2 – Acrilonitrila	
$r_1$	0,41
$r_2$	0,04
$k_{p11}$	176 L/mol.s
$k_{p22}$	2500
L/mol.s	
$k_t$	$5 \cdot 10^5$
L/mol.s	
$f \cdot k_i \cdot I$	$1 \cdot 10^{-7}$
L/mol.s	
$MW_1$	140 g/mol
$MW_2$	53 g/mol
densidade <sub>1</sub>	903 g/L
densidade <sub>2</sub>	811 g/L

Determinar o volume do reator, fluxo de reagentes e tempo de residência no reator.



## 6. CADEIAS RAMIFICADAS

### 6.1. Introdução

A ramificação da cadeia ocorre quando um radical livre reage com um polímero já terminado ou quando dois radicais internos reagem entre si.

A reação de um radical livre com um polímero ocorre ou com uma ligação dupla da cadeia do polímero, ou pela abstração de um hidrogênio menos estável presente na cadeia do polímero. Muitas vezes a reação ocorre com polímeros que tem uma ligação dupla (terminal ou interna), pois estas são menos estáveis do que as ligações simples e, portanto há uma maior facilidade de um radical reagir com um polímero que tem uma ligação dupla quebrando esta ligação.

Uma ramificação é considerada longa se ela tem comprimento suficiente para afetar as propriedades reológicas do polímero. Em geral este comprimento é de 180 carbonos.

### 6.2. Reações que Formam Polímeros com Ligações Duplas

#### *Reações de Transferência de Cadeia*

---

Quando uma molécula pequena (monômero, CTA, solvente) reage com um radical livre, haverá a formação de uma molécula de polímero e um radical monomérico que contém uma ligação dupla terminal. Este radical monomérico irá se propagar e ao ser terminado irá gerar uma molécula de polímero com uma ligação dupla terminal (Figura 6.1).

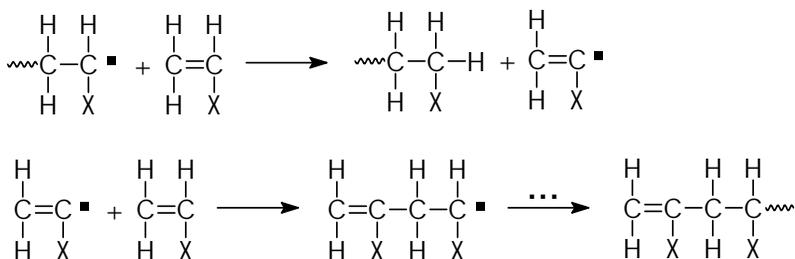


Figura 6.1. Reação de transferência de cadeia.

### Reações de Terminação por Desproporcionamento

Quando dois radicais terminam por desproporcionamento, haverá a formação de um polímero com uma ligação dupla terminal e um polímero sem ligação dupla terminal (Figura 6.2).

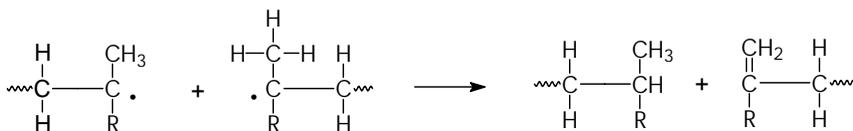


Figura 6.2. Reação de terminação por desproporcionamento.

### Reações de Dienos ou Monômeros Difuncionais

Quando um dieno ou um monômero difuncional propaga ele irá formar várias ligações duplas ao longo da cadeia do polímero (Figura 6.3).

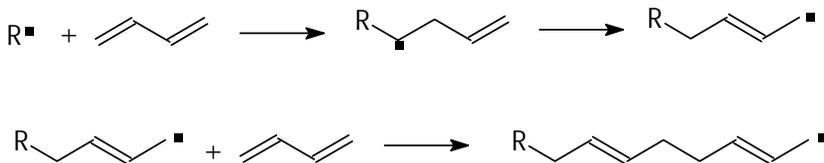


Figura 6.3. Reação de dienos.

### 6.3. Reações que Produzem Ramificações

As reações que produzem ramificações, em geral, ocorrem no final da polimerização quando a concentração de monômero diminui e a concentração de polímero aumenta e conseqüentemente as ligações duplas dos polímeros começam a competir pelos radicais livres no meio reacional. As reações que formam ramificações são favorecidas por altas temperaturas e altas concentrações de polímero.

#### *Transferência de Cadeia para o Polímero*

O radical livre pode abstrair uma molécula de hidrogênio de um polímero produzindo uma nova molécula de polímero e um novo radical livre que tem um centro ativo interno localizado no ponto onde o átomo de hidrogênio foi abstraído. A propagação deste radical irá gerar uma ramificação longa trifuncional (Figura 6.4).

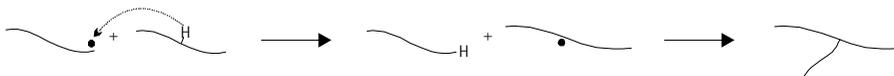


Figura 6.4. Reação de transferência de cadeia para o polímero.

#### *Reação com uma Ligação Dupla Terminal do Polímero*

O radical livre pode reagir com uma ligação dupla terminal de um polímero produzindo um novo radical livre que tem um centro ativo interno localizado no ponto onde havia a ligação dupla. A propagação do radical irá gerar uma ramificação longa trifuncional (Figura 6.5).



Figura 6.5. Reação com uma ligação dupla terminal do polímero.

A taxa de reação com ligações duplas terminais é, em geral, maior em conversões baixas e moderadas e diminui quanto a conversão aumenta. Isto ocorre porque em altas conversões as cadeias de polímeros ficam mais enroladas e o encontro entre o radical e a ligação dupla terminal fica mais difícil.

### Reação com uma Ligação Dupla Interna do Polímero

O radical livre pode reagir com uma ligação dupla interna de um polímero produzindo um radical livre com um centro ativo localizado no ponto onde havia a ligação dupla interna. A propagação deste radical irá gerar uma ramificação longa tetrafuncional (Figura 6.6). Este tipo de reação ocorre com polímeros produzidos com monômeros difuncionais ou dienos.



Figura 6.6. Reação com uma ligação dupla interna do polímero.

### Reação entre dois Radicais Internos

Dois radical livres com centros ativos internos podem terminar por combinação para formar um polímero com um *crosslink* tetrafuncional (Figura 6.7).



Figura 6.7. Reação entre dois radicais livres com centros ativos internos.

### Formação de Redes

Dois radical livres trifuncionais podem reagir entre si para formar um polímero na forma de rede. Se este polímero contiver ligações duplas internas ou terminais, ele poderá continuar reagindo aumentando o número de ramos (Figura 6.8).



Figura 6.8. Reação entre dois radicais livres com centros ativos internos.

A formação de rede aumenta significativamente o peso molecular do polímero, aumentando consequentemente a viscosidade da mistura.

### *Backbiting*

Um radical livre pode de se enrolar e abstrair um hidrogênio de seu próprio esqueleto, transferindo o centro ativo para uma posição mais interna da cadeia. Esta reação interna é responsável pela formação de ramificações curtas (Figura 6.9).



Figura 6.9. Reação de *backbiting*.

SCB	ramificação curta (short chain branching)
-----	---

### *Efeito das Reações no Peso Molecular*

As reações de transferência de cadeia para o polímero, reação com ligação dupla terminal e reação com ligação dupla interna não afetam o número de radicais livres presentes na mistura reacional, porém aumentam o peso molecular do polímero e a dispersão da distribuição de pesos moleculares (Figura 6.10).

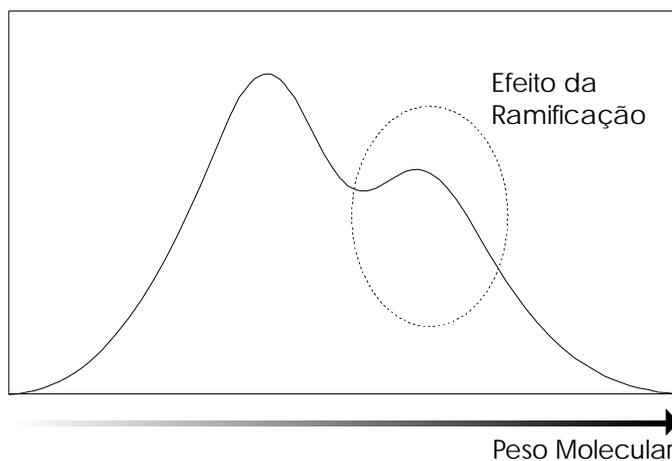


Figura 6.10. Efeito da transferência de cadeia para o polímero na distribuição de pesos moleculares.

## Número de Ramificações

Existem duas formas de representar o número de ramificações:

Número de Ramificações por Molécula

$$\bar{B}_N = \frac{R_{LCB}}{Rp} \cdot \bar{r}_N \quad (6.1)$$

$B_N$	número de ramificações por molécula
$r_N$	média numérica do comprimento de cadeia
$R_{LCB}$	taxa de formação de ramificações longas
$Rp$	taxa de propagação

Número de Ramificações por 1000 Carbonos

$$\bar{\lambda} = 500 \cdot \frac{R_{LCB}}{Rp} \quad (6.2)$$

$\lambda$	número de ramificações por 1000 carbonos
-----------	--

A segunda forma é sugerida para quando se deseja comparar os resultados de simulação com resultados obtidos experimentalmente via  $C^{13}$  NMR  $C^{13}$  (Ressonância Magnética Nuclear).

## 7. MÉTODO DOS MOMENTOS

### 7.1. Introdução

O método dos momentos é uma técnica estatística que permite o cálculo dos pesos moleculares dos polímeros. Este método é indicado para polímeros ramificados, pois o método da distribuição instantânea de pesos moleculares não funciona corretamente para polímeros ramificados.

O momento é definido como:

$$M_i = \sum r^i \cdot N_r \quad (7.1)$$

i	ordem
$M_i$	momento de ordem $i$
$N_r$	variável composta da repetição de $r$ unidades
$r$	número de repetições da unidade

Para reações de polimerização, os momentos devem ser calculados para as cadeias de polímeros e de radicais livres, sendo que as unidades de repetição  $r$  são os monômeros adicionados na cadeia do polímero ou do radical livre.

#### Denominações Comuns

Polímero Vivo

se refere ao radical livre que está propagando

Polímero Morto

se refere ao polímero terminado que não se propaga mais

Momento do Polímero Morto

$$Q_i = \sum r^i \cdot [P_r] \quad (7.2)$$

$$\frac{dQ_i}{dt} = \sum r^i \cdot \frac{d[P_r]}{dt} \quad (7.3)$$

$Q_i$	momento de ordem $i$ do polímero morto
$P_r$	polímero morto com comprimento de cadeia $r$

Momento do Polímero Vivo

$$Y_i = \sum r^i \cdot [R_r] \quad (7.4)$$

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum r^i \cdot \frac{d[R_r]}{dt} \quad (7.5)$$

$Y_i$	momento de ordem $i$ do polímero vivo
$R_r$	radical livre com comprimento de cadeia $r$

Somente os momentos zero e um tem significado físico, os demais momentos são apenas estatísticos.

