

REINALDO GIUDICI

MODELAGEM MATEMÁTICA DO
PROCESSO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLÍMEROS

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Livre Docente
junto ao Departamento de Engenharia
Química

São Paulo, 1994.

OK

REINALDO GIUDICI

Engenheiro Químico, Escola Politécnica da USP, 1983.

Mestre em Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, 1986.

Doutor em Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, 1990.

MODELAGEM MATEMÁTICA DO

PROCESSO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLÍMEROS

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Livre Docente,
junto ao Departamento de Engenharia
Química

São Paulo, 1994.

À Regina e Kelly

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido durante estágio de pós-doutorado na McMaster University, McMaster Institute for Polymer Production Technology (MIPPT), Hamilton, Ontario, Canadá. Gostaria de expressar os sinceros agradecimentos:

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de pós-doutoramento.

Ao Departamento de Engenharia Química da EPUSP, pela concessão do afastamento sabático.

Aos amigos do LSCP - Laboratório de Simulação e Controle de Processos, e em especial aos Profs. Cláudio Augusto Oller do Nascimento e Song Won Park, pela amizade, pelo incentivo e colaboração nas diversas atividades.

Aos amigos e pesquisadores do MIPPT, McMaster University, e em especial ao Prof. Archie E. Hamielec, pelas estimulantes discussões do trabalho.

E um agradecimento especial a minha esposa Maria Regina e minha filha Kelly, pelo carinho e compreensão das todas as horas.

RESUMO

Foi estudada a modelagem matemática do processo de modificação química de polímeros, que se dá por mecanismo de radicais livres, incluindo reações de cisão, formação de ligações cruzadas e enxerto de aditivos à cadeia.

A modelagem da cinética deste processo leva a uma equação integro-diferencial que descreve a variação da distribuição de massas moleculares do polímero com a conversão.

A solução numérica desta equação foi obtida discretizando-se a distribuição de tamanhos de cadeia em um número de pontos nodais, e resolvendo as equações diferenciais ordinárias resultantes pelo método preditor-corretor de Adams. A distribuição é recuperada por um interpolador "spline" cúbico, o qual é usado para a avaliação das integrais. A solução assim obtida apresenta pequenas perturbações próximo ao ponto de gel.

Foi estudado o processo de degradação de polipropileno, no qual a cisão é a reação dominante. Com base em dados experimentais obtidos na literatura, foram estimados parâmetros do processo.

O equacionamento clássico do processo de cisão considera que há duas maneiras de se quebrar uma cadeia para obter um dado produto, e isto só é perfeitamente válido para cadeias lineares. A previsão rigorosa de produtos gerados por cisão de cadeias ramificadas é um problema ainda aberto na literatura. Para estudar este problema, cadeias com estruturas idealizadas como pente e estrela foram consideradas na simulação. Duas alternativas foram utilizadas: uma abordagem determinística simplificada, na qual postula-se uma morfologia para toda a população de moléculas, e outra abordagem, baseada em simulação Monte Carlo, na qual a estrutura de cada cadeia é acompanhada individualmente, permitindo uma simulação mais realista do processo.

ABSTRACT

Mathematical modeling of the chemical modification of polymers by free radical mechanisms was the main scope of this work. Simultaneous reactions that take place in this process include scission, crosslinking and grafting.

An integro-differential equation describes the variation of the molecular weight distribution (MWD) with conversion.

Numerical solution was done by discretizing the MWD in a number of nodal points, and solving the system of differential ordinary equations by predictor-corrector Adams method. The distribution is interpolated using a cubic spline polynomial, that is used to evaluate the integrals. Some discrepancies are found to occur with the numerical solution near the gel point.

It was studied the degradation of polypropylene, a process in which random scission is the main reaction. By fitting the model to literature data, process parameters were estimated.

The conventional approach to model scission considers that there are two ways to cut a chain to make a given product. This is exactly correct only for linear chains. The rigorous prediction of scission of branched chains is an unsolved problem in the literature. In order to study this process, two different approaches were applied and discussed. Stars and combs were used as idealized structures in the simulation with both approaches. The first approach is a simplified, deterministic one where it is assumed a simple, idealized chain morphology for all chains in the population. The second approach uses Monte Carlo methods and it is much more realistic as long as it is able to keep track of the structure of each chain during the process.

ÍNDICE

NOTAÇÃO	111
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 - MODELAGEM DA CINÉTICA DO PROCESSO	7
2.1 Considerações preliminares	7
2.2 A química das reações por radicais livres:	
estado da arte	11
2.3 Modelagem da cinética	18
2.3.1 Cisão pura	23
2.3.2 Formação de ligações cruzadas	25
2.3.3 Processos simultâneos de cisão e	
formação de ligações cruzadas	28
Capítulo 3 - ESTUDO DA SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO QUE	
DESCREVE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE CADEIA	31
3.1 Introdução	31
3.2 Algoritmo	32
3.3 Testes do algoritmo	34
Capítulo 4 - ESTUDO DO PROCESSO DE CISÃO DE POLIPROPILENO	39
4.1 Introdução	39
4.2 Avaliação da eficiência do iniciador	45
4.3 Uma idéia para a avaliação do grau de segregação	51

Capítulo 5 - ESTUDO DA MODELAGEM DA CISÃO DE	
CADEIAS RAMIFICADAS	54
5.1 Introdução	54
5.2 Abordagem cinética	56
5.2.1 Cadeias com forma de estrela	58
5.2.2 Cadeias com forma de pente	60
5.2.3 Resultados obtidos com a abordagem cinética ..	63
5.3 Abordagem estocástica: simulação Monte Carlo	70
5.3.1 Efeito do número de cadeias usadas na simulação	72
5.3.2 Efeito do tipo de geometria das cadeias ramificadas iniciais	73
5.4 Comparação entre as metodologias	78
Capítulo 6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

NOTAÇÃO

a_j, b_j, c_j, d_j	coeficientes do polinômio "spline" cúbico no intervalo j
A	concentração de aditivo (mol/l)
B_3, B_4	número total de ramificações tipo Y e tipo X respectivamente por unidade de volume de polímero (l^{-1})
b_3, b_4	número médio de ramificações tipo Y e tipo X por cadeia
$c(i, j)$	tamanho do ramo j da cadeia i
d	número médio de unidades monoméricas dentro de cada pedaço linear de cadeia, isto é, dentro de cada ramificação ou contido entre dois pontos de ramificação adjacentes
E	número total de carbonos primários por unidade de volume de polímero (l^{-1})
e	número médio de pontas por cadeia
f	eficiência do iniciador
F_r	fração molar de cadeias poliméricas de tamanho r
H_k	peso da quadratura gaussiana no ponto k
I	concentração de iniciador (mol/l)
$k(s, r)$	constante de velocidade de cisão da ligação r de uma cadeia de tamanho s
k_{cs}	constante de velocidade de cisão β (s^{-1})
k_d	constante de velocidade de decomposição do iniciador (s^{-1})
k_{ha}	constante de velocidade de abstração de hidrogênio ($mol^{-1}s^{-1}l$)
k_t, k_{td}, k_{tc}	constantes de velocidade de terminação, de

terminação por desproporcionamento e de terminação
por combinação ($\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)

k_{ax}	constante de velocidade de enxerto com o radical tipo x ($\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)
L_t	número total de ligações entre meros na população de cadeias
M	número médio de segmentos lineares em uma cadeia pente
M_m	massa molar de uma unidade monomérica (g/mol)
\bar{M}_n	massa molar média numérica
\bar{M}_w	massa molar média mássica
\bar{M}_z	massa molar média z
$N_b(i)$	número de ramos da cadeia i
N_r	número de moléculas de polímero de tamanho r
$p(i,j)$	posição do ramo j na cadeia principal da molécula i
P_r	concentração molar de polímero de tamanho r (mol/l)
P_D	polidispersidade, definida na equação (2.8)
Q_i	momento de ordem i da distribuição de tamanhos de cadeia
q_i	momento relativo de ordem i
r, s	número de unidades monoméricas da cadeia
\bar{r}_n	tamanho de cadeia médio numérico
\bar{r}_w	tamanho de cadeia médio mássico
\bar{r}_z	tamanho de cadeia médio z
R_r^e	concentração de radicais primários (mol/l)
$R_r^{e'}$	concentração de radicais primários com radical ativo em molécula de aditivo enxertada à cadeia polimérica (mol/l)
R_r^b	concentração de radicais secundários e terciários (mol/l)
$R_r^{e'}$	concentração de radicais secundários e terciários com radical ativo em molécula de aditivo enxertada à cadeia

(mol/l)

R_o	concentração de radicais gerados pelo iniciador (mol/l)
R_o'	concentração de radicais gerados pelo iniciador e combinados com molécula de aditivo (mol/l)
S_k	ponto k-ésimo da quadratura gaussiana
u	grau de cisão
x	grau de formação de ligações cruzadas tipo H (ou X)
y	grau de formação de ramificações tipo T (ou Y)
Y_o^x	concentração total de radicais tipo x
$w(r), w_r$	fração mássica de polímero de tamanho r
w_s	fração mássica de sol
z	grau de modificação total do polímero

Letras gregas

$\alpha, \beta_2, \beta_3, \beta_4$	parâmetros cinéticos
ρ	variável definida por $\rho = \ln r$
$\phi(s, r)$	número de possibilidades de obter uma cadeia de tamanho r por cisão de uma cadeia de tamanho s

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema de uma extrusora de rosca simples.	4
Figura 1.2. Interações de fenômenos na extrusão reativa (segundo Tzoganakis, 1989).	4
Figura 2.1. Representação pictórica dos diferentes tipos de radicais (Hamielec et al., 1991b).	16
Figura 2.2. Representação pictórica dos tipos de ramificação... ..	22
Figura 2.3. Propriedades do polímero nas regiões pré-gel e pós-gel, segundo Hamielec et al. (1991b). No período pós-gel, as propriedades mostradas referem-se apenas à fração de gel.	28
Figura 3.1. Comparação entre a solução numérica da equação (2.55) com a solução em série dada pela equação (3.11).	37
Figura 4.1. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2). Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92)	47
Figura 4.2. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2). Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).	48
Figura 4.3. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2). Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).	49
Figura 4.4. Comparação entre os valores de grau de cisão experimentais e calculados. Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).	50
Figura 4.5. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2), para amostras de peróxido (a) uniformemente distribuído e (b) segregado. Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).	52
Figura 5.1. Exemplos de estruturas com 11 meros e possíveis pontos de cisão para obter produtos com 8 e 3 meros. As setas indicam as possibilidades de cisão. Observe que no caso da estrutura (d), não é possível obter produto com 8 meros. Observe também que no caso da cadeia (c), o produto com 8 meros pode ter estrutura diferente dependendo do ponto de cisão.	55

Figura 5.2. Idealização da morfologia das cadeias poliméricas como considerado nos modelos, e respectivas funções $\phi(r,s)$: (a) molécula em forma de estrela; (b) molécula em forma de pente ou espinha de peixe.....	61
Figura 5.3. Comparação entre os termos de cisão para cadeias lineares, estrela e pente.	64
Figura 5.4. Comparação entre os diversos termos integrais do 2º membro da equação (3.1) para uma distribuição inicial tipo mais provável. O termo de cisão foi calculado supondo cadeias lineares.	66
Figura 5.5. Modificação do modelo pente para permitir avaliar o termo de cisão para valores não-inteiros de b_3 e b_4	68
Figura 5.6. Comparação entre as distribuições obtidas para cisão de cadeias lineares, pente e estrela.	69
Figura 5.7. Efeito do número de cadeias iniciais sobre as previsões da simulação Monte Carlo. Grau de cisão $u = 0,0555$, distribuição inicial uniforme com cadeias em forma de estrela e $r_{no} = 360$	74
Figura 5.8. Estruturas consideradas como iniciais para a simulação Monte Carlo.	74
Figura 5.9. Comparação dos resultados obtidos para cisão de cadeias lineares, pente e estrela, usando simulação Monte Carlo.	76
Figura 5.10. Comparação dos resultados obtidos para cisão de cadeias lineares, pente e estrela, usando simulação Monte Carlo: (a) distribuições de cada subpopulação; (b) distribuições globais.	77

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1. Reações elementares envolvidas no mecanismo de modificação de polímeros por radicais livres (Hamielec et al., 1991b). 17
- Tabela 4.1. Alguns estudos sobre cisão de polipropileno. 40

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No processo de extrusão reativa, ou extrusão com reação simultânea, polímeros são sintetizados ou modificados em uma extrusora. Este tipo de processo tem sido reconhecido como uma maneira de produzir novos polímeros de modo econômico e tecnicamente viável, e por isso tem recebido atenção crescente como objeto de estudos tanto a nível acadêmico como industrial.

Polímeros classificados como "commodities", como por exemplo as poliolefinas, que são produzidos em grandes volumes e com baixo custo unitário, podem ser modificados por extrusão reativa para obter polímeros classificados como especialidades ("specialties"), de maior valor econômico. Estes novos polímeros apresentam melhores propriedades físicas e/ou químicas, mais adequadas para uma determinada aplicação ou processamento.