#### Significado Físico dos Momentos

$Y_0$	número total de radicais livres
$Y_1$	número total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de radicais livres
$Q_0$	número total de moléculas de polímero
$Q_1$	número total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de polímero

As equações dos momentos fornecem os pesos moleculares instantâneos e acumulados do polímero. Não é possível, no entanto, obter a distribuição completa dos pesos moleculares (curva da distribuição de pesos moleculares), apenas os valores médios ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ). Se a cadeia do polímero for linear, o resultado do método dos momentos será igual ao resultado do método da distribuição instantânea.

## 7.2. Pesos Moleculares

### *Pesos Moleculares Médios*

O peso molecular médio numérico é definido por:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{total de monômeros adicionados a todas as cadeias}}{\text{número total de cadeias}} \quad (7.6)$$

Portanto é possível obter o  $M_n$  através da equação:

$$\bar{M}_n = MW \cdot \frac{Q_1}{Q_0} \quad (7.7)$$

MW    peso molecular do monômero
----------------------------------

De forma análoga, os pesos moleculares médio ponderal ( $M_w$ ) e médio z ( $M_z$ ) podem ser obtidos pelas equações:

$$\bar{M}_w = MW \cdot \frac{Q_2}{Q_1} \quad \bar{M}_z = MW \cdot \frac{Q_3}{Q_2} \quad (7.8 \text{ e } 7.9)$$

### *Pesos Moleculares Instantâneos*

---

$$M_n = MW \cdot \frac{dQ_1}{dQ_0} \quad (7.10)$$

$$M_w = MW \cdot \frac{dQ_2}{dQ_1} \quad M_z = MW \cdot \frac{dQ_3}{dQ_2} \quad (7.11 \text{ e } 7.12)$$

Sendo que:

$$\frac{dQ_1}{dQ_0} = \left( \frac{dQ_1}{dt} \right) \cdot \left( \frac{dQ_0}{dt} \right)^{-1} \quad (7.13)$$

### *Definição Alternativa*

---

Em alguns livros, artigos e modelagens, é possível encontrar o peso molecular definido por:

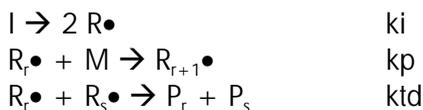
$$\bar{M}_n = MW \cdot \frac{Q_1 + Y_1}{Q_0 + Y_0} \quad (7.14)$$

Esta forma leva em conta tanto o polímero morto quanto os radicais livres no cálculo dos pesos moleculares. Embora seja a forma mais correta, numericamente ela é igual as equações anteriores, pois  $Q_i \gg Y_i$ .

### 7.3. Modelagem dos Momentos Contribuição de Grupos Cinéticos

A modelagem dos momentos é baseada no balanço populacional para as espécies  $[R_r]$  e  $[P_r]$ , onde  $[R_r]$  é a concentração de radicais livres (polímero vivo) e  $[P_r]$  é a concentração de polímero (polímero morto).

Como exemplo podemos usar uma polimerização que contém as etapas de iniciação, propagação e terminação por desproporcionamento.



Fazendo o balanço populacional para a espécie  $P_r$  temos:

$$\frac{d[P_r]}{dt} = k_{td} \cdot [R_r\bullet] \cdot [R\bullet] \quad (7.15)$$

$$[R\bullet] = \sum_r [R_r\bullet]$$

O momento de ordem zero do polímero morto é obtido fazendo:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_0}{dt} &= \sum_r r^0 \frac{d[P_r]}{dt} = \sum_r \frac{d[P_r]}{dt} \\ &= \sum (k_{td} \cdot [R_r\bullet] \cdot [R\bullet]) = k_{td} \cdot [R\bullet] \cdot \sum [R_r\bullet] \\ &= k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_0 \end{aligned} \quad (7.16)$$

$$Y_0 = [R\bullet] = \sum_r [R_r\bullet]$$

O momento de ordem um do polímero morto é obtido fazendo:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} &= \sum_r r^1 \frac{d[P_r]}{dt} = \sum_r r \frac{d[P_r]}{dt} \\ &= \sum (r \cdot k_{td} \cdot [R_r\bullet] \cdot [R\bullet]) = k_{td} \cdot [R\bullet] \cdot \sum (r \cdot [R_r\bullet]) \end{aligned} \quad (7.17)$$

$$= ktd \cdot Y_0 \cdot Y_1$$

$$Y_1 = \sum_r r \cdot [R_r \bullet]$$

Fazendo o balanço populacional para a espécie  $R_r$  temos:

$$\frac{d[R_1 \bullet]}{dt} = ki \cdot I - kp \cdot M \cdot [R_1 \bullet] - ktd \cdot [R_1 \bullet] \cdot [R \bullet] \quad (7.18)$$

$$\frac{d[R_r \bullet]}{dt} = kp \cdot M \cdot [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot [R_r \bullet] - ktd \cdot [R_r \bullet] \cdot [R \bullet] \quad (7.19)$$

O momento de ordem zero do polímero vivo é obtido fazendo:

$$\frac{dY_0}{dt} = \sum r^0 \frac{d[R_r \bullet]}{dt} = \sum \frac{d[R_r \bullet]}{dt} \quad (7.20)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{d[R_1 \bullet]}{dt} + \sum_{r=2}^{\infty} \frac{d[R_r \bullet]}{dt} \\ &= 2 \cdot ki \cdot I - kp \cdot M \cdot [R_1 \bullet] - ktd \cdot [R_1 \bullet] \cdot [R \bullet] + \sum_2 (kp \cdot M \cdot [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot [R_r \bullet] - ktd \cdot [R_r \bullet] \cdot [R \bullet]) \\ &= 2 \cdot ki \cdot I - kp \cdot M \cdot [R_1 \bullet] - ktd \cdot [R_1 \bullet] \cdot [R \bullet] + kp \cdot M \cdot \sum_2 [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_2 [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_2 [R_r \bullet] \\ &= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot \sum_2 [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_1 [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 [R_r \bullet] \\ &= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot \sum_1 [R_r \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_1 [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 [R_r \bullet] \\ &= 2 \cdot ki \cdot I - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 [R_r \bullet] \\ &= 2 \cdot ki \cdot I - ktd \cdot Y_0 \cdot Y_0 \end{aligned}$$

O momento de ordem um do polímero vivo é obtido fazendo:

$$\frac{dY_1}{dt} = \sum r^1 \frac{d[R_r \bullet]}{dt} = \sum r \frac{d[R_r \bullet]}{dt} \quad (7.21)$$

$$= 1 \cdot \frac{d[R_1 \bullet]}{dt} + \sum_{r=2}^{\infty} r \frac{d[R_r \bullet]}{dt}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \cdot ki \cdot I - kp \cdot M \cdot [R_1 \bullet] - ktd \cdot [R_1 \bullet] \cdot [R \bullet] + \sum_2 r \cdot (kp \cdot M \cdot [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot [R_r \bullet] - ktd \cdot [R_r \bullet] \cdot [R \bullet]) \\
&= 2 \cdot ki \cdot I - kp \cdot M \cdot [R_1 \bullet] - ktd \cdot [R_1 \bullet] \cdot [R \bullet] + kp \cdot M \cdot \sum_2 r [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_2 r [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_2 r [R_r \bullet] \\
&= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot \sum_2 r [R_{r-1} \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] \\
&= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot \sum_1 (r+1) \cdot [R_r \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] \\
&= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot \sum_1 r \cdot [R_r \bullet] + kp \cdot M \cdot \sum_1 [R_r \bullet] - kp \cdot M \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] \\
&= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot \sum_1 [R_r \bullet] - ktd \cdot [R \bullet] \cdot \sum_1 r [R_r \bullet] \\
&= 2 \cdot ki \cdot I + kp \cdot M \cdot Y_0 - ktd \cdot Y_0 \cdot Y_1
\end{aligned}$$

Dependendo nas reações que podem ocorrer durante a polimerização, a modelagem dos momentos pode ser mais complicada. Porém os momentos funcionam como uma função aditiva, onde um momento pode ser obtido pela soma das contribuições individuais de cada tipo de reação no momento.

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum \left[ \frac{dY_i}{dt} \right]_{\text{reação } j} \quad (7.22)$$

Para uma polimerização que contém as etapas de iniciação, propagação e terminação por desproporcionamento e transferência de cadeia para o monômero teremos:

$$\frac{dY_i}{dt} = [ ]_{\text{inic}} + [ ]_{\text{prop}} + [ ]_{\text{term}} + [ ]_{\text{transf}} \quad (7.23)$$

As Tabelas 7.1 a 7.8 relacionam as reações químicas que podem ocorrer durante a polimerização via radicais livres e as suas contribuições individuais nos momentos dos polímeros vivo e morto.

**Tabela 7.1. Contribuição no Momento de Ordem Zero do Polímero Vivo ( $Y_0$ )**


---

Iniciação via Decomposição do Iniciador	$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot ki \cdot I$
Iniciação Térmica do Monômero	$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot ktrh \cdot M^3$
Iniciação via Combinação do Monômero	$\frac{dY_0}{dt} = kcm \cdot M^3$
Propagação	$\frac{dY_0}{dt} = 0$
Transferência de Cadeia (todos os Tipos)	$\frac{dY_0}{dt} = 0$
Terminação por Combinação	$\frac{dY_0}{dt} = -ktc \cdot Y_0^2$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dY_0}{dt} = -ktd \cdot Y_0^2$
Terminação Espontânea	$\frac{dY_0}{dt} = -kfs \cdot Y_0$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dY_0}{dt} = 0$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dY_0}{dt} = kdb \cdot (Y_0 \cdot Q_1 - Y_0 \cdot Q_1)$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dY_0}{dt} = -kd \cdot Im \cdot Y_0$

---

**Tabela 7.2. Contribuição no Momento de Ordem Um do Polímero Vivo ( $Y_1$ )**

Iniciação via Decomposição do Iniciador	$\frac{dY_1}{dt} = 2 \cdot ki \cdot I$
Iniciação Térmica do Monômero	$\frac{dY_1}{dt} = 2 \cdot ktrh \cdot M^3$
Iniciação via Combinação do Monômero	$\frac{dY_1}{dt} = kcm \cdot M^3$
Propagação	$\frac{dY_1}{dt} = kp \cdot M \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dY_1}{dt} = kfm \cdot M \cdot (Y_0 - Y_1)$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dY_1}{dt} = kfx \cdot X \cdot (Y_0 - Y_1)$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dY_1}{dt} = kfs \cdot S \cdot (Y_0 - Y_1)$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dY_1}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1)$
Terminação por Combinação	$\frac{dY_1}{dt} = -ktc \cdot Y_0 \cdot Y_1$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dY_1}{dt} = -ktd \cdot Y_0 \cdot Y_1$
Terminação Espontânea	$\frac{dY_1}{dt} = -kfs \cdot Y_1$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dY_1}{dt} = k_\beta \cdot (0.5 Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1)$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dY_1}{dt} = kdb \cdot (Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1)$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dY_1}{dt} = -kd \cdot Im \cdot Y_1$

**Tabela 7.3. Contribuição no Momento de Ordem Dois do Polímero Vivo ( $Y_2$ )**


---

Iniciação via Decomposição do Iniciador	$\frac{dY_2}{dt} = 2 \cdot ki \cdot I$
Iniciação Térmica do Monômero	$\frac{dY_2}{dt} = 2 \cdot ktrh \cdot M^3$
Iniciação via Combinação do Monômero	$\frac{dY_2}{dt} = kcm \cdot M^3$
Propagação	$\frac{dY_2}{dt} = kp \cdot M \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0)$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dY_2}{dt} = kfm \cdot M \cdot (Y_0 - Y_2)$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dY_2}{dt} = kfx \cdot X \cdot (Y_0 - Y_2)$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dY_2}{dt} = kfs \cdot S \cdot (Y_0 - Y_2)$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dY_2}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1)$
Terminação por Combinação	$\frac{dY_2}{dt} = -ktc \cdot Y_0 \cdot Y_2$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dY_2}{dt} = -ktd \cdot Y_0 \cdot Y_2$
Terminação Espontânea	$\frac{dY_2}{dt} = -kfs \cdot Y_2$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dY_2}{dt} = k_\beta \cdot (0.333 Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1)$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dY_2}{dt} = kdb \cdot (Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1)$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dY_2}{dt} = -kd \cdot Im \cdot Y_2$

---

**Tabela 7.4. Contribuição no Momento de Ordem Três do Polímero Vivo ( $Y_3$ )**


---

Iniciação via Decomposição do Iniciador	$\frac{dY_3}{dt} = 2 \cdot ki \cdot I$
Iniciação Térmica do Monômero	$\frac{dY_3}{dt} = 2 \cdot ktrh \cdot M^3$
Iniciação via Combinação do Monômero	$\frac{dY_3}{dt} = kcm \cdot M^3$
Propagação	$\frac{dY_3}{dt} = kp \cdot M \cdot (3Y_2 + 3Y_1 + Y_0)$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dY_3}{dt} = kfm \cdot M \cdot (Y_0 - Y_3)$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dY_3}{dt} = kfx \cdot X \cdot (Y_0 - Y_3)$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dY_3}{dt} = kfs \cdot S \cdot (Y_0 - Y_3)$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dY_3}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_4 - Y_3 \cdot Q_1)$
Terminação por Combinação	$\frac{dY_3}{dt} = -ktc \cdot Y_0 \cdot Y_3$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dY_3}{dt} = -ktd \cdot Y_0 \cdot Y_3$
Terminação Espontânea	$\frac{dY_3}{dt} = -kfs \cdot Y_3$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dY_3}{dt} = k_\beta \cdot (0.25 Y_0 \cdot Q_4 - Y_3 \cdot Q_1)$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dY_3}{dt} = kdb \cdot (Y_0 \cdot Q_4 - Y_3 \cdot Q_1)$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dY_3}{dt} = -kd \cdot Im \cdot Y_3$

---

**Tabela 7.5. Contribuição no Momento de Ordem Zero do Polímero Morto ( $Q_0$ )**

Iniciação (todos os tipos)	$\frac{dQ_0}{dt} = 0$
Propagação	$\frac{dQ_0}{dt} = 0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dQ_0}{dt} = kfm \cdot M \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dQ_0}{dt} = kfx \cdot X \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dQ_0}{dt} = kfs \cdot S \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dQ_0}{dt} = 0$
Terminação por Combinação	$\frac{dQ_0}{dt} = 0.5 \cdot ktc \cdot Y_0^2$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dQ_0}{dt} = ktd \cdot Y_0^2$
Terminação Espontânea	$\frac{dQ_0}{dt} = kfs \cdot Y_0$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dQ_0}{dt} = 0$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dQ_0}{dt} = -kdb \cdot Q_1 \cdot Y_0$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dQ_0}{dt} = kd \cdot Im \cdot Y_0$

**Tabela 7.6. Contribuição no Momento de Ordem Um do Polímero Morto ( $Q_1$ )**

Iniciação (todos os tipos)	$\frac{dQ_1}{dt} = 0$
Propagação	$\frac{dQ_1}{dt} = 0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dQ_1}{dt} = kfm \cdot M \cdot Y_1$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dQ_1}{dt} = kfx \cdot X \cdot Y_1$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dQ_1}{dt} = kfs \cdot S \cdot Y_1$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dQ_1}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1)$
Terminação por Combinação	$\frac{dQ_1}{dt} = ktc \cdot Y_0 \cdot Y_1$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dQ_1}{dt} = ktd \cdot Y_0 \cdot Y_1$
Terminação Espontânea	$\frac{dQ_1}{dt} = kfs \cdot Y_1$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dQ_1}{dt} = k_\beta \cdot (-0.5 Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1)$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dQ_1}{dt} = -kdb \cdot Q_2 \cdot Y_0$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dQ_1}{dt} = kd \cdot Im \cdot Y_1$

**Tabela 7.7. Contribuição no Momento de Ordem Dois do Polímero Morto ( $Q_2$ )**


---

Iniciação (todos os tipos)	$\frac{dQ_2}{dt} = 0$
Propagação	$\frac{dQ_2}{dt} = 0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dQ_2}{dt} = kfm \cdot M \cdot Y_2$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dQ_2}{dt} = kfx \cdot X \cdot Y_2$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dQ_2}{dt} = kfs \cdot S \cdot Y_2$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dQ_2}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_3 + Y_2 \cdot Q_1)$
Terminação por Combinação	$\frac{dQ_2}{dt} = ktc \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1^2)$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dQ_2}{dt} = ktd \cdot Y_0 \cdot Y_2$
Terminação Espontânea	$\frac{dQ_2}{dt} = kfs \cdot Y_2$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dQ_2}{dt} = k_\beta \cdot (-0.667 Y_0 \cdot Q_3 + Y_2 \cdot Q_1)$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dQ_2}{dt} = -kdb \cdot Q_3 \cdot Y_0$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dQ_2}{dt} = kd \cdot Im \cdot Y_2$

---

**Tabela 7.8. Contribuição no Momento de Ordem Três do Polímero Morto ( $Q_3$ )**

Iniciação (todos os tipos)	$\frac{dQ_3}{dt} = 0$
Propagação	$\frac{dQ_3}{dt} = 0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$\frac{dQ_3}{dt} = kfm \cdot M \cdot Y_3$
Transferência de Cadeia para CTA	$\frac{dQ_3}{dt} = kfx \cdot X \cdot Y_3$
Transferência de Cadeia para Solvente	$\frac{dQ_3}{dt} = kfs \cdot S \cdot Y_3$
Transferência de Cadeia para Polímero	$\frac{dQ_3}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_4 + Y_3 \cdot Q_1)$
Terminação por Combinação	$\frac{dQ_3}{dt} = ktc \cdot (Y_0 \cdot Y_3 - 3 \cdot Y_1 \cdot Y_2)$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dQ_3}{dt} = ktd \cdot Y_0 \cdot Y_3$
Terminação Espontânea	$\frac{dQ_3}{dt} = kfs \cdot Y_3$
Terminação via $\beta$ -cisão de Radicais Internos	$\frac{dQ_3}{dt} = k_\beta \cdot (-0.75 Y_0 \cdot Q_4 + Y_3 \cdot Q_1)$
Reação com Polímero com Dupla Ligação Terminal	$\frac{dQ_3}{dt} = -kdb \cdot Q_4 \cdot Y_0$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dQ_3}{dt} = kd \cdot Im \cdot Y_3$

## 7.4. EXERCÍCIOS

**1.**

Escrever os balanços populacionais e os momentos dos polímeros vivo e morto para polimerização do Acetato de Vinila considerando as etapas de: iniciação, propagação, transferência de cadeia para monômero, e transferência de cadeia para polímero.



## 8. CONTROLE DIFUSIONAL

### 8.1. Introdução

Antes que dois radicais livres reajam, terminando o crescimento da cadeia, os dois radicais terão que passar por duas etapas: primeiro os dois radicais devem se difundir um para perto do outro e depois eles devem alinhar seus centros ativos para que a reação possa ocorrer. A primeira etapa é denominada de difusão translacional e a segunda etapa é denominada difusão segmental (Figura 8.1).

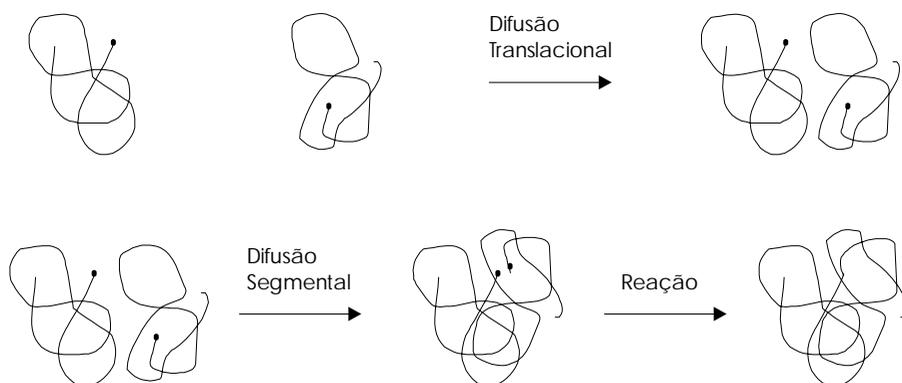


Figura 8.1. Difusão e reação de dois radicais livres.

Quando a concentração de polímero é pequena, as cadeias de radicais se movem facilmente pelo meio reacional e, portanto o processo de terminação é controlado pela difusão segmental. Pode-se então dizer que existe um controle químico da reação.

Conforme a concentração de polímero aumenta, as cadeias de radicais terão uma maior dificuldade de se movimentar por entre as outras cadeias de polímero até encontrar um radical com quem possa reagir, e a difusão translacional irá começar a controlar o processo. Portanto o encontro e conseqüente terminação de radicais se torna mais difícil e a taxa de terminação diminui.

No final da polimerização, quando a conversão é ainda mais alta, o espaço livre para a movimentação do monômero fica muito limitado e a

taxa de propagação diminui devido a dificuldade do monômero chegar até o centro ativo do radical.

## 8.2. Temperatura de Transição Vítrea

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma temperatura característica do material, marcada por uma grande mudança nas propriedades associadas com o movimento das moléculas (Figura 8.2).