Apesar de que extrusoras tem sido tradicionalmente utilizadas para misturar e processar plásticos, seu potencial como reator químico tem sido reconhecido e pesquisado nos últimos anos. Uma das vantagens do processamento reativo é que novos produtos podem ser obtidos sem a necessidade de modificar os processos industriais existentes. Além disso, a extrusora admite processar materiais com elevadas viscosidades. As reações podem ser feitas sem a necessidade de adição de solvente e de sua posterior recuperação; as reações são feitas no material derretido, com uma história térmica mais simples, e então o material pode ser imediatamente injetado em moldes. Isto faz o processo mais rápido e mais eficiente em termos de aproveitamento de energia. O tempo de residência é normalmente menor do que em reatores batelada, minimizando possível degradação térmica de materiais instáveis. Finalmente, a extrusora tem baixo custo e boa flexibilidade operacional.

Com o crescente uso de polímeros, e de seu impacto sobre o

meio ambiente, a reciclagem de polímeros vem se tornando um importante tema para pesquisa. É usualmente difícil separar e classificar diferentes tipos de polímero e, de um modo geral a sua mistura não gera materiais de boas propriedades mecânicas, a menos que algum tipo de compatibilização seja feita no processamento. O processamento reativo em extrusoras oferece uma possibilidade de reaproveitamento de polímeros com um melhor controle sobre as propriedades do material reciclado.

A despeito da grande e crescente importância industrial do processo de modificação de polímeros usando a extrusora como reator (ou talvez até por causa disso, segundo Balke et al., 1987), poucos trabalhos especificamente sobre a modelagem matemática deste processo tem sido publicados. A literatura sobre o assunto não é pouca, mas a maior parte foram trabalhos desenvolvidos empiricamente, que, se por um lado propiciaram o desenvolvimento de algumas técnicas e produtos, não levaram a uma compreensão fundamental do processo para permitir sua exploração mais ampla e eficiente.

Revisões recentes sobre o processo de extrusão reativa foram apresentadas por Tzoganakis (1989) e por Berghaus & Michaeli (1991). O processo pode ser realizado em extrusoras de simples ou de dupla rosca.

A modelagem matemática de processos de extrusão convencional (sem reação) tem sido extensivamente estudada na literatura, especialmente para extrusoras de rosca simples, cujo esquema típico é mostrado na Figura 1.1. O modelo matemático de uma extrusora deve incluir, segundo Tzoganakis (1989), a descrição dos seguintes fenômenos:

(i) comportamento do escoamento por gravidade do sólido particulado no cone de alimentação;

(ii) distribuição de temperatura e de tensão na zona de convecção dos sólidos;

(iii) velocidade de derretimento, perfil de consumo de sólido e temperatura do escoamento de polímero derretido na região de derretimento;

- (iv) aumento da pressão devido ao atrito, e mistura laminar na fase derretida, na zona de convecção e na zona de derretimento;
- (v) consumo de energia do movimento da rosca;
- (vi) escoamento sob pressão na matriz;
- (vii) condições de "surging";
- (viii) expansão do extrudado ao sair da matriz.

Em outras palavras, o modelo deve prever os perfis de velocidade, temperatura e pressão nas fases sólida e derretida. No caso de extrusão reativa, adicionalmente deve ser considerada a ocorrência das reações químicas na modelagem. Isto traz complicações devido às interações entre as reações e os fenômenos de escoamento, transferência de calor e de massa. A Figura 1.2 ilustra estas interações, que podem, dependendo do caso, ser bastante complexas.

No presente trabalho, o enfoque é dado aos aspectos da modelagem das reações químicas que o polímero sofre.

O processo de modificação ocorre por mecanismo de radicais livres, gerados a partir de decomposição de um iniciador misturado ao polímero. Os radicais livres promovem um conjunto de reações que pode levar às modificações desejadas, mas também a outras reações indesejadas. De uma maneira geral podem ocorrer simultaneamente reações de modificações de grupos terminais ou laterais do polímero, reações de cisão, de adição de moléculas diferentes à cadeia ("grafting"), de produção de ramificações ("branching") e de ligações cruzadas ("crosslinking") entre as cadeias poliméricas. A dificuldade está em promover as reações desejadas e simultaneamente evitar as indesejadas. Neste sentido é útil dispor de um modelo matemático que relacione as extensões das diferentes reações, e também as propriedades finais do polímero, com as condições de operação e com as propriedades iniciais do polímero.

Um exemplo de modificação de grupos terminais é a reação dos grupos amina em nylon-6 com compostos acrílicos; isto aumenta a resistência à fusão e a impacto do material.

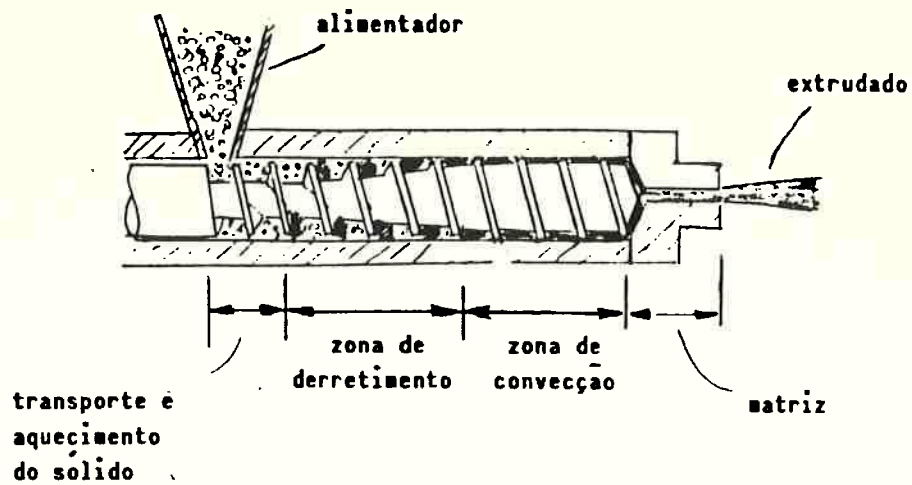


Figura 1.1. Esquema de uma extrusora de rosca simples.

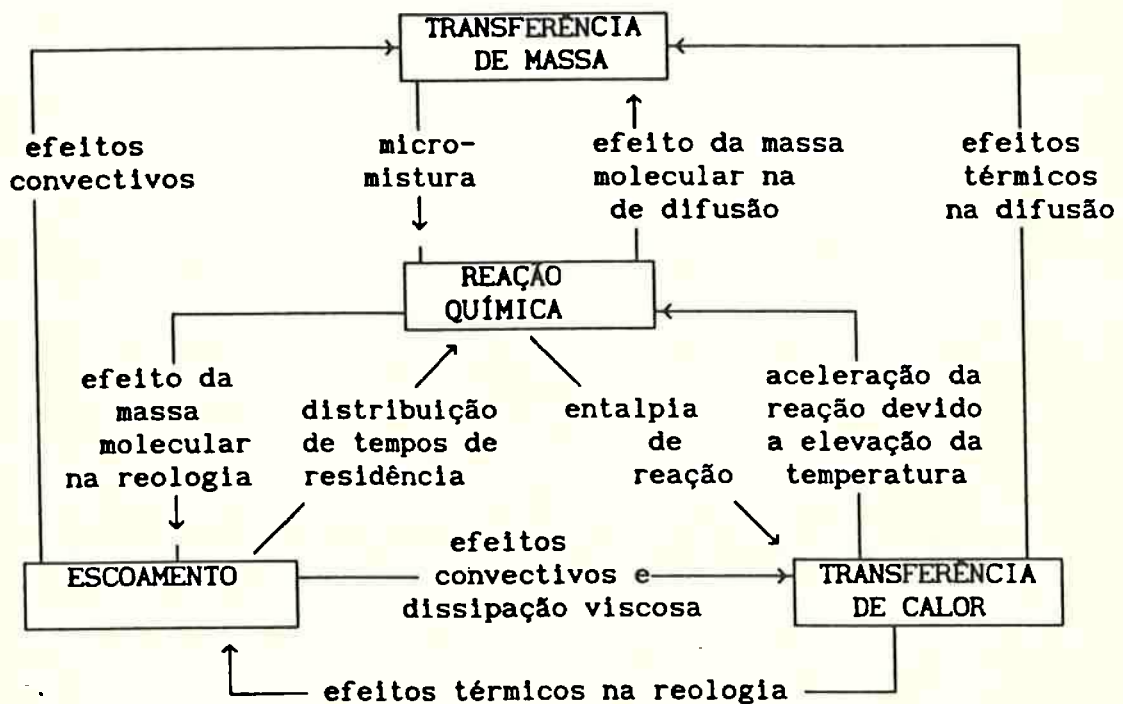


Figura 1.2. Interações de fenômenos na extrusão reativa (segundo Tzoganakis, 1989).

Um exemplo de reação envolvendo "grafting" é a aditivação de anidrido maleico ou ácido acrílico em polietileno ou polipropileno; isto torna o material mais compatível com metais, fibra de vidro e com outros polímeros.

A reação de vinilsilanos com poliolefinas pode levar a formação de ramificações e de ligações cruzadas, o que aumenta a resistência a temperatura, a solventes, a impacto sob baixas temperaturas e o módulo de flexibilidade, entre outras propriedades.

Cisão é uma importante reação de modificação de polipropileno. Este tipo de polímero é produzido industrialmente por processo tipo Ziegler-Natta. Devido à natureza deste catalisador, com uma larga distribuição de sítios ativos, o polímero produzido apresenta alto peso molecular e larga distribuição de pesos moleculares. A cisão remove a cauda de altos pesos moleculares da distribuição, permitindo obter um produto com distribuição mais estreita e de menor peso molecular médio. Isto reduz a viscosidade do polímero derretido, facilitando o processamento (reduz a temperatura de processamento e melhora a transferência de calor). Propriedades mecânicas como dureza e resistência a tensão não são afetadas. Este tipo de produto é conhecido como polipropileno de reologia controlada e é usado na fabricação de fibras e filmes e em aplicações em moldagem por injeção e por sopramento.

O objetivo do presente trabalho é estudar a modelagem matemática do processo de modificação de polímeros em extrusora, aplicado à produção de poliolefinas de propriedades controladas, envolvendo reações de cisão, formação de ligações cruzadas e de ramificações e aditivação. Especificamente, os seguintes aspectos do problema são apresentados:

- uma revisão do estado da arte sobre a modelagem da cinética do processo (Capítulo 2);
- estudo sobre a solução numérica da equação integro-diferencial que descreve a variação da distribuição de massas

moleculares com a conversão (Capítulo 3);

- estudo de aplicação ao caso de cisão de polipropileno, com estimação de parâmetros do processo (Capítulo 4);

- estudo sobre como modelar a cisão de cadeias ramificadas (Capítulo 5).

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e recomendações para continuação do trabalho.

CAPÍTULO 2

MODELAGEM DA CINÉTICA DO PROCESSO

2.1. Considerações preliminares

Antes de discutir a cinética do processo de modificação de polímeros por mecanismo de radicais livres, convém apresentar algumas definições e conceitos úteis para a exposição que se seguirá.

A variável de maior interesse na modelagem de cinética de polimerização é certamente a distribuição de massas moleculares da população de moléculas de polímero, uma vez que muitas das propriedades do polímero dependem de como as cadeias de diferentes tamanhos estão constituindo a mistura (Amundson & Luss, 1968).

A distribuição de massas moleculares (ou equivalentemente a distribuição de comprimentos de cadeia) pode ser representada como uma função densidade ou uma distribuição "diferencial" (Ray, 1972).

A distribuição pode ser definida em termos de número de moléculas N_r que contém r unidades monoméricas cada, ou, de modo normalizado, de fração numérica de moléculas F_r (ou fração molar) de polímero com r unidades monoméricas. Outra maneira de representar a distribuição é em termos de fração mássica w_r de polímero com tamanho de cadeia r , isto é, com r unidades monoméricas. Obviamente há uma interrelação entre as três formas mencionadas:

$$F_r = \frac{N_r}{\sum_{r=1}^{\infty} N_r} = \frac{w_r/r}{\sum_{r=1}^{\infty} w_r/r} \quad (2.1)$$

$$w_r = \frac{r N_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r N_r} = \frac{r F_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r F_r} \quad (2.2)$$

e a informação contida nas três maneiras é equivalente. Se a concentração molar de polímero de tamanho r é P_r (em moles/litro p.ex.), então a fração mássica e a fração molar de polímero de tamanho r são:

$$w_r = \frac{M_m r P_r}{M_m \sum_{r=1}^{\infty} r P_r} = \frac{r P_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r P_r} \quad (2.3)$$

$$F_r = \frac{P_r}{\sum_{r=1}^{\infty} P_r} \quad (2.4)$$

onde M_m é a massa molar da unidade monomérica, ou "mero".