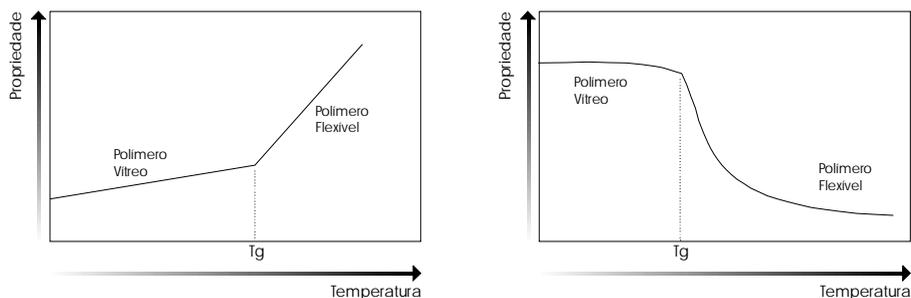


Figura 8.2. Mudanças típicas nas propriedades térmicas e mecânicas em função da temperatura.

Abaixo da  $T_g$ , o polímero é duro, inflexível e quebradiço, exibindo propriedades que se assemelham ao vidro, e devido a esta semelhança diz-se que abaixo da  $T_g$ , o polímero entra em seu estado vítreo (*glassy state*). Acima da  $T_g$ , o polímero é flexível, apresentando propriedades de borrachas (*rubbery state*).

A transição entre o estado borracha e o estado vítreo é marcada pela diminuição da flexibilidade, coeficiente de expansão térmica, volume livre, mobilidade das moléculas e coeficiente de difusão.

---

$T_g$ baixa	polímero está em seu estado borracha na temperatura ambiente
$T_g$ alta	polímero está em seu estado vítreo na temperatura ambiente

---

A  $T_g$  de um polímero pode ser tanto um valor fixo como uma faixa de temperatura.

## Aplicação dos Polímeros dependendo da Tg

Tg >> T ambiente	uso óptico
Tg ~T ambiente	revestimentos
Tg < T ambiente	plásticos flexíveis

**Tabela 8.1. Tg e Aplicações de alguns Polímeros**

Polímero	Tg [°C]	Aplicação
Poliacrilonitrila (PAN)	>> T ambiente	uso óptico
Poliacetato de vinila (PVAc)	28 a 35	revestimento
Polipropileno (PP)	- 10	plásticos flexíveis
Poliétileno (PE)	- 110	plásticos flexíveis

## Efeito do Tipo de Cadeia na Tg

A flexibilidade cinética de uma cadeia é diretamente relacionada com sua facilidade de se conformar (mudar sua geometria espacial), sendo que quanto maior sua facilidade de rotação em relação ao esqueleto principal, menor será a rigidez da cadeia e, portanto menor será a sua temperatura de transição vítrea.

### Fatores que Diminuem a Temperatura de Transição Vítrea

Adição de moléculas pequenas: aumentam o volume livre e a liberdade de movimentação da molécula.

Esqueletos contendo  $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-$  e  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$ : esta estrutura proporciona uma maior flexibilidade ao esqueleto do polímero.

### Fatores que Aumentam a Temperatura de Transição Vítrea

Adição de monômero com anel aromático (substituinte espaçoso): diminui a flexibilidade rotacional da cadeia.

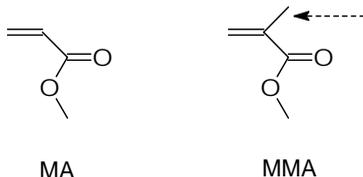
Cadeias polares e cadeias com forças atrativas intermoleculares fortes (como pontes de hidrogênio): atraem as cadeias umas próximas das outras, aumentando a Tg.

*Crosslinks*: restringem a mobilidade das cadeias.

### Efeito dos Substituintes

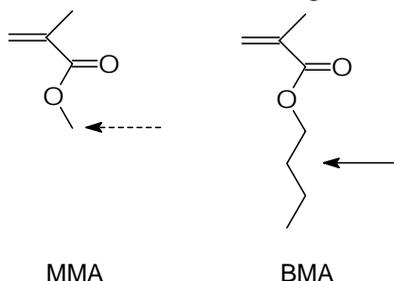
Metilacrilato (MA) e Metilmetacrilato (MMA)

O MMA tem uma  $T_g$  maior pois tem um grupamento metila (indicado pela seta) que deixa a cadeia menos flexível.



Metilmetacrilato (MMA) e Butilmetacrilato (BMA)

O BMA tem uma  $T_g$  menor pois o grupo butil (indicado pela seta cheia) é maior do que o grupo metila (indicado pela seta pontilhada), fazendo com que as cadeias fiquem mais distantes umas das outras, gerando um maior volume livre.



### Efeito do Peso Molecular do Polímero na $T_g$

Quanto maior o peso molecular do polímero, maior será sua temperatura de transição vítrea, pois polímeros com pesos moleculares maiores tem maior dificuldade de movimentação.

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{(\overline{M}_w)^\alpha} \quad (8.1)$$

K	constante
$M_w$	peso molecular médio ponderal do polímero
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$T_g^\infty$	$T_g$ para peso molecular infinito

Uma equação clássica para a temperatura de transição vítrea é a equação Flory-Fox:

$$Tg = Tg^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (8.2)$$

$M_n$	peso molecular médio numérico do polímero
-------	---

### *Efeito da Temperatura de Polimerização na Tg*

A temperatura tem um efeito indireto na temperatura de transição vítrea. A temperatura afeta o peso molecular e a cristalinidade do polímero que por sua vez irão influenciar a Tg.

### *Cálculo da Tg para Copolímeros*

A Tg de um copolímero pode ser calculada pela equação:

$$\frac{1}{Tg_{copol}} = \sum \frac{w_i}{Tg_i} \quad (8.3)$$

$w_i$	fração mássica do monômero $i$ na cadeia do copolímero
$Tg_i$	Tg do homopolímero do monômero $i$

Várias outras equações foram criadas para o cálculo da Tg de copolímeros. Algumas destas equações são apresentadas no final deste capítulo.

## 8.3. Volume Livre

A teoria de movimentação dos líquidos diz que para uma molécula se mover para uma nova posição, ela depende da existência de uma posição vaga adjacente a sua posição (Figura 8.3).

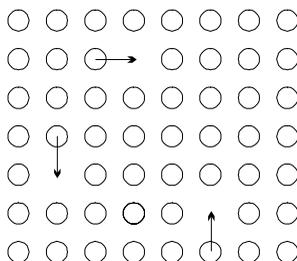


Figura 8.3. Esquema da movimentação de líquidos.

Quando a molécula pula para a nova posição, uma nova posição vaga é criada no local de onde a molécula partiu.

A mesma teoria pode ser aplicada para polímeros. Moléculas de monômero podem se movimentar com maior facilidade, pois necessitam de apenas uma posição adjacente vaga. Porém as moléculas de polímero, devido ao ser maior tamanho, necessitam de uma quantidade maior de posições vagas para poder se movimentar. Esta quantidade é conhecida como volume livre crítico.

Uma particularidade dos polímeros é que a cadeia de polímero ocupa uma porção de espaço maior do que seu próprio volume:

$$V = V_0 + V_f \quad (8.4)$$

$v$	volume total
$v_0$	volume ocupado pela molécula
$v_f$	volume livre

Sendo que o volume livre do polímero é o espaço disponível para que ele possa rotacionar e translacionar.

Para o sistema de polimerização, o polímero poderá se movimentar se o volume livre do sistema for maior do que a volume livre crítico do polímero, caso contrário o polímero ficará praticamente imóvel.

O volume livre específico é dado por:

$$Vf_i = 0,025 + \alpha_j \cdot (T - Tg_j) \quad (8.5)$$

$Tg_i$	$Tg$ do componente $i$
$Vf_i$	volume livre do componente $i$
$\alpha_i$	coeficiente de expansão térmica
$i$	monômeros, solventes e polímero

O volume livre do sistema de polimerização é dado pela somatória dos volumes livres do polímero, monômeros e solventes presentes no meio reacional:

$$Vf = \sum [0,025 + \alpha_i \cdot (T - Tg_i)] \cdot \phi_i \quad (8.6)$$

Vf	volume livre do sistema
$\phi_i$	fração volumétrica do componente <i>i</i>
<i>i</i>	monômeros, solventes e polímero

## 8.4. Controle Difusional

A reação de polimerização pode começar a ser controlada pela difusão dos radicais logo no início da polimerização (10-15% de conversão), quando os radicais começam a sentir dificuldade em se movimentar por entre as macromoléculas presentes no meio reacional. A reação de terminação irá diminuir sensivelmente, e uma vez que a taxa de reação é inversamente proporcional à taxa de terminação ela irá aumentar rapidamente, causando uma grande autoaceleração da polimerização. Quando a propagação se torna controlada pela difusão a taxa de propagação diminui podendo chegar a zero próximo da conversão limite. A Figura 8.3 mostra as diferentes fases pelas quais a polimerização passa quando a autoaceleração é observada.

### Fases da Polimerização

Fase I	cinética convencional
Fase II	autoaceleração (efeito gel)
Fase III	taxa de reação alta
Fase IV	desaceleração da taxa de reação (efeito vítreo)

Em reações ocorrendo a temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea do polímero ( $Tg_p$ ), uma transição para o estado vítreo irá ocorrer com o monômero atuando como um plastificante, levando a taxa de propagação a zero (efeito vítreo). Neste caso uma conversão limite é atingida num patamar abaixo de 100% de conversão do monômero.

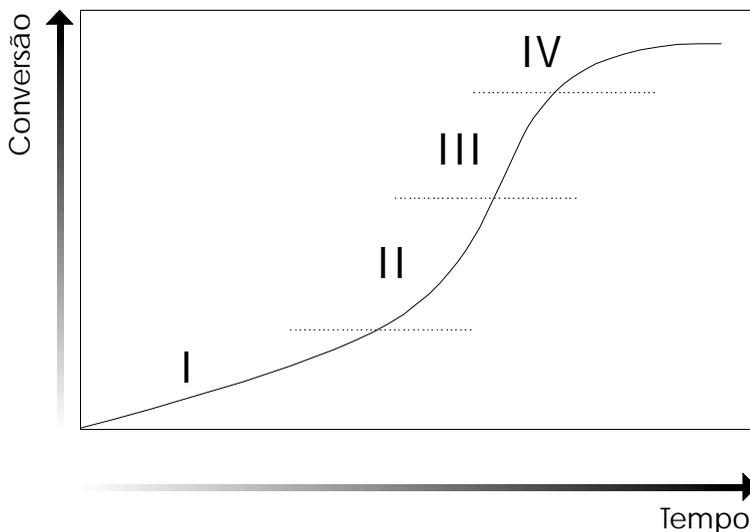


Figura 8.3. Fases da polimerização e seu efeito na conversão. Em algumas polimerizações uma ou mais fases podem não estar presentes.

A autoaceleração pode ser explicada analisando as equações:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad [R\bullet] = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5}$$

f	eficiência do iniciador
$k_d$	constante de decomposição do iniciador
$k_p$	constante de propagação
$k_t$	constante de terminação
$R_p$	taxa de reação
[I]	concentração de iniciador
[M]	concentração de monômero
[R•]	concentração de radicais livres

A taxa de reação é dependente das taxas de iniciação e de terminação. As taxas de iniciação e propagação permanecem razoavelmente constantes durante toda a reação e como a taxa de terminação cai, a quantidade de radicais livres no meio reacional irá aumentar, aumentando a taxa de reação (Figuras 8.4 e 8.5).