Definem-se os seguintes tamanhos médios de cadeia: o comprimento de cadeia médio numérico \bar{r}_n , o comprimento médio mássico \bar{r}_w , e o comprimento de cadeia médio-z \bar{r}_z , respectivamente por:

$$\bar{r}_n = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r N_r}{\sum_{r=1}^{\infty} N_r} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r F_r}{1} = \frac{1}{\sum_{r=1}^{\infty} w_r / r} \quad (2.5)$$

$$\bar{r}_w = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 N_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r N_r} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 f_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r f_r} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r w_r}{\sum_{r=1}^{\infty} w_r} \quad (2.6)$$

$$\bar{r}_z = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^3 N_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 N_r} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^3 f_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 f_r} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 w_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r w_r} \quad (2.7)$$

De modo equivalente, podem ser definidas massas moleculares médias, bastando multiplicar o comprimento de cadeia médio pelo valor de M_m , para obter a correspondente massa molecular média:

$$\bar{M}_n = \bar{r}_n M_m$$

$$\bar{M}_w = \bar{r}_w M_m$$

$$\bar{M}_z = \bar{r}_z M_m$$

A polidispersidade P_D é um parâmetro comumente usado para caracterizar o espalhamento da distribuição, e é definido por:

$$P_D = \bar{r}_w / \bar{r}_n \quad (2.8)$$

Para uma população uniforme de moléculas, isto é, todas as cadeias com o mesmo tamanho (também dita distribuição monodispersa), tem-se $P_D = 1$. Quanto mais "espalhada" for a distribuição, maior o valor da polidispersidade.

Uma alternativa frequentemente utilizada na modelagem de cinética de reações de polimerização é recorrer aos momentos para representar a distribuição de massas moleculares. O conhecimento de alguns dos momentos da distribuição permite a avaliação de massas moleculares médias, o que pode ser informação suficiente para muitas aplicações.

Define-se momento (absoluto) de ordem i da distribuição por:

$$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i P_r \quad (2.9)$$

e momento relativo de ordem i por:

$$q_i = Q_i / Q_1 \quad (2.10)$$

A interpretação física dos primeiros momentos é clara: o primeiro momento (Q_1) é o número total de unidades monoméricas ligadas às cadeias de polímero por unidade de volume, e o momento zero (Q_0) é o número de cadeias de polímero por unidade de volume.

Conhecidos os primeiros momentos, os tamanhos médios de cadeia e a polidispersidade podem ser calculados:

$$\bar{r}_n = Q_1 / Q_0 = q_1 / q_0 \quad (2.11)$$

$$\bar{r}_w = Q_2 / Q_1 = q_2 / q_1 \quad (2.12)$$

$$\bar{r}_z = Q_3/Q_2 = q_3/q_2 \quad (2.13)$$

$$P_D = Q_0 Q_2 / Q_1^2 = q_0 q_2 / q_1^2 \quad (2.14)$$

Outro artifício de utilidade na modelagem de cinética de sistemas é o emprego da aproximação do tamanho de cadeia por variável contínua. O comprimento de cadeia, r , é na verdade uma variável discreta, que só assume valores inteiros desde 1 até virtualmente infinito. Se, ao invés de um tratamento discreto, a representação é feita sob forma de variável contínua em r , os somatórios nas equações acima são convertidos em integrais.

Lembrando que a fração mássica de polímero da tamanho r pode ser escrita na forma:

$$w(r) = w_r = r P_r / Q_1 \quad (2.15)$$

os momentos relativos são calculados por:

$$q_1 = \int_1^{\infty} r^{1-1} w(r) dr \quad (2.16)$$

O erro introduzido pela aproximação do tamanho de cadeia por variável contínua pode ser avaliado, como apresentado por Zeman & Amundson (1965), usando a fórmula de somatório de Euler-MacLaurin que expressa a relação entre somas discretas e suas correspondentes integrais. Por exemplo:

$$\sum_{j=1}^{\infty} P_j = \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{P(1)+P(\infty)}{2} + \frac{1}{12} \left[\frac{dP}{dj} \Big|_{j=1} - \frac{dP}{dj} \Big|_{j=\infty} \right] + \dots \quad (2.17)$$

Observando-se que: (a) $P(1) = P_1$; (b) $P(\infty)$ e $dP/dj \Big|_{j=\infty}$ são iguais a zero pois a concentração de polímero de comprimento infinito tende a ser infinitesimal; (c) se o grau de polimerização é grande, P_1 e $dP/dj \Big|_{j=1}$ serão pequenos e os termos de ordem superior de (2.17) também serão desprezíveis em comparação com a integral, resulta que:

$$\sum_{j=1}^{\infty} P_j \approx \int_1^{\infty} P(j) dj \quad (2.18)$$

Portanto, para elevados graus de polimerização, como os tipicamente encontrados em polímeros produzidos por mecanismos de radicais livres, p.ex. poliolefinas, a aproximação por variável contínua leva a um erro desprezível.

Em alguns casos, com o conhecimento de um certo número de momentos pode ser possível reconstruir a distribuição completa de tamanho de cadeia. Tal metodologia foi proposta por Bamford & Tompa (1954) e envolve a expansão da distribuição em série de polinômios de Laguerre. Cada um dos coeficientes da expansão pode, sob certas condições, ser relacionado com um momento. Entretanto, trabalhos posteriores (p. ex. Tobita & Ito, 1992) mostraram que o método é eficiente apenas para distribuições estreitas, sendo que para distribuições mais largas o número de momentos necessário para a recuperação da distribuição aumenta rapidamente, o que inviabiliza a aplicação geral desta técnica.

2.2. A química das reações por radicais livres: estado da arte

As reações envolvidas na modificação química dos polímeros envolvem:

- cisão de cadeias poliméricas;
- ramificação de cadeias longas ("branching");
- formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas ("crosslinking");
- enxerto de outras moléculas à cadeia ("grafting").

A cisão de cadeias ocorrem pela quebra de ligações C-C da cadeia, e ocorrem preferencialmente para cadeias mais longas. Assim, uma distribuição de massa molecular larga como as usualmente encontradas em poliolefinas, tende a se estreitar e diminui o peso molecular médio. Isto reduz a viscosidade do polímero fundido e melhora a processabilidade do material. Reações de cisão são

empregadas industrialmente para a produção de polipropileno de reologia controlada, usado na fabricação de fibras e filmes.

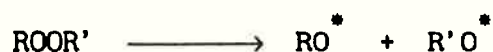
Ramificações com cadeias longas são formadas quando ocorre terminação bimolecular por combinação de radicais livres presentes na cadeia. Ligações cruzadas são formadas via terminação bimolecular envolvendo centros de radicais na cadeia principal ou reações de grupos enxertados à cadeia. Estes processos de ramificação e formação de ligações cruzadas podem, se continuados, formar redes tridimensionais, com massa molecular efetiva virtualmente infinita (de um ponto de vista de micro-escala). Este material é termorrígido, insolúvel nos melhores solventes, e é denominado gel. Dependendo da extensão da reação, pode-se formar materiais com diferentes frações de sol (material solúvel) e de gel. A parte solúvel ou sol é constituído de cadeias lineares e ramificadas. As mudanças de propriedades decorrentes de ramificações de cadeias longas e ligações cruzadas incluem: aumento na temperatura de serviço, resistência a solventes, módulo de flexibilidade, resistência a impacto a baixas temperaturas, entre outras. A formação de ligações cruzadas durante o processamento reativo deve ser cuidadosamente controlado para não danificar a extrusora.

Os enxertos em cadeias poliméricas podem ocorrer quando uma mistura de polímero, peróxido e um composto saturado ou insaturado são processados em uma extrusora. O composto enxertado ao polímero é responsável pela modificações de propriedades. Por exemplo, ácido acrílico ou anidrido maleico podem ser enxertados em PP ou PE para melhorar sua compatibilidade à combinação com compostos mais polares ou para melhorar sua adesão a metais, fibra de vidro e outros polímeros. Também antioxidantes, retardantes de chama ou pigmentos podem ser enxertados a polímeros para se obter as propriedades desejadas. Estes aditivos são quimicamente ligados ao polímero e efetivamente dispersos a nível molecular.

Hamielec et alii (1991) apresentam uma revisão sobre a cinética destas reações, as quais se dão por mecanismo de radicais livres e mostram-se efetivas na faixa de temperaturas de 175 a

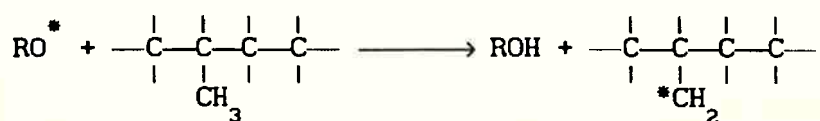
350°C e de tempos de reação de 1 a 20 minutos. Os conceitos básicos associados à modelagem da cinética do processo são expostos a seguir.

Como mencionado, o mecanismo das reações envolvidas no processo de extrusão reativa é de radicais livres. Durante a extrusão de poliolefinas, podem se formar radicais alquila por degradação termo-mecânica, entretanto normalmente as concentrações obtidas deste modo são insuficientes para os níveis de conversão desejados. A geração de radicais é provida, no caso, com o uso de iniciadores químicos, usualmente peróxidos orgânicos, os quais são misturados em pequenas quantidades ao polímero antes deste ser alimentado à extrusora, ou mesmo diretamente misturado ao polímero na extrusora. Os peróxidos se decompõem à temperatura do processo, rompendo a ligação peróxido RO-OR' e produzindo radicais livres:



Os radicais livres gerados pela decomposição do iniciador devem ser suficientemente reativos para abstrair átomos de hidrogênio das ligações C-H na cadeia do polímero; conforme o caso, pode levar à:

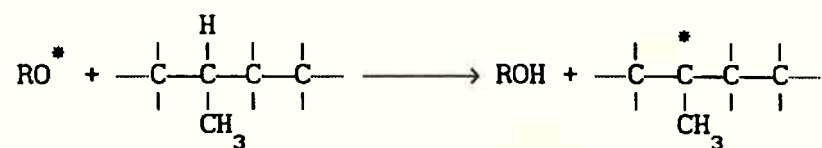
- formação de radicais primários:



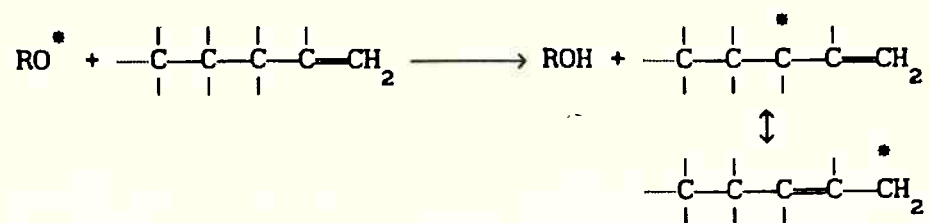
- formação de radicais secundários:



- formação de radicais terciários:

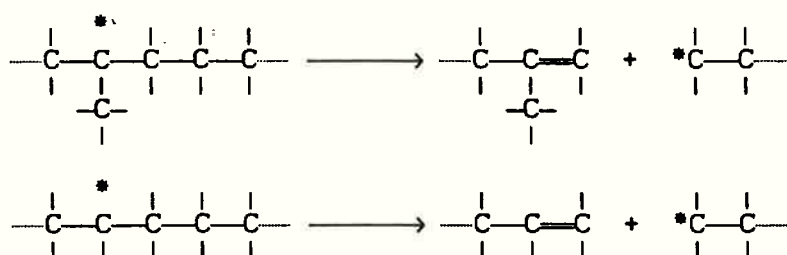


- formação de radicais alílicos:



O radical polimérico formado por abstração de H pode então participar de diferentes reações, incluindo:

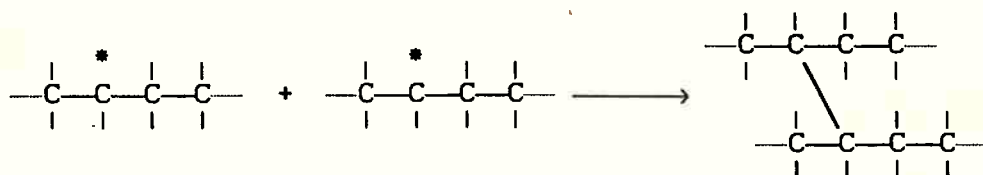
(a) cisão β , formando um radical primário e uma molécula de polímero com ligação dupla na ponta:



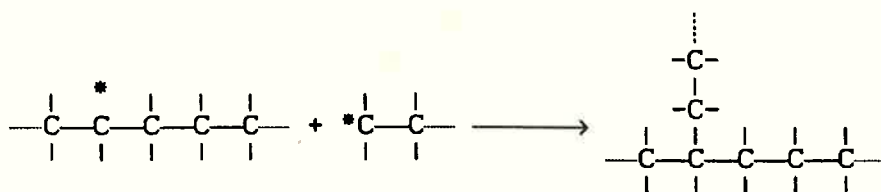
(b) terminação por combinação entre dois radicais primários:



(c) terminação por combinação entre radicais não primários, levando à formação de ligação cruzada, ou ramificação H (ou X):



(d) terminação por combinação com um radical primário e um secundário, formando uma ramificação Y (ou T):



(e) terminação por desproporcionamento, levando a uma

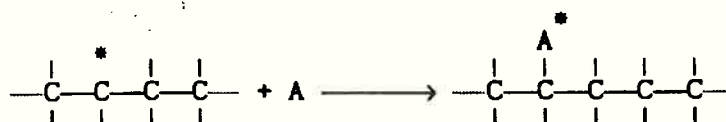
insaturação;



(f) terminação com um radical gerado pelo iniciador;



(g) reagir com uma molécula pequena A de aditivo ou de impureza (o radical formado nesta reação de "grafting" pode sofrer terminação por combinação com outros radicais, propagar com outras moléculas de aditivo, ou simplesmente ser inerte):



As extensões relativas de cisão, de ramificações de cadeias longas, de formação de ligações cruzadas e de enxerto de aditivos dependerão das velocidades relativas destas reações. No caso de polipropileno (PP) ocorre preferencialmente cisão, enquanto que polietileno (PE, homopolímero) tende a formar preferencialmente ligações cruzadas.