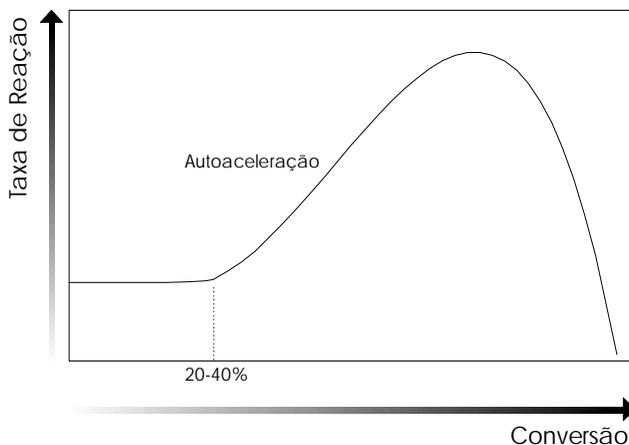


Figura 8.4. Taxa de reação.

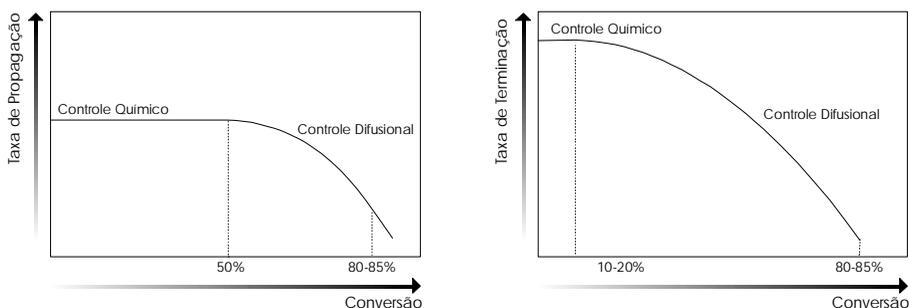


Figura 8.5. Taxa de terminação e taxa de propagação.

### ***Efeito do Controle Difusional no Peso Molecular***

A variação nas taxas de terminação (principalmente) e propagação irá afetar o peso molecular do polímero sendo produzido no transcorrer da reação. Analisando a equação do comprimento de cadeia cinético ( $\nu$ ), podemos perceber que a diminuição na taxa de terminação irá aumentar o comprimento de cadeia do polímero e consequentemente haverá a produção de polímeros com pesos moleculares maiores.

$$\nu = \frac{k_p \cdot [M]}{(R_i \cdot k_t)^{0,5}} \quad (8.7)$$

$k_p$	constante de propagação
$k_t$	constante de terminação
$R_i$	taxa de iniciação
$\nu$	comprimento de cadeia cinético

Quando a taxa de propagação diminui no final da polimerização haverá uma pequena diminuição no peso molecular do polímero sendo formado naquele momento (Figura 8.6).

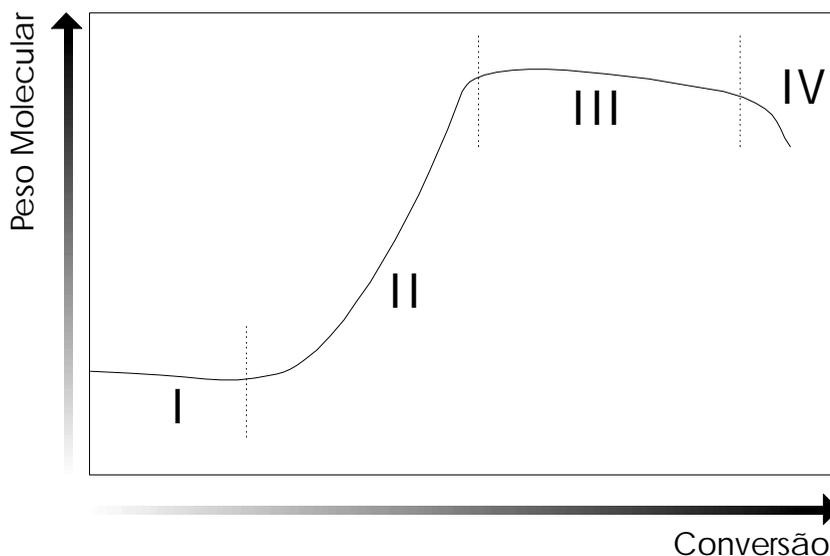


Figura 8.6. Fases da polimerização e seu efeito no peso molecular do polímero. Em algumas polimerizações uma ou mais fases podem não estar presentes.

### Fases da Polimerização

Fase I	peso molecular não muda muito
Fase II	peso molecular aumenta rapidamente
Fase III	peso molecular se nivela ou diminui um pouco
Fase IV	peso molecular diminui devido a limitação na propagação

## *Efeito do Controle Difusional na Distribuição do Peso Molecular*

A variação do peso molecular no decorrer da polimerização alarga a distribuição de pesos moleculares e a deixa bimodal devido a produção de um peso molecular baixo no início da reação e de um peso molecular alto no final da reação. A figura 8.7 mostra a variação na distribuição de pesos moleculares no decorrer da polimerização.

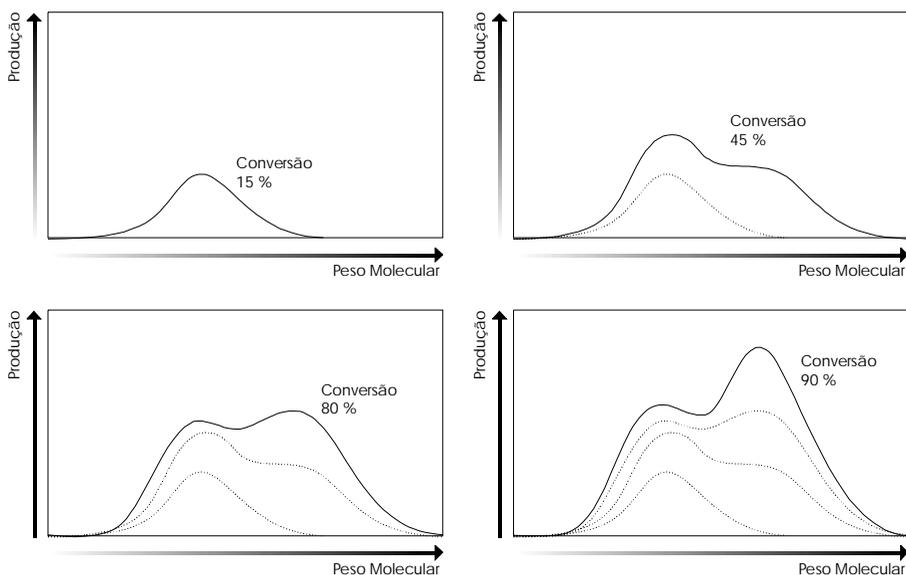


Figura 8.7. Desenvolvimento da distribuição de pesos moleculares ao longo da reação.

## *Efeito da Transferência de Cadeia no Controle Difusional*

Quando a reação é controlada por reações de transferência de cadeia para monômero ou via transferência de cadeia para CTA (agente de transferência), o efeito do controle difusional é pequeno, pois a terminação das cadeias ocorre pela reação com moléculas pequenas que tem uma maior facilidade de movimentação e cujo controle difusional só irá ser observado em altas conversões (Figura 8.8).

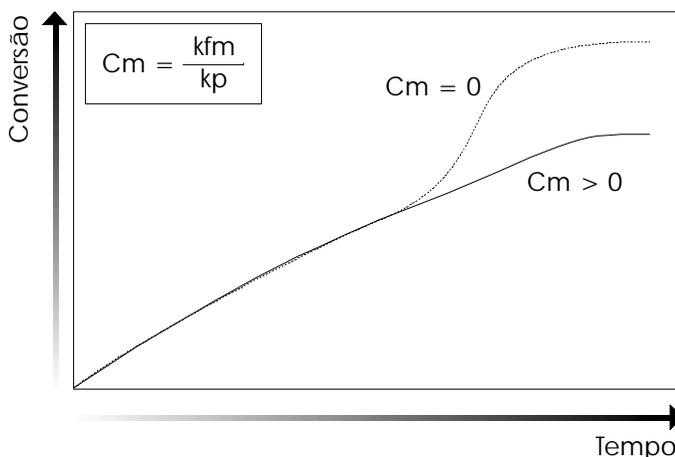


Figura 8.8. Efeito da transferência de cadeia no controle difusional.

## 8.5. Autoaceleração (Efeito Gel)

A conversão na qual a terminação se torna controlada pela difusão depende do peso molecular dos radicais e do peso molecular médio acumulado do polímero. O início do controle difusional pode ser estimado pela equação:

$$K_{crit} = C_{crit} \cdot MW_{crit}^b \quad (8.8)$$

$C_{crit}$	concentração crítica de polímero [g/L]
$K_{crit}$	constante crítica
$MW_{crit}$	peso molecular crítico do polímero
$b$	0,24 a 1,00

Em simulações, a equação acima deve ser avaliada a cada passo de integração. Os valores de  $K_{crit}$  e  $b$  são tabelados para alguns polímeros e os valores de  $C_{crit}$  e  $MW_{crit}$  devem ser substituídos pelos valores atuais da concentração de polímero e do peso molecular do polímero. Quando a equação for satisfeita, os valores do peso molecular do polímero e do volume livre ( $V_f$ ) devem ser guardados, pois poderão ser usados no cálculo da nova constante de terminação (estes valores são denominados, respectivamente, de  $MW_{crit}$  e  $V_{f,crit}$ ).

Como mostrado anteriormente, a taxa de terminação diminui devido ao aumento da conversão. A variação na taxa de terminação pode ser representada por:

$$kt = kt_0 \cdot gt \quad (8.9)$$

$kt_0$	constante de terminação inicial
$gt$	correção para o efeito gel

Vários pesquisadores vêm apresentando diferentes equações para  $gt$ . Os modelos de controle difusional podem ser baseados na teoria do volume livre, na teoria de receptação ou simplesmente em modelos empíricos ou semi-empíricos, podendo valer para um ou mais sistemas de polimerização.

Uma das equações mais utilizadas para o cálculo da taxa de terminação durante a autoaceleração é a equação de Marten & Hamielec (1982). Cuidados devem ser tomados, pois este modelo pode vir a subestimar o valor do peso molecular do polímero quando em altas conversões.

$$kt = kt_0 \cdot \left( \frac{\overline{M}_{w,crit}}{\overline{M}_w} \right)^m \cdot \exp \left[ -A \cdot \left( \frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right] \quad (8.10)$$

A	constante (tabelada)
m	constante (tabelada)
$\overline{M}_w$	peso molecular médio ponderal do polímero
$\overline{M}_{w,crit}$	peso molecular crítico do polímero
$Vf_{crit}$	volume livre crítico (tabelado ou obtido pela equação 8.8)

### Valores Típicos

A	~ 1.0
m	~ 0.5

Em simulações, o valor de  $kt$  é mantido igual a  $kt_0$  até o início da autoaceleração, quando então a equação acima passa a ser utilizada. Outras equações para o efeito gel são apresentadas no final deste capítulo.