No caso de polipropileno (PP), o radical polimérico formado por abstração de hidrogênio é do tipo terciário, uma vez que os hidrogênios terciários são mais facilmente retiráveis. Os radicais terciários formados tendem a sofrer preferencialmente cisão. Também o efeito estérico dos grupos metil do polipropileno ajudam a evitar que os radicais poliméricos se aproximem uns dos outros para ocorrer ligação cruzada.

Os radicais poliméricos formados a partir de polipropileno sofrem cisão β quase que imediatamente após serem gerados por abstração de hidrogênio. O tempo de vida (e a concentração) dos radicais é muito pequeno para que sejam observadas ligações cruzadas via reações de acoplamento, exceto no caso de elevadas concentrações de peróxido e baixas temperaturas. As reações de formação de ligações cruzadas são de segunda ordem em relação às

concentrações de radicais e assim são incrementadas com altos níveis de iniciador. A energia de ativação para a cisão β é muito maior que a de terminação bimolecular dos radicais, e assim a formação de ligações cruzadas é favorecida por baixas temperaturas.

Uma situação em que polipropileno pode apresentar formação de ligações cruzadas em níveis significativos ocorre quando são misturados PP, peróxido e algum tipo especial de aditivo ou coagente (p. ex. p-benzo-hidroquinona, anidrido maleico, como estudado por Chodák et al., 1986). Neste caso os radicais aditivados tendem a ser mais estáveis que os radicais originais, dando tempo para que ocorram ligações cruzadas.

As reações envolvidas no mecanismo acima descrito estão esquematizadas na Tabela 2.1. Na figura 2.1 apresenta-se uma representação pictórica das espécies consideradas.

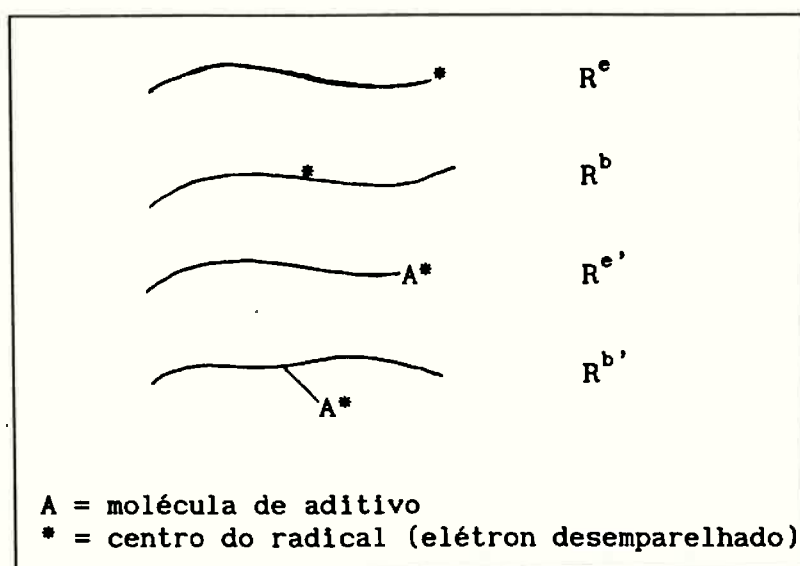


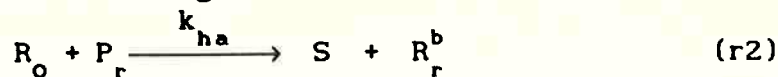
Figura 2.1. Representação pictórica dos diferentes tipos de radicais (Hamielec et al, 1991b).

Tabela 2.1. Reações elementares envolvidas no mecanismo de modificação de polímeros por radicais livres (Hamielec et al., 1991b).

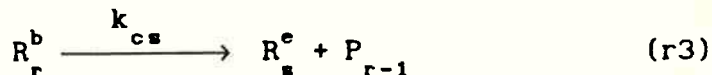
Reação 1: decomposição do iniciador



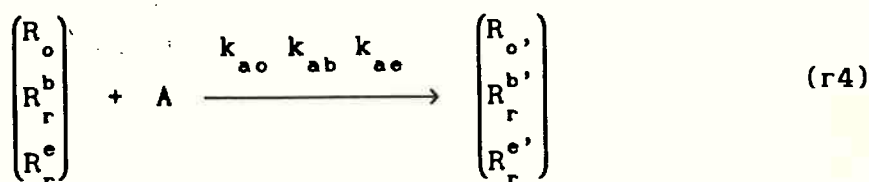
Reação 2: retirada de hidrogênio



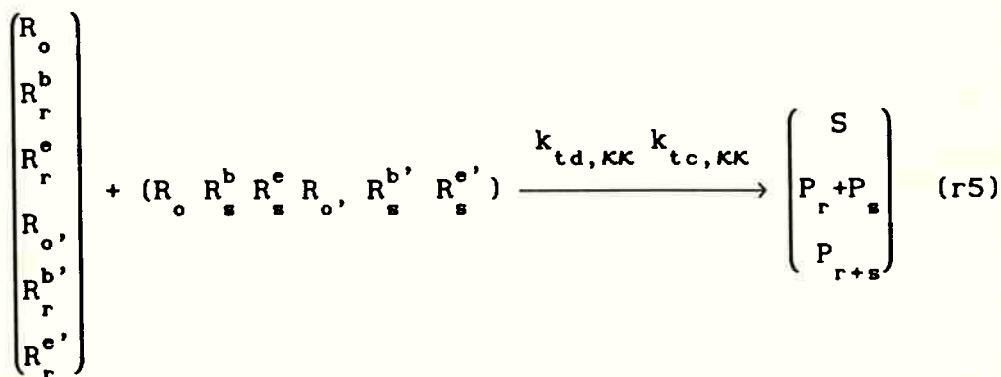
Reação 3: cisão



Reação 4: enxerto de aditivos



Reação 5: terminação



onde

- I representa uma molécula de iniciador;
 - A representa uma molécula pequena, que pode ser enxertada à cadeia como um aditivo;
 - S representa um produto secundário, formado quando o radical iniciador arranca um hidrogênio ou sofre terminação por desproporcionamento;
 - P_r representa uma cadeia de polímero de comprimento r (ou seja, com r unidades monoméricas)
 - R_r^x representa um radical com cadeia de comprimento r, sendo que o índice superior x indica:
 - b = radical polimérico no meio da cadeia (sec. ou terc.)
 - e = radical polimérico na ponta da cadeia (primário)
 - b', e' = radical está na molécula de aditivo enxertada
 - R_o representa um radical gerado pelo iniciador
 - $R_{o'}$ representa um radical iniciador aditivado
- (vide Figura 2.1 para a representação pictórica das espécies)

2.3 Modelagem da cinética

Com base no esquema de reações apresentado na Tabela 2.1, pode-se obter uma equação geral que descreve a distribuição de massas moleculares completa do polímero durante o processamento envolvendo os processos simultâneos de cisão, formação de ramificações (e ligações cruzadas) e enxerto de aditivos. Esta equação foi obtida por Zhu (1991), e a apresentação adiante neste item segue basicamente aquele trabalho.

Tomando por base as reações (r1) a (r5) apresentadas na Tabela 1, os balanços de massa para cada um dos tipos de radicais podem ser escritos na forma:

$$\frac{dR_o}{dt} = 2fk_d I - \left[k_{ha} Q_1 + k_{ao} A + \sum_x^{(o, o')} k_{t, xo} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xo} Y_o^x \right] R_o \quad (2.19)$$

$$\frac{dR_{o'}}{dt} = k_{ao} R_o A - \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xo} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xo} Y_o^x \right] R_{o'} \quad (2.20)$$

$$\frac{dR_r^b}{dt} = k_{ha} R_o r P_r - \left[k_{cs} + k_{ab} A + \sum_x^{(o, o')} k_{t, xb} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xb} Y_o^x \right] R_r^b \quad (2.21)$$

$$\frac{dR_r^{b'}}{dt} = k_{ab} R_r^b A - \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xb} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xb} Y_o^x \right] R_r^{b'} \quad (2.22)$$

$$\frac{dR_r^e}{dt} = k_{cs} \sum_{r=s}^{\infty} \frac{R_s^b}{s} - \left[k_{ae} A + \sum_x^{(o, o')} k_{t, xe} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xe} Y_o^x \right] R_r^e \quad (2.23)$$

$$\frac{dR_r^{e'}}{dt} = k_{ae} R_r^e A - \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xe} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xe} Y_o^x \right] R_r^{e'} \quad (2.24)$$

onde as concentrações totais de cada tipo de radical são dadas por

$$Y_o^x = \sum_{r=1}^{\infty} R_r^x \quad (x = b, b', e, e') \quad (2.25)$$

Y_o^x pode ser interpretado como o momento de ordem zero da distribuição de tamanhos dos radicais tipo x.

Os consumos de iniciador e de aditivo são descritos por:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (2.26)$$

$$\frac{dA}{dt} = - (k_{ao} R_o + k_{ab} Y_o^b + k_{ae} Y_o^e) A \quad (2.27)$$

O balanço de polímero estável (isto é, cadeias sem elétrons desemparelhados, ou polímero "morto") de tamanho r (ou seja, com r unidades monoméricas na cadeia) é descrito por:

$$\begin{aligned} \frac{dP_r}{dt} = & -k_{ha} R_o \cdot r P_r + k_{cs} \sum_{r=s}^{\infty} \frac{R_s^b}{s} \\ & + \sum_x^{(b, b', e, e')} \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xx} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{td, xx} Y_x^x \right] R_r^x \\ & + \frac{1}{2} \sum_x^{(b, b', e, e')} \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{tc, xx} \sum_{s=1}^{r-1} R_s^x R_{r-s}^x \end{aligned} \quad (2.28)$$

Aplicando somatório das espécies radicais desde r=1 até ∞ a cada uma das equações (2.21) a (2.24), e usando (2.25), obtem-se:

$$\frac{dY_o^b}{dt} = k_{ha} R_o Q_1 - \left[k_{cs} + k_{ab} A + \sum_x^{(o, o')} k_{t, xb} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xb} Y_x^x \right] Y_o^b \quad (2.29)$$

$$\frac{dY_o^{b'}}{dt} = k_{ab} Y_o^b A - \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xb} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xb} Y_x^x \right] Y_o^{b'} \quad (2.30)$$

$$\frac{dY_o^e}{dt} = k_{cs} Y_o^b - \left[k_{ae} A + \sum_x^{(o, o')} k_{t, xe} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xe} Y_x^x \right] Y_o^e \quad (2.31)$$

$$\frac{dY_o^{e'}}{dt} = k_{ae} Y_o^e A - \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xe} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{t, xe} Y_x^x \right] Y_o^{e'} \quad (2.32)$$

Usando a hipótese de variável contínua para o tamanho da cadeia (uma aproximação razoável para comprimentos de cadeia grandes tipicamente encontrados em polímeros obtidos por mecanismo de radicais livres), tem-se a fração mássica de polímero de

tamanho r dado por:

$$w(r) = r P_r / Q_1 \quad (2.15)$$

onde o primeiro momento Q_1 representa a massa total de polímero por unidade de volume.

Considerando adicionalmente a hipótese de estado estacionário para todas as espécies radicais [equações (2.19) a (2.24) e também (2.29) a (2.32) iguais a zero], obtém-se, após trabalho algébrico:

$$R_r^b = Y_o^b w(r) \quad (2.33)$$

$$R_r^{b'} = Y_o^{b'} w(r) \quad (2.34)$$

$$R_r^e = Y_o^e \int_r^\infty \frac{w(s)}{s} ds \quad (2.35)$$

$$R_r^{e'} = Y_o^{e'} \int_r^\infty \frac{w(s)}{s} ds(r) \quad (2.36)$$

Estas relações podem ser substituídas no balanço de polímero e, rearranjando algebricamente, é conveniente definir um grau de modificação do polímero, z , na forma:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= \frac{1}{Q_1} \left\{ k_{ha} R_o Q_1 - \sum_x^{(b, b')} \left[\sum_x^{(o, o')} k_{t, xx} R_x + \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{td, xb} Y_o^x \right] Y_o^x \right\} = \\ &= \frac{1}{Q_1} \left[k_{cs} Y_o^b + \sum_x^{(b, b')} \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x \right] \quad (2.37) \end{aligned}$$

O grau de modificação total do polímero, z , pode ser interpretado como a fração de unidades monoméricas do polímero que experimentou algum tipo de reação de modificação. Outros parâmetros cinéticos auxiliares são definidos por:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{2 k_{cs} Y_o^b - \sum_x^{(e, e')} \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x}{k_{cs} Y_o^b + \sum_x^{(b, b')} \sum_x^{(b, b', e, e')} k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x} \right) \quad (2.38)$$

$$\beta_4 = \frac{\sum_x (b, b') \sum_x k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x}{k_{cs} Y_o^b + \sum_x (b, b') \sum_x k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x} \quad (2.39)$$

$$\beta_3 = \frac{\sum_x (b, b') \sum_x k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x}{k_{cs} Y_o^b + \sum_x (b, b') \sum_x k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x} \quad (2.40)$$

$$\beta_2 = \frac{\sum_x (e, e') \sum_x k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x}{k_{cs} Y_o^b + \sum_x (b, b') \sum_x k_{tc, xx} Y_o^x Y_o^x} \quad (2.41)$$

Com estas definições, o balanço de polímero (2.28) fica finalmente na forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial w(r, z)}{\partial z} = & -w(r, z) + 2 \alpha \int_r^\infty \frac{w(s, z)}{s} ds \\ & + \frac{1}{2} \beta_4 \int_0^r [w(s, z)w(r-s, z)] ds \\ & + \beta_3 \int_0^r \left[w(s, z) \int_{r-s}^\infty \frac{w(m, z)}{m} dm \right] ds \\ & + \frac{1}{2} \beta_2 \int_0^r \left[\int_s^\infty \frac{w(m, z)}{m} dm \int_{r-s}^\infty \frac{w(m, z)}{m} dm \right] ds \end{aligned} \quad (2.42)$$

Nesta equação, cada um dos termos do segundo membro admite uma interpretação física bastante clara:

- o primeiro termo representa a taxa de consumo de cadeias de polímero por abstração de hidrogênio, que são transformadas em radicais poliméricos centrados na cadeia - secundários ou terciários;

- o segundo termo representa a taxa de produção de cadeias por cisão (uma cisão produz duas cadeias, sendo uma estável e a outra posteriormente se torna estável quando terminada por radicais gerados pelo iniciador, ou por radicais poliméricos por desproporcionamento);

- o terceiro termo representa a taxa de produção de cadeias por recombinação de radicais poliméricos centrados na cadeia (R^b ou $R^{b'}$), formando ramificações tipo X (ou tipo H);

- o quarto termo representa a taxa de produção de cadeias por recombinação de radicais poliméricos centrados no meio da cadeia (R^b ou $R^{b'}$) com radicais poliméricos centrados na ponta da cadeia (R^e ou $R^{e'}$), formando ramificações tipo Y (ou tipo T);

- e finalmente o quinto termo representa a taxa de produção de cadeias por recombinação de radicais de ponta (R^e ou $R^{e'}$).

A figura 2.2 apresenta uma representação pictórica dos processos descritos pelo terceiro e quarto termos da equação (2.42). A influência de moléculas de aditivos está implicitamente representada através das concentrações de radicais aditivados $R^{b'}$, $R^{e'}$ e R_o .

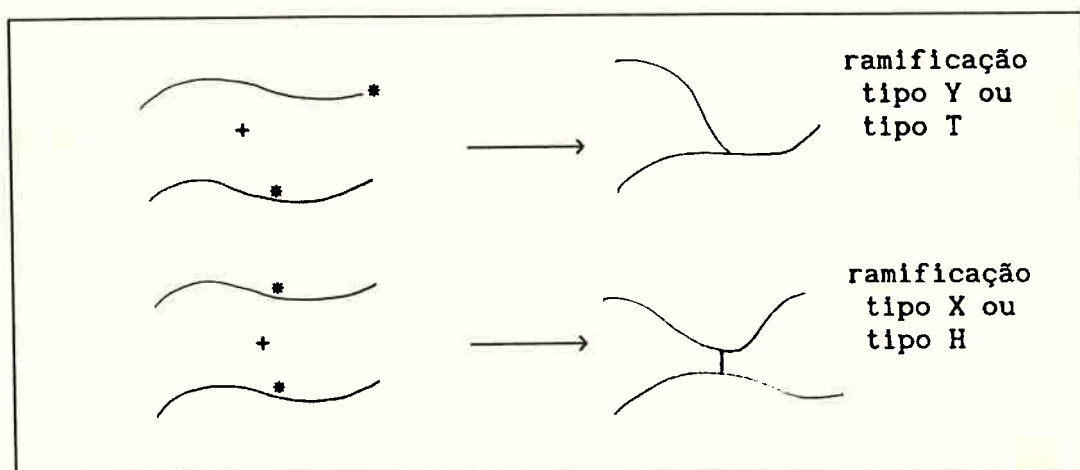


Figura 2.2. Representação pictórica dos tipos de ramificação.

Com relação ao termo de cisão, considera-se no equacionamento que há duas maneiras de se cortar uma cadeia para obter um dado produto. Isto é exatamente correto para cadeias lineares. Esta hipótese é claramente questionável, mas pode-se corrigir o equacionamento deste termo como é discutido no Capítulo 5 do presente trabalho.

A solução analítica desta equação integro-diferencial não é disponível e mesmo a sua solução numérica pode ser considerada formidável (Hamielec et al., 1991). A solução numérica desta

equação é discutida no Capítulo 3.

Os casos particulares desta equação são discutidos a seguir.

2.3.1 Cisão pura

Quando não há recombinação de radicais poliméricos, isto é, $k_{tc,xx} = 0$, os parâmetros correspondentes são:

$$z = u \quad \alpha = 1 \quad \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0 \quad (2.43)$$

e a equação de balanço se reduz a:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial w(r,u)}{\partial u} = -w(r,u) + 2 \int_r^{\infty} \frac{w(s,u)}{s} ds \quad (2.44)$$

O grau de cisão u é definido como a fração de unidades monoméricas que sofreram cisão, sendo dado por:

$$\frac{du}{dt} = \frac{k_{cs} Y_o^b}{Q_1} = \frac{k_{cs} k_{ha} R_o}{k_{cs} + k_t R_o} \quad (2.45)$$

A equação (2.45) é a mesma derivada por Saito (1958) para cisão aleatória de polímeros por radiação. A solução analítica, neste caso, é dada por (Saito, 1972):

$$w(r,u) = \left\{ w(r,0) + ur \int_r^{\infty} \left(\frac{2 + u(s-r)}{s} \right) w(s,0) ds \right\} \exp(-ur) \quad (2.46)$$

onde $w(r,0)$ é a distribuição de massas moleculares do polímero antes da cisão.

Este tipo de cisão leva à "randomização" da distribuição, uma vez que os hidrogênios disponíveis estão aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia e o ataque pelos radicais é também aleatório. Para altos graus de cisão, a distribuição final é esperada ser do tipo "randômica", conhecida na área de polímeros por "distribuição mais provável" ou distribuição de Flory:

$$w(r) = (r / \bar{r}_n^2) \exp(-r / \bar{r}_n) \quad (2.47)$$

De fato, para valores elevados de u na equação (2.44), $w(r, u)$ tende a ser proporcional a $r \cdot \exp(-ur)$. A polidispersidade da distribuição randômica é igual a 2. Assim, o processo de cisão tende a estreitar distribuições inicialmente largas (como a de poliolefinas produzidas pelo processo de polimerização Ziegler-Natta heterogêneo) e a polidispersidade tenderá a 2 para altos graus de cisão. Por outro lado, distribuições inicialmente estreitas ($P_n < 2$) tenderão a ser alargadas.

A aplicação dos momentos à equação (2.44) leva, como mostrado por Zhu (1991) e por Triacca et al. (1993), a:

$$\frac{dq_i}{du} = \frac{1-i}{1+i} q_{i+1} \quad (2.48)$$

Desta equação, para $i=0$, claramente, o momento relativo de ordem zero aumenta linearmente com o grau de cisão: $q_0 = q_{0,0} + u$, pois $q_1 = 1$. Para $i=1$, q_1 é constante, ou seja durante a cisão o número total de unidades monoméricas permanece constante (apenas é redistribuído entre as novas cadeias formadas). Portanto:

$$\frac{1}{\bar{r}_n} = \frac{1}{\bar{r}_{no}} + u \quad (2.49)$$

Para $i \geq 2$, entretanto, as equações (2.48) não "fecham", ou seja, o segundo membro da equação do momento i sempre depende do momento $i+1$. Para trabalhar com os momentos superiores, é necessário impor uma equação auxiliar para o "fechamento" do sistema, isto é, uma equação que relacione os momentos superiores com os inferiores. Para prever as variações de \bar{r}_w e \bar{r}_z , por exemplo, é preciso uma equação na forma:

$$q_3 = f(q_2, q_1, q_0) \quad (2.50)$$

Este tipo de abordagem foi usado por Tzoganakis et al (1988) modificando uma condição de fechamento proposta por Hulburt & Katz

(1964), de modo a ajustar sua distribuição inicial, na forma:

$$q_3 = 2 q_2 (2q_0 q_2 - q_1^2) / (q_0 q_1) \quad (2.51)$$

enquanto Hamielec (1990) propôs:

$$q_3 = 3 q_2^2 / 2 \quad (2.52)$$

que é exata para distribuição tipo randômica, a qual é esperada ocorrer para altos graus de cisão.

O estabelecimento de tal relação de fechamento de modo exato, no entanto, depende da distribuição inicial $w(r,0)$ e do grau de cisão u , como mostrado por Triacca et al (1992). Assim, na verdade, nenhuma regra simples para o "fechamento" dos momentos tem validade geral, mas ao contrário, somente pode aproximar razoavelmente o fechamento exato para uma dada distribuição inicial e para uma faixa de conversões. O uso de momentos acoplado com uma regra de fechamento é, contudo, um procedimento atrativo para muitas aplicações nas quais é suficiente o conhecimento apenas de valores médios de massa molecular.

2.3.2. Formação de ligações cruzadas

Quando não ocorre cisão, $k_{cs} = 0$ (não se formam radicais na ponta da cadeia tipo R^e), os parâmetros são:

$$z = x \quad \alpha = 0 \quad \beta_4 = 1 \quad \beta_3 = \beta_4 = 0 \quad (2.53)$$

O grau de modificação é agora um grau de formação de ligações cruzadas, x , definido a fração de unidades monoméricas do polímero que apresenta ramificação tipo X

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{tc} Y_o^2}{Q_1} = k_{tc} \left(\frac{k_{ha} R_o}{k_{to} R_o + k_t Y_o} \right)^2 Q_1 \quad (2.54)$$

e a equação integro-diferencial de balanço correspondente é:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial w(r,x)}{\partial x} = -w(r,x) + \frac{1}{2} \int_0^r w(s,x) w(r-s,x) ds \quad (2.55)$$

A combinação dos radicais pode levar a formação de uma rede tridimensional, de elevada massa molecular, insolúvel nos melhores solventes, chamada gel. A equação (2.55) descreve a variação da distribuição de massas moleculares na fração solúvel, isto é, $w(r)$ inclui apenas a fração sol. As reações com o polímero gel estão, entretanto, consideradas no balanço. Assim, $\int_0^\infty w(r) dr$ é a fração mássica de sol, e será igual a 1 durante o período pré-formação de gel, e depois seu valor diminuirá após o ponto de gelificação, à medida em que o sol vai sendo convertido em gel.

Ao contrário do caso cisão pura, neste caso não há, até o momento, uma solução analítica geral para esta equação com uma distribuição inicial qualquer; apenas foram desenvolvidas soluções em série, particulares para algumas distribuições iniciais (uniforme por Amemiya, 1967, e randômica por Kimura, 1962).

Uma alternativa seria resolver a equação apenas para os momentos da distribuição, para determinar valores médios de massa molecular. A equação para os momentos relativos da fração de sol correspondente à equação (2.55) é:

$$\frac{dq_1^s}{dx} = -q_{1+1}^s + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^1 \binom{1}{j} q_{j+1}^s q_{1-j+1}^s \quad (2.56)$$

No período anterior à formação de gel, Q_1^s é constante, $q_1^s=1$, e $q_1^s=q_1$, e as equações dos momentos podem ser facilmente resolvidas. As equações de interesse são:

$$dq_0/dx = 1/2 \quad (2.57)$$

$$dq_1/dx = 0 \quad (2.58)$$

$$dq_2/dx = q_2^2 \quad (2.59)$$

$$dq_3/dx = 3 q_2 q_3 \quad (2.60)$$

Resolvendo estas equações, obtêm-se as seguintes relações:

$$\bar{r}_n = \bar{r}_{no} / (1 - \frac{1}{2} \bar{r}_{no} x) \quad (2.61)$$

$$\bar{r}_w = \bar{r}_{wo} / (1 - \bar{r}_{wo} x) \quad (2.62)$$

Estas relações mostram que quando o grau de formação de ligações cruzadas x atinge o valor igual ao inverso do comprimento médio mássico do pré-polímero, o sistema inicia a formação de gel ($\bar{r}_w \rightarrow \infty$). Este ponto é dito ponto de gel ou ponto crítico de gelificação e, como mencionado anteriormente, corresponde à formação de cadeias tridimensionais com massa molecular tendendo a infinito e que são insolúveis mesmo nos melhores solventes.