Devido ao controle difusional, a taxa de terminação se torna independente do monômero terminal e, portanto  $kt = kt_j$ .

## 8.6. Efeito Vítreo (*Glass Effect*)

A conversão na qual a propagação se torna controlada pela difusão ocorre quando o volume livre do sistema é menor do que o volume livre crítico de propagação ( $V_{f,crit,p}$ ). O valor de  $V_{f,crit,p}$  é tabelado para alguns polímeros.

Quando o volume livre é muito pequeno, as moléculas de monômero se tornam controladas pela difusão e a taxa de propagação diminui. Isto ocorre quando uma conversão alta é atingida. A variação na taxa de propagação pode ser representada por:

$$kp = kp_0 \cdot gp \quad (8.11)$$

$kp_0$	constante de propagação inicial
$gp$	correção para o efeito vítreo

Vários pesquisadores vêm apresentando diferentes equações para  $gp$ . As equações podem ser empíricas ou semi-empíricas, podendo valer para um ou mais sistemas de polímeros. Uma das equações mais utilizadas para o cálculo da taxa de propagação é a equação de Marten & Hamielec (1982):

$$kp = kp_0 \cdot \exp \left[ -B \cdot \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,crit,p}} \right) \right] \quad (8.12)$$

B	constante (tabelada)
$V_{f,crit,p}$	volume livre crítico para a propagação

### Valores Típicos

B	~ 1.0
---	-------

Em simulações, o valor de  $kp$  é mantido igual a  $kp_0$  até o início do efeito vítreo ( $V_f < V_{f,crit,p}$ ) quando então a equação acima passa a ser utilizada. Outras equações para o efeito gel são apresentadas no final deste capítulo.

Uma vez que as cadeias de radicais estão praticamente imóveis, pode-se considerar que a taxa de propagação é independente do monômero terminal e, portanto  $kp_{22} = kp_{12}$  e  $kp_{11} = kp_{21}$ .

## 8.7. Efeito Gaiola (*Cage Effect*)

Quando o iniciador se decompõe ele fica preso em uma pequena “gaiola” formada pelo solvente ou pelo polímero. Se o radical não conseguir escapar da “gaiola” e encontrar um monômero para iniciar a propagação, o radical pode se recombinar com o outro radical formado pela decomposição do iniciador e se tornar inativo. Em altas conversões (maiores do que 85%), a grande quantidade de polímero no meio aumenta a dificuldade do iniciador escapar de sua “gaiola”, fazendo com que a eficiência do iniciador diminua.

Em geral, o efeito gaiola ocorre junto com o efeito vítreo, pois o tamanho da molécula de iniciador é semelhante ao tamanho do monômero.

Fazendo uma analogia com os efeitos gel e vítreo, a eficiência do iniciador será dada pela equação:

$$f = f_0 \cdot \exp \left[ -C \cdot \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,crit,f}} \right) \right] \quad (8.13)$$

C	constante (tabelada)
f	eficiência do iniciador
f <sub>0</sub>	eficiência inicial do iniciador
V <sub>f,crit,f</sub>	volume livre crítico para o iniciador

### Valores Típicos

---

V <sub>f,crit,f</sub>	=	V <sub>f,crit,p</sub>
C	=	B

---

Assim como nos efeitos gel e vítreo, o valor de f é mantido igual à f<sub>0</sub> até o início do efeito gaiola (V<sub>f</sub> < V<sub>f,crit,f</sub>) quando então a equação acima passa a ser utilizada.

## 8.8. Equações para o Efeito Gel e Efeito Vítreo

Nesta seção são apresentados vários modelos propostos por diversos grupos de pesquisadores. Seu uso depende da disponibilidade dos parâmetros destes modelos para o sistema de polimerização que se quer simular, porém nem sempre é possível encontrar vários estes parâmetros tabelados na literatura.

### Modelo Simplificado

---

Existem vários tipos de modelos simplificados. A diferença entre os diversos modelos está na substituição da fração molar de polímero ( $\phi_p$ ) pela fração molar de monômero ou por frações mássicas ou volumétricas.

$$kt = kt_0 \cdot \exp(-A \cdot \phi_p) \quad (8.14)$$

$$kp = kp_0 \cdot \exp(-B \cdot \phi_p) \quad (8.15)$$

$\phi_p$	fração molar de polímero
----------	--------------------------

### Modelo Polinomial

---

Modelo que ajusta a taxa de terminação e propagação através de uma função polinomial

$$kt = kt_0 \cdot (A + B \cdot \phi_m + C \cdot \phi_m^2 + D \cdot \phi_m^3)^E \quad (8.16)$$

### AB - Anseth & Bowman

---

$$kt = kt_0 \cdot \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{R \cdot g_1 + g_2} \right)} \quad (8.17)$$

$$kp = kp_0 \cdot g_1 \quad (8.18)$$

$$g_1 = \frac{1}{1 + \exp \left[ B \cdot \left( \frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right]} \quad (8.19)$$

$$g_2 = \exp \left[ -A \cdot \left( \frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right] \quad (8.20)$$

A,B,R constantes (tabelados)
------------------------------

### AK – Achilias & Kiparissides

---

Se baseia no Modelo CCS e introduz como calcular os parâmetros do modelo.

$$\frac{1}{kt} = \frac{1}{kt_0} + \theta_t \cdot \frac{Y_0}{\exp \left[ \frac{2.3 \cdot \phi_m}{A + B \cdot \phi_m} \right]} \quad (8.21)$$

$$\frac{1}{kp} = \frac{1}{kp_0} + \theta_p \cdot \frac{Y_0}{\exp \left[ \frac{2.3 \cdot \phi_m}{A + B \cdot \phi_m} \right]} \quad (8.22)$$

$$A = \frac{\xi \cdot V_m^0 \cdot V_p \cdot Vf_p^2}{\gamma \cdot V_m \cdot V_p^0 \cdot (Vf_m \cdot \xi - Vf_p)} \quad (8.23)$$

$$B = \frac{\xi \cdot Vf_p^2 \cdot \left( V_m \cdot Vf_m - V_p \cdot Vf_m \frac{V_m^0}{V_p^0} \right)}{\gamma \cdot V_m \cdot (Vf_m \cdot \xi - Vf_p)} \quad (8.24)$$

$$\theta_t = \frac{r_m^2 \cdot \exp \left( \frac{Em}{R \cdot T} \right)}{3D_{m0}} \quad (8.25)$$

$$\theta_p = \frac{r_m^2 \cdot Y_0^2 \cdot \exp\left(\frac{E_p}{R \cdot T}\right)}{3D_{p0}} \quad (8.26)$$

A, B	constantes (tabelados)
$D_i$	coeficiente de difusão em conversão zero [cm <sup>2</sup> /s]
$E_i$	energia de ativação [cal/mol]
$r_m$	raio do monômero [cm]
$V_i^0$	volume específico de $i$ [L/g]
$V_i$	volume livre crítico de $i$
$V_{fi}$	volume livre de $i$
$Y_0$	momento zero do polímero vivo
$\theta_t, \theta_p$	tempo de difusão característica do monômero (tabelado)
$\phi_m$	fração molar do monômero
$\xi$	razão entre o volume molar crítico da unidade se movimentando e o volume crítico do polímero
$\gamma$	fator de "pulo" ( <i>overlap</i> )

### CCS – Chiu, Corrett & Soong

$$\frac{1}{kt} = \frac{1}{kt_0} + \theta_t \cdot \frac{Y_0}{\exp\left[\frac{2.3 \cdot \phi_m}{A + B \cdot \phi_m}\right]} \quad (8.27)$$

$$\frac{1}{kp} = \frac{1}{kp_0} + \theta_p \cdot \frac{Y_0}{\exp\left[\frac{2.3 \cdot \phi_m}{A + B \cdot \phi_m}\right]} \quad (8.28)$$

A, B	constantes (tabelados)
$Y_0$	momento zero do polímero vivo
$\theta_t$	tempo de difusão característica do monômero (tabelado)
$\phi_m$	fração molar do monômero

*HH – Hui & Hamielec*

$$kt = kt_0 \cdot \exp\left[-2 \cdot \left\{ (A + B \cdot T) \cdot \phi_p + (C + D \cdot T) \cdot \phi_p^2 + (E + F \cdot T) \cdot \phi_p^3 \right\}\right] \quad (8.29)$$

*RL – Ross & Laurence*

$$kt = kt_0 \cdot gt \quad (8.30)$$

Para  $Vf \geq Vf_{crit}$ :

$$gt = A \cdot \exp[B \cdot Vf + C \cdot (T - D)] \quad (8.31)$$

Para  $Vf < Vf_{crit}$ :

$$gt = E \cdot \exp(F \cdot Vf) \quad (8.32)$$

$$kp = kp_0 \cdot A \cdot \exp(-B \cdot Vf) \quad (8.33)$$

*Russell*

$$kp = kp_0 \cdot \exp[-A \cdot (w_p - w_{p,crit})] \quad (8.34)$$

$w_p$	fração mássica de polímero
-------	----------------------------

*Sampath*

$$kt = \frac{kt_0}{1 + \frac{Y_0 \cdot kt_0}{\alpha \cdot k_{\theta t}}} \quad (8.35)$$

$$kp = \frac{kp_0}{1 + \frac{Y_0 \cdot kp_0}{\alpha \cdot k_{\theta p}}} \quad (8.36)$$

$$k_{\theta t} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{R \cdot T}\right) \quad (8.37)$$

$$\alpha = \exp\left[\frac{C \cdot (1 - \phi_p)}{Vf_p + D \cdot (1 - \phi_p)}\right] \quad (8.38)$$

$Vf_p$	volume livre do polímero
--------	--------------------------

### *Smoluchowski*

---

Modelo baseado na difusividade do monômero no meio reacional.

$$kp = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot \sigma \cdot N_A \quad (8.39)$$

$$D_{AB} = D_p + D_m \quad (8.40)$$

$$D_p = \frac{kp^* \cdot [M] \cdot a^2}{6} \quad (8.41)$$

$$\frac{1}{kp^*} = \frac{1}{kp_0} + \frac{1}{kp} \quad (8.42)$$

$a$	constante
$D_p$	difusividade do polímero
$D_m$	difusividade do monômero
$N_A$	número de avogrado ( $6.02 \cdot 10^{23}$ )
$\sigma$	diâmetro de Lennard-Jones

### *SS - Soh & Sundberg*

---

$$kt = kt_0 \cdot \left(\frac{X_n}{X_{n,crit}}\right)^{-2.4} \cdot \exp\left(-\frac{A}{Vf}\right) \quad (8.43)$$

$$kp = kp_0 \cdot \frac{kp_{vf}}{kp_{vf} + kp_0} \quad (8.44)$$

$$kp_{vf} = 4\pi \cdot R_{AB} \cdot D_m^0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}}\right)\right] \quad (8.45)$$