No período pós-gelificação, a fração mássica de sol é menor que 1, isto é, $q_1^s = w_s < 1$. Nesta situação, não impondo nenhuma condição para o primeiro momento, as equações acima não são "fechadas", p.ex:

$$dq_0^s/dx = -q_1^s(1 - 0,5 q_1^s) \quad (2.63)$$

$$dq_1^s/dx = -q_2^s(1 - q_1^s) \quad (2.64)$$

$$dq_2^s/dx = -q_3^s(1 - q_1^s) + q_2^s q_2^s \quad (2.65)$$

e etc., ou seja, o segundo membro da equação para o momento i sempre depende do momento $i+1$. Propor equações para o "fechamento" deste sistema é difícil, devido ao desconhecimento de como varia a fração de sol com a conversão neste período. Uma aproximação para o tratamento deste problema tem sido o uso da equação recursiva proposta por Flory (1953):

$$w_s = \sum_{r=1}^{\infty} w(r, x=0) \{ 1 - (1 - w_s) x \}^r \quad (2.66)$$

Usando esta aproximação e partindo de uma distribuição inicial tipo "mais provável", Hamielec et al. (1991) calcularam as

propriedades do polímero antes e após o ponto gel, como mostrado na Figura 2.3. É interessante notar que as propriedades do polímero dependem apenas da distribuição inicial e da conversão (ou grau de modificação), sendo que esta pode ser relacionada com fatores físicos conhecidos tais como concentração de iniciador, temperatura e tempo de reação.

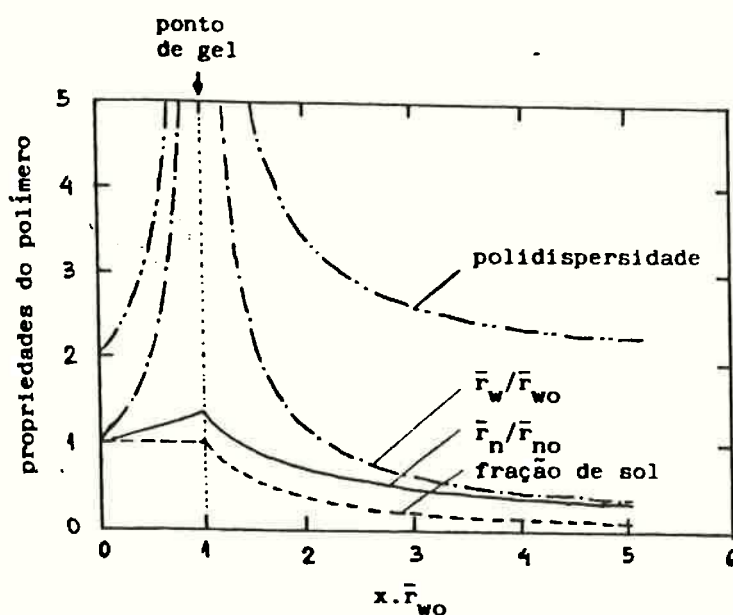


Figura 2.3. Propriedades do polímero na regiões pré-gel e pós-gel, segundo Hamielec et al. (1991b). No período pós-gel, as propriedades mostradas referem-se apenas à fração de sol.

2.3.3 Processos simultâneos de cisão e formação de ligações cruzadas

A solução analítica da equação (2.40) não é disponível, sendo necessário o uso de métodos numéricos.

Há, entretanto, um procedimento simplificado frequentemente usado (Saito, 1958), que pode levar a resultados satisfatórios sob certas condições limite. A abordagem consiste em considerar que os processos de cisão e formação de ligações cruzadas ocorrem independentemente, e em dois estágios: inicialmente cisão, e então

formação de ligações cruzadas a partir das cadeias degradadas resultantes da primeira etapa. Assim, a recombinação de radicais é suposta iniciar após a cisão ter sido completada.

Se se aceita esta hipótese, então as equações apresentadas nos itens 2.3.1 e 2.3.2 são válidas para modelar os estágios 1 e 2 respectivamente. Para um dado grau de cisão u e de formação de ligações cruzadas x , a equação (2.46) descreve a distribuição resultante da primeira etapa, a qual será condição inicial da equação (2.55) para a segunda etapa. Por exemplo, das equações (2.49) e (2.61), o comprimento médio numérico do polímero final é dado por:

$$\frac{1}{\bar{r}_n(u,x)} = \frac{1}{\bar{r}_n(u,0)} - \frac{1}{2} x = \frac{1}{\bar{r}_n(0,0)} + u - \frac{1}{2} x \quad (2.67)$$

o que significa, coerentemente, que cada cisão produz uma nova molécula enquanto que 2 cadeias formando uma ligação cruzada consomem uma cadeia. O comprimento médio mássico é obtido combinando as equações (2.62), (2.46) e (2.12):

$$\bar{r}_w(u,x) = \frac{\bar{r}_w(u,0)}{1 - \bar{r}_w(u,0)x} = \frac{\frac{2}{u} \left(1 - \frac{1}{u} \int_0^\infty \frac{1-e^{-ur}}{r} w(r,0) dr \right)}{1 - \frac{2}{u} \left(1 - \frac{1}{u} \int_0^\infty \frac{1-e^{-ur}}{r} w(r,0) dr \right) x} \quad (2.68)$$

Esta equação mostra que enquanto $u > 2x$ o comprimento médio mássico tem um valor finito; esta condição corresponde à não formação de gel. Isto quer dizer que para prevenir a gelificação, para cada ligação cruzada (duas ramificações) formada, deve ocorrer cisão de pelo menos quatro cadeias.

Outra previsão de interesse é a fração de sol e de gel. Usando a equação de Flory (2.66), e supondo uma distribuição inicial do pré-polímero do tipo randômica, equação (2.46), chega-se à seguinte relação:

$$w_s + w_s^{1/2} = \frac{2}{\bar{r}_{wo} x} + \frac{u}{x} \quad (2.69)$$

relação esta conhecida por equação de Charlesby & Pinner (1959).

O problema desta abordagem simplificada é que o processo real não ocorre em duas etapas independentes. Sabe-se que as reações de cisão e formação de ligações cruzadas ocorrem simultaneamente. Certamente esta hipótese introduz erros nas previsões, erros estes cuja significância é desconhecida até o presente. Obviamente é contraditório considerar que a recombinação de radicais poliméricos ocorra no segundo estágio mas não no primeiro. Uma vez que não há radicais de ponta de cadeia tipo R^\bullet no segundo estágio (pois não se considera ocorrência de cisão), a formação de ramificações tipo Y é conceitualmente desconsiderada nesta abordagem em dois estágios. Assim, possivelmente, esta hipótese pode ser razoável apenas para pequenos graus de cisão e de formação de ligações cruzadas (Hamielec et al, 1991).

A abordagem clássica considera, pois, que o polímero sofre todas cisões até um grau u e então toda formação de ligações cruzadas até um grau x . O'Donnell et al. (1979) sugerem um procedimento alternativo onde o material sofreria uma pequena fração do grau de cisão, Δu , e depois uma pequena fração de ligações cruzadas, Δx . Sobre a distribuição assim obtida seria feito mais um pequeno passo de cisão e outro pequeno passo de formação de ligações cruzadas, e o processo seria continuado até obter os desejados graus de modificação. Isto requer a solução numérica de (2.44) e (2.56) a cada etapa deste ciclo. Esta abordagem ainda despreza a formação de ramificações tipo Y e a terminação entre dois radicais R^\bullet , mas pode dar melhores resultados que a abordagem clássica.

A abordagem mais rigorosa consiste em resolver (2.42) numericamente. Um algoritmo para a solução numérica desta equação foi proposto por Gloor (1993), baseado na discretização da distribuição de tamanhos de cadeia, com a recuperação da distribuição via interpolação com polinômios "spline". Este algoritmo é estudado e discutido no Capítulo 3.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE CADEIA

3.1. Introdução

No Capítulo anterior foi apresentada a equação integro-diferencial que descreve a variação da distribuição de tamanhos de cadeia com a conversão durante o processo de modificação de polímeros envolvendo as reações simultâneas de cisão, formação de ligações cruzadas e enxertos, que tem a forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial w(r,z)}{\partial z} = & -w(r,z) + 2 \alpha \int_r^{\infty} \frac{w(s,z)}{s} ds \\ & + \frac{1}{2} \beta_4 \int_0^r [w(s,z)w(r-s,z)] ds \\ & + \beta_3 \int_0^r \left[w(s,z) \int_{r-s}^{\infty} \frac{w(m,z)}{m} dm \right] ds \\ & + \frac{1}{2} \beta_2 \int_0^r \left[\int_s^{\infty} \frac{w(m,z)}{m} dm \int_{r-s}^{\infty} \frac{w(m,z)}{m} dm \right] ds \end{aligned} \quad (3.1)$$

Foi comentado que não há, até o momento, uma solução analítica geral para esta equação e que mesmo sua solução numérica pode ser considerada formidável (Hamielec et al., 1991)

Gloor (1993) propôs um algoritmo para a solução numérica desta equação. O esquema proposto envolve discretizar a distribuição de tamanho de cadeia $w(r,z)$ em N pontos nodais r_j , de modo que a equação (3.1) é escrita para cada um dos N pontos para prever a variação de $w(r_j)$ com z . A distribuição completa pode ser recuperada por interpolação entre os pontos nodais usando polinômios "spline" cúbicos, tornando assim possível a avaliação das integrais que aparecem no segundo membro de (3.1). A integração na variável z das N equações diferenciais resultantes

pode ser feita usando um método passo-a-passo. Neste Capítulo tal algoritmo é testado e analisado.

3.2 Algoritmo

O esquema numérico proposto por Gloor (1993) e aplicado no presente trabalho para a solução de (3.1) envolve as seguintes etapas:

(a) é feita inicialmente uma transformação de variáveis na equação (3.1), na forma:

$$\rho = \ln r \quad (3.2)$$

$$W(\rho)d\rho = w(r)dr \quad \text{ou} \quad W(\rho) = r w(r) \quad (3.3)$$

sendo que, após esta transformação de variáveis, a equação toma a forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^\rho} \frac{\partial W(\rho, z)}{\partial z} = & -W(\rho, z) + e^\rho \left\{ 2 \alpha \int_\rho^\infty \frac{W(S, z)}{e^S} dS \right. \\ & + \frac{1}{2} \beta_4 \int_0^\rho \frac{W(S, z) W(\ln(e^\rho - e^S), z)}{e^\rho - e^S} dS \\ & + \beta_3 \int_0^\rho \left[W(S, z) \int_{\ln(e^\rho - e^S)}^\infty \frac{W(M, z)}{e^M} dM \right] dS \\ & \left. + \frac{1}{2} \beta_2 \int_0^\rho \left[\int_S^\infty \frac{W(M, z)}{e^M} dM \int_{\ln(e^\rho - e^S)}^\infty \frac{W(M, z)}{e^M} dM \right] dS \right\} \quad (3.4) \end{aligned}$$

(b) a distribuição de massas moleculares transformada $W(\rho)$ foi discretizada em N valores nodais ρ_j , cada um correspondendo a uma equação diferencial para W_j ;

(c) a distribuição é recuperada usando interpolação por "spline" cúbico, ou seja, interpolando com um polinômio cúbico diferente dentro de cada intervalo de discretização, o qual apresenta derivada e valor da função contínuos entre os intervalos;

(d) as várias integrais foram avaliadas analiticamente usando o polinômio cúbico para $W(\rho)$ entre os pontos nodais (por exemplo a

primeira integral) ou numericamente por quadratura gaussiana (as demais integrais);

(e) a integração das N equações diferenciais ordinárias para $W(\rho_j)$ ao longo da variável z foi feita usando o método preditor-corretor de Adams (subrotina LSODE).

A transformação descrita por (3.1) e (3.2) converte a distribuição na forma frequentemente utilizada para representar a distribuição de tamanhos de cadeia, ou seja a forma $W(\ln r)$ versus $\ln r$. Esta forma é análoga aos resultados obtidos quando se avalia experimentalmente a distribuição de massas moleculares usando cromatografia de permeação em gel (GPC), ou cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Do ponto de vista numérico, a transformação é adequada para melhorar a avaliação das integrais.

O uso de polinômio "spline" cúbico é recomendado tanto para a interpolação como para avaliação de quadratura a partir de pontos discretos (Kahaner et al., 1989). A técnica consiste em ajustar um polinômio de 3º grau ("cúbico") para cada intervalo entre dois pontos nodais adjacentes, impondo-se, para tanto que não só a função interpoladora seja contínua entre os intervalos, mas também que as derivadas primeira e segunda da função interpoladora o sejam. Isto leva a uma interpolação "suave" entre os pontos ao longo de todo o domínio.

Dessa forma a distribuição transformada é descrita por:

$$W(\rho, z) = a_j + b_j \rho + c_j \rho^2 + d_j \rho^3 \quad \text{para } \rho_j \leq \rho \leq \rho_{j+1} \quad (3.5)$$

As integrais do segundo membro são avaliadas dentro de cada intervalo internodal usando o interpolador "spline", e então somadas:

$$\int_{\rho}^{\infty} G(S) dS = \int_{\rho}^{\rho_{j+1}} G(S) dS + \sum_{m=j+1}^{N-1} \int_{\rho_m}^{\rho_{m+1}} G(S) dS \quad \text{para } \rho_j \leq \rho \leq \rho_{j+1} \quad (3.6)$$

onde N é o número total de pontos nodais.

A primeira integral é avaliada analiticamente usando o polinômio interpolador "spline" válido dentro de cada intervalo:

$$\int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} \frac{W(S, z)}{e^S} dS = e^{-\rho_{n+1}} \left[(a_n + b_n + 2c_n + 6d_n) + (b_n + 2c_n + 6d_n) \rho_{n+1} + (c_n + 3d_n) \rho_{n+1}^2 + d_n \rho_{n+1}^3 \right] - e^{-\rho_n} \left[(a_n + b_n + 2c_n + 6d_n) + (b_n + 2c_n + 6d_n) \rho_n + (c_n + 3d_n) \rho_n^2 + d_n \rho_n^3 \right] \quad (3.7)$$

As demais integrais de (3.4) são avaliadas numericamente usando quadratura gaussiana:

$$\int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} G(S) dS = \sum_{k=1}^4 H_k G(S_k) [\rho_{n+1} - \rho_n] \quad (3.8)$$

onde H_k e S_k são respectivamente os pesos e os pontos da quadratura de Gauss. Foram usados quatro pontos de quadratura dentro de cada intervalo internodal.

Os momentos zero, primeiro e segundo da distribuição, genericamente dados por:

$$q_1 = \int_0^{\infty} r^{1-1} w(r) dr \quad (3.9)$$

podem ser avaliados analiticamente de modo análogo à equação (3.7), possibilitando obter os comprimentos de cadeia médios numérico e mássico e a polidispersidade. O primeiro momento corresponde à fração de sol, e assim pode-se calcular as frações de sol e gel em função do grau de modificação.

3.3 Testes do algoritmo

Gloor (1993) apresenta um estudo comparando a solução numérica de (3.1) com a abordagem clássica de separar a cisão e formação de ligações cruzadas em duas etapas em série.

Gloor (1993) estimou o erro deste algoritmo calculando as integrais para o caso de uma distribuição do tipo mais provável, para a qual as integrais podem ser obtidas analiticamente. Usando pontos igualmente espaçados no domínio $\ln r$, ele observou que pelo menos 25 pontos de discretização devem ser utilizados, e que mais que 100 pontos talvez sejam desnecessários.

O algoritmo funciona muito bem para simular processo envolvendo exclusivamente cisão. A solução numérica concorda muito bem com a solução analítica dada por Saito (1972), equação (2.46), como mostrado por Gloor (1993) e Triacca et al. (1993).

Entretanto, quando se simula o processo só com formação de ligações cruzadas, em que ocorre formação de gel, observam-se certas disparidades próximo ao ponto de gel. Para investigar melhor este ponto, considere o processo envolvendo exclusivamente a formação de ligações cruzadas, descrito pela equação (2.55), para o qual é possível obter solução analítica para certas distribuições iniciais:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial w(r,x)}{\partial x} = -w(r,x) + \frac{1}{2} \int_0^r w(s,x) w(r-s,x) ds \quad (2.55)$$

Para o caso particular de uma distribuição inicial tipo mais provável:

$$w(r,x=0) = (r/\bar{r}_{no}^2) \exp(-r/\bar{r}_{no}) \quad (3.10)$$

a equação (2.55) admite uma solução em série na forma (Saito, 1972, Tobita, 1990):

$$w(r,x) = (r/\bar{r}_{no}^2) \exp[-(1+\bar{r}_{no} x)r/r_{no}] \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(r/\bar{r}_{no})^{3k} (x\bar{r}_{no})^k}{(k+1)!(2k+1)!} \quad (3.11)$$

Assim é possível calcular a distribuição "analiticamente" usando a equação (3.11) e numericamente resolvendo (2.55) com o algoritmo descrito, e comparar diretamente os resultados da

distribuição. Além disso, para este caso é possível obter os tamanhos médios de cadeia usando as equações (2.61) e (2.62), e as frações de sol e de gel usando (2.69) com $u=0$.

A comparação está mostrada na Figura 3.1. Observa-se que na distribuição prevista pela solução numérica aparece uma "corcova" na cauda de altos pesos moleculares, próximo ao ponto de gel. Esta corcova não existe na solução analítica. Longe do ponto de gel (antes ou depois) as diferenças entre as soluções são desprezíveis. O aumento do número de pontos de discretização foi tentado e parece não ser suficiente para reduzir esta discrepância a níveis mais adequados.

As disparidades próximo ao ponto de gel podem ser explicadas pelo fato de que a formação de gel corresponde ao aparecimento de cadeias com comprimento extremamente elevado (virtualmente infinito), mas toda a simulação é feita em um domínio finito de tamanhos de cadeia.

Outro algoritmo proposto na literatura para resolver numericamente (2.55) para uma arbitrária distribuição inicial foi apresentado por Kells & Guillet (1969) e também usado por O'Donnell et al. (1979). Basicamente esse algoritmo envolve discretização da variável r , sem a transformação (3.2), avaliação das integrais por regra de trapézios e solução do sistema diferencial ordinário resultante pelo método de Euler explícito. Esse algoritmo também falha quando a conversão se aproxima do ponto de gel. O'Donnell et al. (1979) mostraram que este algoritmo só dá resultados razoáveis para graus de modificação inferiores a 40% do ponto de gel, falhando para conversões maiores. Comparativamente, o algoritmo proposto por Gloor (1993) utiliza técnicas numéricas mais sofisticadas e permite resultados muito melhores, dando resultados aceitáveis até 90 a 95% da conversão crítica a gel.

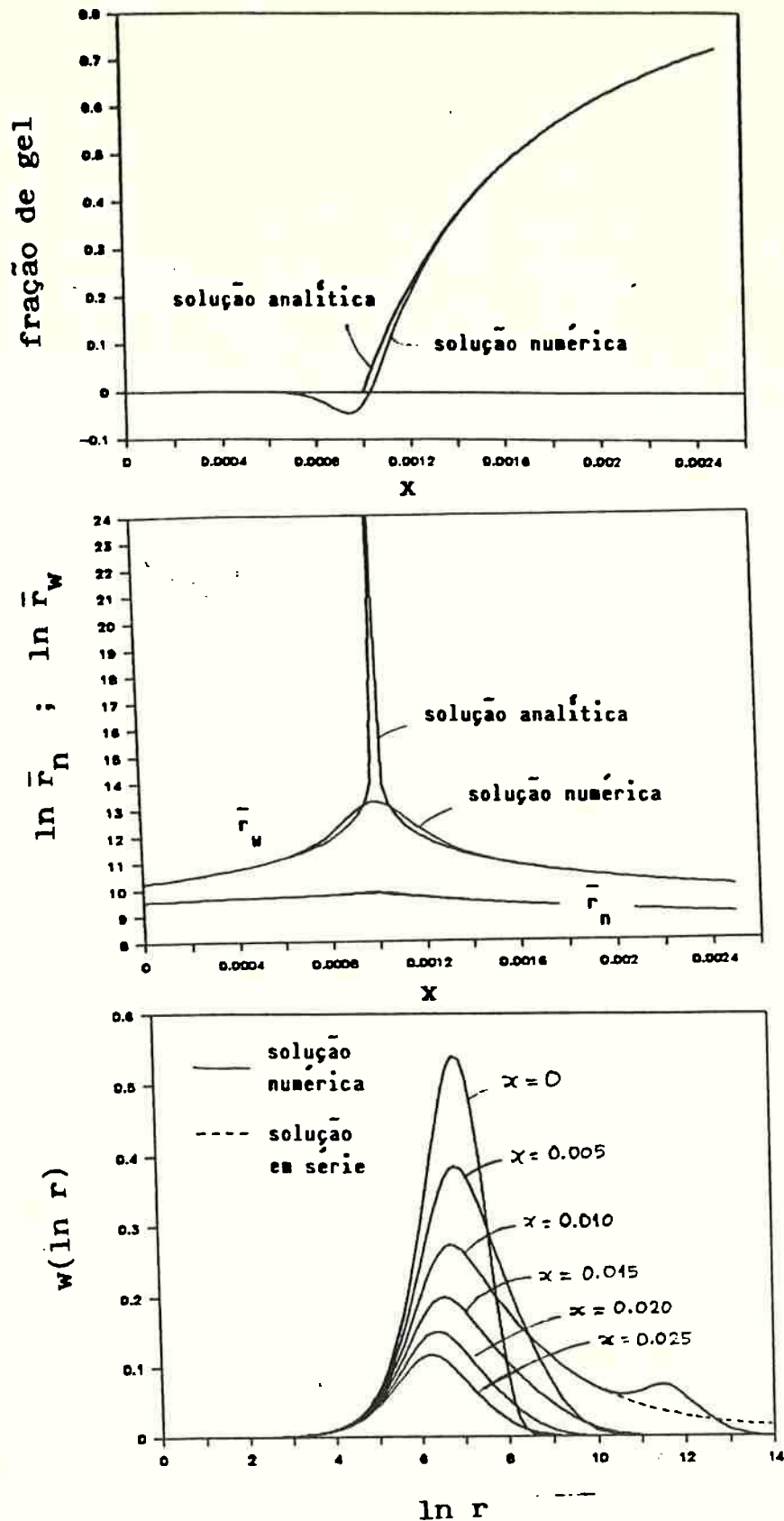


Figura 3.1. Comparação entre a solução numérica da equação (2.55) com a solução em série dada pela equação (3.11)

Enquanto o algoritmo de Gloor (1993) representa um real avanço comparado com o de Kells-Guillet (1969)/O'Donnell et al. (1979), ainda assim pode-se identificar alguma perturbação na solução numérica, perturbação esta associada especificamente ao ponto de gel. O ponto de gel sempre representa uma descontinuidade física do problema. Melhorias adicionais nestas previsões requerem pesquisa específica. Neste sentido, algumas sugestões poderiam ser estudadas, podendo-se citar:

- tentar desenvolver equações para os momentos correspondentes à equação (3.1); possivelmente ocorrerá problema de "fechamento" das equações;

- tentar outra transformação de domínio diferente de (3.2), de modo a representar o domínio infinito necessário para representar a formação de gel;

- tentar representar a parte da cauda de altos pesos moleculares (onde aparecem os erros no ponto de gel) por alguma expressão conveniente, de maneira a permitir incluir esta porção do domínio no equacionamento.

Estas idéias ainda são algo especulativas, mas sua validade poderá ser avaliada em estudos futuros.

C A P Í T U L O 4

ESTUDO DO PROCESSO DE CISÃO DE POLIPROPILENO

4.1. Introdução

Polipropileno (PP) é um termoplástico de grande importância comercial e é produzido industrialmente empregando catalisador tipo Ziegler-Natta. Este tipo de catalisador produz polímero de alto grau de cristalinidade, o que resulta em excelentes propriedades mecânicas. Por outro lado, o polímero produzido apresenta distribuição de tamanhos de cadeia bastante ampla e elevada massa molecular média. Valores típicos para a massa molecular média mássica variam entre 3×10^5 e 7×10^5 com polidispersidade até 20. Com estas características o material apresenta alto grau de elasticidade o que dificulta o seu processamento.

No processo de modificação de PP, o processo predominante é o de cisão. O processo é feito em extrusora, adicionando peróxidos que agem como fonte de radicais livres. As cadeias maiores tem maior probabilidade de ser atacada por um radical livre, resultando do processo uma redução da cauda de altos pesos moleculares da distribuição e um estreitamento da mesma. Este processo produz o chamado polipropileno de reologia controlada, com melhores propriedades de processamento.

Dentre os processo de modificação de poliolefinas este é o que tem sido mais estudado. Na Tabela 4.1 são mostrados alguns dos principais estudos realizados com cisão de PP.

As técnicas de processamento utilizadas incluem extrusão (contínua), ampoulas (estática), calorimetria diferencial (estática) e reômetro (batelada). As análises utilizadas para caracterizar o produto incluem cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), que fornecem a

distribuição de massas moleculares e as respectivas médias, e MFI ("melt flow index") de viscosidade, que dão apenas uma indicação indireta da variação da distribuição e das propriedades de escoamento.

Tabela 4.1. Alguns estudos sobre cisão de polipropileno.