$R_{AB}$	raio de interação entre o monômero e a cadeia
$D_m$	difusividade do monômero
$\chi_n$	chain entanglement

*VD – Vrentas-Duda*

---

$$kt = kt_0 \cdot \left\{ \exp\left[-A \cdot \frac{(B \cdot w_m + C \cdot D \cdot w_p)}{Vf}\right] \right\}^E \quad (8.46)$$

A	fator de <i>overlap</i>
B	volume livre crítico do monômero
D	volume livre crítico do polímero
C	<i>jump factor</i> do monômero em relação ao polímero
E	<i>jump factor</i> do monômero em relação ao CTA

## 8.9. Equações para a Temperatura de Transição Vítea para Copolímeros

*Johnston*

---

$$\frac{1}{Tg_{copol}} = \frac{w_1 \cdot P_{11}}{Tg_1} + \frac{w_2 \cdot P_{22}}{Tg_2} + \frac{w_1 \cdot P_{12} + w_2 \cdot P_{21}}{Tg_{12}} \quad (8.47)$$

$$P_{12} = \frac{1}{\left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} = 1 - P_{11} \quad (8.48)$$

$$P_{21} = \frac{1}{\left(1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}\right)} = 1 - P_{22} \quad (8.49)$$

$r_i$	razão de reatividade de $i$
$w_i$	fração mássica do monômero $i$ na cadeia do copolímero
$Tg_i$	$Tg$ do homopolímero do monômero $i$
$Tg_{12}$	$Tg$ de um copolímero ideal 50:50

### Barton

$$Tg = n_{11} \cdot Tg_1 + n_{22} \cdot Tg_2 + (n_{12} + n_{21}) \cdot Tg_{12} \quad (8.50)$$

$$n_{ij} = \frac{n_{ij}^* \cdot \alpha_{ij}}{\sum (n_{ij}^* \cdot \alpha_{ij})} \quad (8.51)$$

$\alpha_{ij}$	número de ligações rotáveis para o grupo de átomos na diade $ij$ contendo uma distribuição $n_{ij}^*$
---------------	---

### Couchman

$$\ln Tg = \frac{n_{11} \cdot \Delta Cp_1 \cdot \ln Tg_1 + n_{12} \cdot \Delta Cp_{12} \cdot \ln Tg_{12} + n_{22} \cdot \Delta Cp_2 \cdot \ln Tg_2}{n_{11} \cdot \Delta Cp_1 + n_{12} \cdot \Delta Cp_{12} + n_{22} \cdot \Delta Cp_2} \quad (8.52)$$

$$\Delta Cp_i = Cp_i^S - Cp_i^L$$

$$n_{11} = \frac{P_{12} \cdot P_{11}}{P_{12} + P_{21}} \quad n_{22} = \frac{P_{12} \cdot P_{22}}{P_{12} + P_{21}}$$

$$n_{11} = \frac{P_{22} \cdot P_{11}}{P_{12} + P_{21}}$$

$\alpha_{ij}$	número de ligações rotáveis para o grupo de átomos na diade $ij$ contendo uma distribuição $n_{ij}^*$
---------------	---

## 9. MODELAGEM DE REATORES

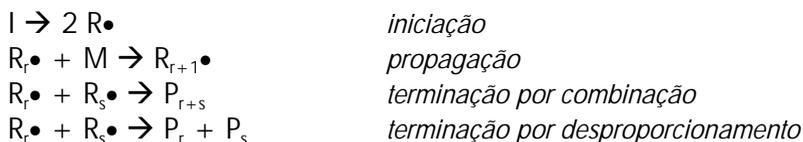
Este capítulo resume todos os tópicos abordados anteriormente, mostrando como cada tópico se conecta durante a modelagem de um reator de polimerização.

### 9.1. Introdução

A modelagem de reatores batelada, semi-batelada e tanque agitado contínuo são muito parecidos, mudando apenas o termo de entrada e saída de componentes durante o período de polimerização.

Será mostrado, a seguir os passos para a modelagem de um sistema de polimerização do metilmetacrilato (MMA) em um reator semi batelada.

O mecanismo de polimerização do MMA apresenta as seguintes etapas:



I	iniciador
M	monômero
$P_r$	polímero com comprimento de cadeia = r
$R\bullet$	radical livre
$R_r\bullet$	radical livre com comprimento de cadeia = r

#### Hipóteses Básicas do Mecanismo de Reação

As reações são elementares.

As reações são irreversíveis.

As constantes de reação são independentes do comprimento da cadeia do polímero ou do radical livre.

## 9.2. Balanço de Massa

O cálculo do consumo de monômero, conversão e produção de polímero dependem do balanço populacional no reator.

A taxa do consumo de monômero é calculada pela equação:

$$\frac{dN_M}{dt} = F_{in} - F_{out} - R_p \cdot V \quad (9.1)$$

$F_{in}$	fluxo molar entrando no reator [mol/s]
$F_{out}$	fluxo molar saindo do reator [mol/s]
$N_M$	número de mols de monômero [mol]
$R_p$	taxa de polimerização [mol/L.s]
$V$	volume da mistura reacional [L]

Para o reator semi batelada,  $F_{out}$  é nulo.

A Equação 9.1 apresenta a expressão básica do consumo de reagentes no reator. A taxa de polimerização deve ser calculada através da equação:

$$R_p = + k_p \cdot [M] \cdot [R\bullet] \quad (9.2)$$

$k_p$	constante de propagação [L/mol.s]
$[M]$	concentração de monômero [mol/L]
$[R\bullet]$	concentração de radicais livres [mol/L]

A concentração de monômero é um dado conhecido e pode ser calculado por:

$$[M] = \frac{N_M}{V} \quad (9.3)$$

O cálculo da concentração de radicais livres exige fazer o balanço de radicais no sistema. Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido a reação de terminação, portanto o balanço é dado pela equação:

$$\frac{1}{V} \frac{d[R\bullet]}{dt} = R_i - R_t \quad (9.4)$$

$R_i$	taxa de iniciação
$R_t$	taxa de terminação

Aplicando o QSS (estado quasi-estacionário), assumimos que não haverá acúmulo de radicais livres no sistema e as taxas de iniciação e terminação serão iguais. A taxa de iniciação para um sistema usando iniciadores químicos é dada pela taxa de decomposição do iniciador, que se decompõe formando dois radicais livres; e a taxa de terminação é dada pela taxa pela qual os radicais reagem formando moléculas de polímero:

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (9.5)$$

$$R_t = k_t \cdot [R\bullet]^2 \quad (9.6)$$

f	eficiência do iniciador
$k_d$	constante de decomposição do iniciador [1/s]
$k_t$	constante de terminação [L/mol.s]
[I]	concentração de iniciador [L/mol.s]

Uma vez que o QSS foi assumido, as taxas de iniciação e terminação podem ser igualadas, e a concentração total de radicais presentes no sistema pode ser isolada:

$$[R\bullet] = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (9.7)$$

Substituindo a equação da concentração total de radicais na taxa de propagação, obteremos uma nova equação para a taxa de polimerização:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (9.8)$$

A Equação 9.8 contém apenas variáveis para as quais têm-se os valores numéricos e que podem ser usadas para simular o sistema de polimerização.

A concentração de iniciador também varia em função do tempo e, portanto sua concentração deve ser calculada via:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{in} - F_{out} - k_d \cdot [I] \cdot V \quad (9.9)$$

$N_i$	número de mols de iniciador [mol]
-------	-----------------------------------

## Autoaceleração

O fenômeno de autoaceleração ocorre na polimerização do metilmetacrilato e, portanto deve ser considerada. A variação na taxa de terminação pode ser representada por:

$$kt = kt_0 \cdot gt \quad (9.10)$$

$kt_0$	constante de terminação inicial [L/mol.s]
$gt$	correção para o efeito gel

O fator de correção  $gt$  é igual a 1,0 antes do início da autoaceleração e após o início da autoaceleração ele pode ser calculado pela a equação de Marten & Hamielec (1982):

$$gt = \left( \frac{\overline{M}_{w,crit}}{M_w} \right)^m \cdot \exp \left[ -A \cdot \left( \frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right] \quad (9.11)$$

A	constante (tabelada)
m	constante (tabelada)
$M_w$	peso molecular médio ponderal do polímero
$M_{w,crit}$	peso molecular crítico do polímero
$Vf_{crit}$	volume livre crítico (tabelado ou obtido pela equação 9.13)

O início do controle difusional pode ser estimado pela equação:

$$K_{crit} = C_{crit} \cdot MW_{crit}^b \quad (9.12)$$

$C_{crit}$	concentração crítica de polímero [g/L]
$K_{crit}$	constante crítica
$MW_{crit}$	peso molecular crítico do polímero
b	0,24 a 1,00

O volume livre do sistema de polimerização, necessário para o cálculo da autoaceleração é dado pela somatória dos volumes livres do polímero, monômeros e solventes presentes no meio reacional:

$$Vf = \sum [0,025 + \alpha_j \cdot (T - Tg_j)] \cdot \phi_j \quad (9.13)$$

Vf	volume livre do sistema
----	-------------------------

$\phi_i$	fração volumétrica do componente $i$
$i$	monômeros, solventes e polímero

## Conversão

A conversão do monômero em polímero pode ser calculada pela diferença entre o valor inicial do número de moles de monômero no reator e o valor final (ou num tempo  $t$ ) do número de moles de monômero no reator.

$$X = \frac{N_{M0} - N_M}{N_{M0}} \quad (9.14)$$

$N_{M0}$	número de mols de monômero inicial
$X$	conversão

## Volume de Reação

Na maioria das polimerizações, a densidade do polímero é maior do que a densidade do monômero e, portanto no decorrer da reação o volume da mistura reacional irá diminuir.

$$V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot X) \quad (9.15)$$

$$\varepsilon = \left( \frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad \text{em geral } \varepsilon < 0 \quad (9.16)$$

$V_0$	volume inicial da mistura reacional
$\varepsilon$	fator de contração ( <i>shrinkage factor</i> )
$\rho_m$	densidade do monômero
$\rho_p$	densidade do polímero

## 9.3. Balanço de Energia

As reações de polimerização são extremamente exotérmicas e o aumento na temperatura do reator é obtido pela equação:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R_p \cdot (-\Delta H)}{C_p \cdot \rho} - Q_{perda} \quad (9.17)$$

$C_p$	capacidade calorífica
$Q_{perda}$	taxa de calor perdido ou transferido para a jaqueta
$\Delta H$	entalpia de polimerização

## 9.4. Momento dos Polímeros

Como visto no capítulo 7, os momentos funcionam como uma função aditiva, onde um momento pode ser obtido pela soma das contribuições individuais de cada tipo de reação no momento.

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum \left[ \frac{dY_i}{dt} \right]_{reação j} \quad (9.18)$$

Para a polimerização do MMA teremos:

$$\frac{dY_i}{dt} = [ ]_{inic} + [ ]_{prop} + [ ]_{term-comb} + [ ]_{term-desprop} \quad (9.19)$$

Usando as Tabelas 7.1 a 7.8 pode-se obter facilmente os momentos dos polímeros vivo e morto:

Momento do Polímero Vivo

$$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] - k_{tc} \cdot Y_0^2 - k_{td} \cdot Y_0^2 \quad (9.20)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0 - k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 \quad (9.21)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0) - k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_2 - k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 \quad (9.22)$$

[I]	concentração de iniciador [mol/L]
$k_i$	constante de iniciação [1/s]
$k_p$	constante de propagação [L/mol.s]
$k_{tc}$	constante de terminação por combinação [L/mol.s]
$k_{td}$	constante de terminação por desproporcionamento [L/mol.s]
[M]	concentração de monômero [mol/L]
$Y_i$	momento de ordem $i$ do polímero vivo [mol/L]

Pode-se aplicar o QSS (estado quasi-estacionário) para os momentos do polímero vivo, assumindo que não haverá acúmulo de radicais livres no sistema. A consideração do QSS também equivale a dizer que o tempo de vida de um radical livre no meio reacional é muito pequeno comparado ao tempo de vida das outras espécies. Neste caso as equações dos momentos do polímero vivo se tornam:

$$Y_0 = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0,5} \quad (9.23)$$

$$Y_1 = \frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0}{k_{tc} \cdot Y_0 + k_{td} \cdot Y_0} \quad (9.24)$$

$$Y_2 = \frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0)}{k_{tc} \cdot Y_0 + k_{td} \cdot Y_0} \quad (9.25)$$

Momento do Polímero Morto

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0,5 \cdot k_{tc} \cdot Y_0^2 + k_{td} \cdot Y_0^2 \quad (9.26)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 \quad (9.27)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_{tc} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1) + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 \quad (9.28)$$

$Q_i$	momento de ordem $i$ do polímero morto [mol/L]
-------	---

### ***Pesos Moleculares***

Os pesos moleculares, por sua vez podem ser obtidos aplicando as definições:

$$\bar{M}_n = MW \cdot \frac{Q_1}{Q_0} \quad (9.29)$$

$$\bar{M}_w = MW \cdot \frac{Q_2}{Q_1} \quad (9.30)$$

MW	peso molecular do monômero
Mn	peso molecular médio numérico do polímero
Mw	peso molecular médio ponderal do polímero

## **9.5. Sistema Final de Equações e Solução Numérica**

O sistema de equações que deve ser resolvido é composto pelas seguintes equações:

$$\frac{dN_I}{dt} = F_{in} - F_{out} - k_d \cdot [I] \cdot V \quad (9.9)$$

$$\frac{dN_M}{dt} = F_{in} - F_{out} - R_p \cdot V \quad (9.1)$$

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (9.8)$$

$$V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x) \quad (9.15)$$

$$\varepsilon = \left( \frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (9.16)$$

$$Vf = \sum [0,025 + \alpha_j \cdot (T - Tg_j)] \cdot \phi_j \quad (9.13)$$

$$gt = \left( \frac{\overline{M}_{W,crit}}{\overline{M}_W} \right)^m \cdot \exp \left[ -A \cdot \left( \frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right] \quad (9.11)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0,5 \cdot k_{tc} \cdot Y_0^2 + k_{td} \cdot Y_0^2 \quad (9.26)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 \quad (9.27)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_{tc} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1) + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 \quad (9.28)$$

$$Y_0 = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_j \cdot [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0,5} \quad (9.23)$$

$$Y_1 = \frac{2 \cdot f \cdot k_j \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0}{k_{tc} \cdot Y_0 + k_{td} \cdot Y_0} \quad (9.24)$$

$$Y_2 = \frac{2 \cdot f \cdot k_j \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0)}{k_{tc} \cdot Y_0 + k_{td} \cdot Y_0} \quad (9.25)$$

$$x = \frac{N_{MO} - N_M}{N_{MO}} \quad (9.14)$$

$$\bar{M}_n = MW \cdot \frac{Q_1}{Q_0} \quad (9.29)$$

$$\bar{M}_w = MW \cdot \frac{Q_2}{Q_1} \quad (9.30)$$

A solução do sistema requer a integração das equações diferenciais ao longo do tempo de polimerização e pode ser realizada utilizando subrotinas numéricas como Runge-Kutta, DASSL entre outras.

## 10. BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

### 10.1. Geral

- Brandrup, J. & Immergut, E.H., *Polymer Handbook*. Wiley, New York, 1975.
- Chanda, M., *Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide*. Marcel Dekker, New York, 2000.
- Cheremisinoff, N.P., *Handbook of Polymer Science and Technology and Properties*. Marcel Dekker, New York, 1989.
- Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ.Press, Ithaca, New York, 1953.
- Grulke, E.A., *Polymer Process Engineering*. Prentice Hall, New York, 1994.
- Mezaki, R. & Ma, G.H. *Rate Equations of Polymerization Reactions*. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 1997.
- Moritz, H.U. Increase in Viscosity and its Influence on Polymerization Processes. *Chem.Eng.Technol.*, **12**, 71-87, 1989.
- Odian, G., *Principles of Polymerization*. McGraw-Hill, New York, 1991.

### 10.2. Radicais Livres

- Cardenas, J.N. & O'Driscoll, K.F. High Conversion Polymerization I. Theory and Application to Methyl Methacrylate. *J.Pol.Sci.*, **14**, 883, 1976.
- Dube, M.A., Soares, J.B.P., Penlidis, A. & Hamielec, A.E. Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, SemiBatch and Continuous Reactors: A Review. *Ind.Eng.Chem.Res.*, **36**, 966-1015, 1997.
- Gao, J. & Penlidis, A. A Comprehensive Simulator/Database Package for Reviewing Free Radical Homopolymerizations. *J.Macromol.Sci.Reviews in Macromol.Chem. Phys.*, **C36**(2), 199-380, 1996.

- Gao, J. & Penlidis, A. A Comprehensive Simulator/Database Package for Reviewing Free Radical Copolymerizations. *J.Macromol.Sci.Reviews in Macromol.Chem. Phys.*, **C38**(4), 651-780, 1998.
- Ham, G.E., *Vinyl Polymerization*. Marcel Dekker, New York, 1967.
- Hamielec, A.E., MacGregor, J.F. & Penlidis, A. Multicomponent Free-Radical Polymerization in Batch, Semi-Batch and Continuous Reactors. *Makromol.Chem., Macromol.Symp.*, **10-11**, 521-570, 1987.
- Mahabadi, H.K. & O'Driscoll, K.F. Termination Rate Constant in Free Radical Polymerization. *J.Pol.Sci.*, **15**, 283, 1977.
- North, A.M., *The Kinetics of Free Radical Polymerization*. Pergamon, New York, 1966.
- Palmer, D.E., McManus, N.T. & Penlidis, A. Copolymerization with Depropagation: A Study of  $\alpha$ -Methyl Styrene/Methyl Methacrylate in Bulk at Elevated Temperatures. *J.Pol.Sci.A*, **39**, 1753-1763, 2001.
- Palmer, D.E., McManus, N.T. & Penlidis, A. Copolymerization with Depropagation: A Study of  $\alpha$ -Methyl Styrene/Methyl Methacrylate in Solution at Elevated Temperatures. *J.Pol.Sci.A*, **38**, 1981-1990, 2000.
- Polic, A.L., Duever, T.A. & Penlidis, A. Case Studies and Literature Review on the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios. *J.Pol.Sci.A*, **36**, 813-822, 1998.

### 10.3. Controle Difusional

- Marten, F.L. & Hamielec, A.E. High-Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene. *J.Appl.Polym.Sci.*, **27**, 489-505, 1982.
- Soh, S.K. & Sundberg, D.C. Diffusion-Controlled Vinyl Polymerization. I. The Gel Effect. *J.Pol.Sci.*, **20**, 1299-1313, 1982.
- Soh, S.K. & Sundberg, D.C. Diffusion-Controlled Vinyl Polymerization. II. Limitations on the Gel Effect. *J.Pol.Sci.*, **20**, 1315-1329, 1982.

Soh, S.K. & Sundberg, D.C. Diffusion-Controlled Vinyl Polymerization. III. Free Volume Parameters and Diffusion Controlled Propagation. *J.Pol.Sci.*, **20**, 1331-1344, 1982.

Soh, S.K. & Sundberg, D.C. Diffusion-Controlled Vinyl Polymerization. IV. Comparison of Theory and Experiment. *J.Pol.Sci.*, **20**, 1345-1371, 1982.

## 10.4. Policondensação

Carothers, W.H. An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers. *J.Am.Chem.Soc.*, **51**, 2548, 1929.

Flory, P.J. Kinetics of Polyesterification: A Study of the Effects of Molecular Weight and Viscosity on Reaction Rate. *J.Am.Chem.Soc.*, **61**, 3334, 1939.

Goel, R, Gupta, S.K. & Kumar, A. Rate Condensation Polymerization for Monomers Having Reactivities Different from their Polymers. *Polymer*, **18**, 851, 1977.

Gupta, S.K. & Kumar, A., *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*. Plenum Press, New York, 1987.

Gupta, S.K., Kumar, A. & Bhargava, A. Molecular Weight distributions and Moments for Condensation Polymerization Characterized by two Rate Constants. *Europ.Polym.*, **15**, 557, 1979.

Gupta, S.K., Kumar, A. & Bhargava, A. Molecular Weight distributions and Moments for Condensation Polymerization of Monomers having Reactivity Different from their Homologues. *Polymer*, **20**, 305, 1979.

Solomon, D.H., *Step-Growth Polymerization*. Dekker, New York, 1972.

## 10.5. Polimerização por Coordenação

Boor, J., Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press, New York, 1979.

Keii, T., *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*. Chapman & Hall, New York, 1973.

## 10.6. Polimerização Aniônica

Morton, M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*. Academic Press, New York, 1983.

## 10.7. Polimerização em Emulsão

Hansen, F.K. & Ugelstad, J. Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I: A Theory for Homogeneous Nucleation. *J.Poly.Sci.*, **16**, 1953, 1978.

Hansen, F.K. & Ugelstad, J. Particle Formation Mechanisms. In: *Emulsion Polymerization*, Ed. I.Pirma, Academic Press, New York, 51, 1982.

Min, K.W. & Ray, W.H. On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors. *J.Macro.Sci.-Revs.Macro.Chem.*, **C11(2)**, 177, 1974.

Penlidis, A., MacGregor, J.F. & Hamielec, A.E. Dynamic Modeling of Emulsion Polymerization Reactors. *AIChE J.*, **31(6)**, 881-889, 1985.

## 10.8. Propriedades dos Polímeros

Bicerano, J. *Prediction of Polymer Properties*. Marcel Dekker, New York, 1993.

Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley, New York, 1992.

VanKrevelen, D.W. *Properties of Polymers*. Elsevier, New York, 1990.