Autor(es)	Iniciador e modo de misturá-lo	Técnica de Processamento	T (°C)	análises
Hudec & Obdzalec (1980)	Lupersol 101 (pré-mistura)	extrusão (43 rpm)	230	GPC
Suwanda et al. (1988)	Lupersol 101 (injetado na extrusora)	extrusão (31-44 rpm)	200-220	SEC
Tzoganakis (1988)	Trigonox 101 (pré-mistura parcial)	extrusão (20-60 rpm), e ampoula	220	GPC, MFI
Ryu et al. (1991/92)	Lupersol 130 (pré-mistura)	ampoula e reômetro	210	GPC, MFI
Triacca et al. (1993)	Lupersol 101 (pré-mistura)	DSC	---	GPC
Gretzinger (1993)	Lupersol 101 e 130 (pré-mistura)	extrusão	190-210	MFI
Krell et al. (1993)	Lupersol 101 (pré-mistura com solvente)	extrusão (20 rpm)	207-227	GPC, V
Lupersol 101 = 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano Lupersol 130 = 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3 Trigonox 101 = Lupersol 101				
DSC = calorímetro de varredura diferencial GPC = cromatografia de permeação em gel SEC = cromatografia de exclusão de tamanho MFI = "melt flow index" V = viscosidade				

Como já mostrado no Capítulo 2, para o caso de cisão pura a variação da distribuição de massas moleculares é descrita por:

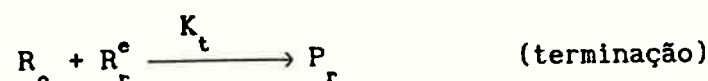
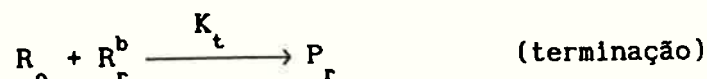
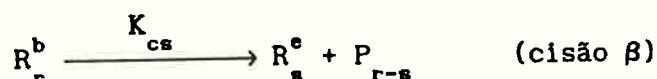
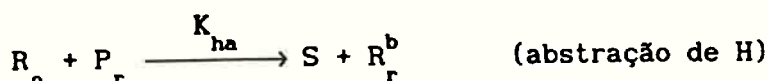
$$\frac{1}{r} \frac{\partial w(r,u)}{\partial u} = -w(r,u) + 2 \int_r^{\infty} \frac{w(s,u)}{s} ds \quad (4.1)$$

A solução analítica desta equação para uma distribuição inicial $w(r,0)$ qualquer foi apresentada por Saito (1958, 1972):

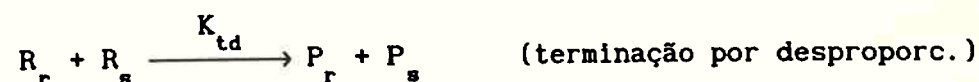
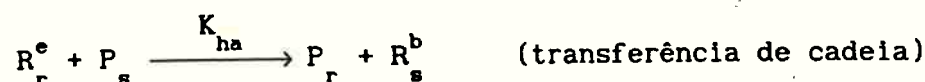
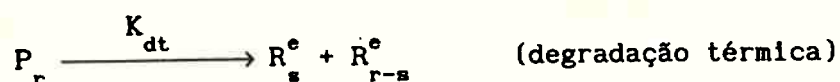
$$w(r,u) = \left\{ w(r,0) + ur \int_r^{\infty} \left(\frac{2 + u(s-r)}{s} \right) w(s,0) ds \right\} \exp(-ur) \quad (4.2)$$

O grau de cisão u é definido como a fração de unidades monoméricas que sofreram cisão.

Para calcular as mudanças na distribuição com o tempo de processamento é necessário uma relação entre o grau de cisão u e as variáveis do processo (tempo, concentrações, temperatura, etc.). Vamos considerar o seguinte esquema cinético, que é análogo ao apresentado no Capítulo 2, mas agora só com as reações de interesse para o caso de cisão:



Outras possíveis reações poderiam ser adicionalmente consideradas, por exemplo:



A degradação térmica em geral contribui pouco para o processo de cisão frente à reação de cisão via radicais livres. Como os radicais poliméricos são grandes e a terminação entre eles é limitada por difusão, é mais razoável considerar a terminação apenas entre um radical iniciador R_o e um polimérico. Pelo mesmo motivo pode-se esperar que a reação de transferência de cadeia não ocorra a níveis significativos. A terminação entre dois radicais iniciadores é implicitamente considerada na eficiência f do aproveitamento do iniciador.

Os balanços das espécies e radicais, considerando a hipótese de estado pseudo-estacionário para todos os radicais, são:

$$dR_o/dt = 2 f k_d I - (K_{ha} Q_1 + K_t Y_o) R_o = 0 \quad (4.3)$$

$$dR_r^b/dt = K_{ha} R_o r P_r - K_t R_o R_r^b = 0 \quad (4.4)$$

$$dR_r^e/dt = K_{cs} \sum_{s=r+1}^{\infty} (R_s^b / s) - K_t R_o R_r^e = 0 \quad (4.5)$$

$$dP_r/dt = K_{cs} \sum_{s=r+1}^{\infty} (R_s^b / s) + K_t R_o (R_r^e + R_r^b) - K_{ha} R_o r P_r \quad (4.6)$$

$$dI/dt = - k_d I \quad (4.7)$$

Os momentos para os radicais e para o polímero são:

$$Y_1^x = \sum_{r=1}^{\infty} r^1 R_r^x \quad (x = e \text{ ou } x = b) \quad (4.8)$$

$$Y_1 = Y_1^b + Y_1^e \quad (4.9)$$

$$Q_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r^1 P_r \quad (4.10)$$

então:

$$dY_o^b/dt = \frac{d}{dt} \sum_{r=1}^{\infty} R_r^b = K_{ha} R_o Q_1 - K_t R_o Y_o^b = 0 \quad (4.11)$$

$$dY_o^e/dt = \frac{d}{dt} \sum_{r=1}^{\infty} R_r^e = K_{cs} Y_o^b - K_t R_o Y_o^e = 0 \quad (4.12)$$

$$dY_o/dt = K_{ha} R_o Q_1 - K_t R_o Y_o = 0 \quad (4.13)$$

Definindo o grau de cisão u por

$$du/dt = K_{cs} Y_o^b / Q_1 \quad (4.14)$$

e combinando as equações acima, obtém-se, após alguma álgebra:

$$dP_r/du = -r P_r + 2 \sum_{s=r+1}^{\infty} P_s \quad (4.15)$$

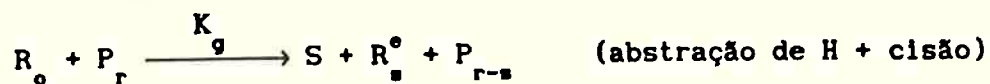
$$\frac{du}{dt} = \frac{f k_d I_1}{Q_1} \frac{1}{1 + K_t / (K_{ha} K_{cs}) (f k_d I_1 / Q_1)} \quad (4.16)$$

Transformando (4.15) usando a aproximação por variável contínua, $w(r) = r P_r / Q_1$, chega-se a (4.1).

A equação (4.16) descreve a variação do grau de cisão u com o tempo e depende das constantes cinéticas de decomposição, de cisão, de terminação e de abstração de hidrogênio. Em princípio seria possível estimar a eficiência f e o grupo de constantes $K_t / (K_{ha} K_{cs})$ a partir de dados experimentais.

Na prática, entretanto, o segundo fator do segundo membro de (4.16) é praticamente igual a 1. Uma simples análise de ordem de grandeza mostra que com valores típicos para o grupo $(f k_d I_1 / Q_1)$, du/dt fica insensível ao valor do grupo $K_t / (K_{ha} K_{cs})$. Nossas tentativas de estimar o valor deste grupo por ajuste da equação (4.16) a dados experimentais obtidos na literatura (Ryu et al., 1991/92) mostraram que o desvio-padrão estimado (e o correspondente intervalo de confiança) é maior que o valor do parâmetro, ou seja estatisticamente o parâmetro $K_t / (K_{ha} K_{cs})$ não é diferente de zero.

Outros pesquisadores (p.ex. Tzoganakis, 1988, Suwanda et al., 1988) tratam a cisão como uma reação instantânea, e juntam as reações de abstração de H e de cisão, na forma:



Quando isto é feito, e os balanços anteriores são reescritos, as constantes K_g e K_t , ou melhor os termos que carregam estas constantes, se cancelam mutuamente, e a equação final para o grau de cisão fica na forma:

$$\frac{du}{dt} = f k_d I / Q_1 \quad (4.17)$$

De fato, fazendo $K_{cs} = \infty$, a equação (4.16) se reduz a (4.17). Portanto a eficiência da decomposição do iniciador f fica sendo, na prática, o único parâmetro do processo a ser estimado, uma vez que a constante cinética de decomposição do iniciador k_d pode ser conhecida de medidas independentes (na verdade, valores de k_d são fornecidos pelos fabricantes de iniciadores comercialmente disponíveis no mercado).

A eficiência do iniciador não é 100% porque nem todo radical gerado da decomposição do iniciador consegue encontrar efetivamente uma molécula de polímero (para abstrair H e produzir uma cisão), podendo, antes disso, sofrer outras reações e ser consumido. O valor de f depende do tipo de iniciador, das condições do processo (temperatura, tempo de residência) e principalmente do modo de misturar o iniciador ao polímero (grau de segregação).

Para o caso de um iniciador bifuncional, isto é, contendo dois grupos peróxido, são gerados globalmente 4 radicais livres por molécula de iniciador completamente decomposta. Com a consideração rigorosa das reações envolvidas para iniciadores bifuncionais considerando a cisão instantânea, a equação fica na forma (Zhu, 1993):

$$\frac{du}{dt} = 2 f k_d I / Q_1 \quad (4.18)$$

Simplificadamente o aparecimento do fator 2 na equação (4.18), em relação à equação (4.17), pode ser interpretado como decorrente do fato de que uma molécula de iniciador bifuncional

(do tipo R'-OO-R"-OO-R) pode gerar por decomposição o dobro de radicais que um iniciador monofuncional (R-OO-R').

4.2. Avaliação da eficiência do iniciador

No trabalho de Ryu et al. (1991/92) são apresentados dados experimentais de distribuição de massas moleculares obtidos da degradação de polipropileno. O iniciador utilizado foi o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3, comercialmente conhecido por Lupersol 130. Sua taxa de decomposição é de primeira ordem e a constante de decomposição é dada por:

$$k_d = 7,88 \cdot 10^{15} \exp(-19125 / T(K)) \quad [s^{-1}] \quad (4.19)$$

Outros dados e condições utilizados foram:

- $M_n = 42$ (polipropileno)
- temperatura $T = 210^\circ C$
- conc. inicial de iniciador $I_0 = 0,1\%$ a $0,7\%$ (base mássica)
- distribuição inicial mostrada nas Figuras 4.1 a 4.3.
- grau de segregação: amostras microsegregadas (foram preparadas misturando o iniciador ao PP em pó e deixado evaporar o solvente)

Integrando a equação (4.7) para condições isotérmicas:

$$I = I_0 \exp(-k_d t) \quad (4.20)$$

Substituindo em (4.18) e integrando, obtém-se:

$$u = (2 f I_0 / Q_1) [1 - \exp(-k_d t)] \quad (4.21)$$

O grau de cisão u pode ser obtido a partir dos valores de comprimento médio numérico:

$$u = (1/\bar{r}_n) - (1/\bar{r}_{no}) \quad (4.22)$$

Alternativamente, como as distribuições completas são disponíveis, pode-se obter u por ajuste da equação de Saito, (4.2), às distribuições experimentais de massa molecular.

Nas Figuras 4.1 a 4.3 são mostradas as curvas de distribuição de tamanhos de cadeia experimentais e ajustadas usando a equação de Salto. Observe a boa qualidade do ajuste, mostrando que o modelo descrito pela equação (4.1) se aplica ao processo em questão.

Os valores de grau de cisão assim obtidos são apresentados na Figura 4.4. Observa-se que um mesmo valor de $f = 0,94$ parece ser adequado para representar os resultados para concentrações de iniciador até 0,5% . Os dados para 0,7% de iniciador, entretanto, mostram um acentuado decréscimo de eficiência, algo em torno de $f = 0,67$. Ryu et al. (1991/92) reportam um valor de $f = 0,80$, possivelmente o resultado de um ajuste médio para todos os dados.

Em ensaios de cisão de PP em extrusora, Tzoganakis (1988) obteve um valor de eficiência 0,60 independente da concentração de iniciador na faixa de 0,01 a 0,6% . Triacca et al (1993) analisando dados de diversos pesquisadores, mostram entretanto, que a eficiência pode ser dependente da concentração de iniciador utilizado. É razoável esperar que para altas concentrações de iniciador, os efeitos de segregação sejam maiores. Mesmo quando o peróxido é misturado ao pó (microsegregado), ele ficará em contato apenas com a camada externa das partículas. A eficiência dependerá basicamente das velocidades relativas de decomposição do iniciador e de mistura (difusão) do iniciador com o polímero.

Nos experimentos de Ryu et al (1991/92) a eficiência foi sensivelmente maior que nos do Tzoganakis(1988). Isto é devido ao modo de contato entre o iniciador e o polímero. Tzoganakis empregou a técnica de "masterbatch", que consiste em misturar PP puro com PP previamente coberto com o iniciador. Nesta situação, haverá maior segregação: a degradação deve ocorrer na camada externa das partículas previamente cobertas e na camada externa de porções de partículas não-cobertas que estiverem em contato com (ou nas vizinhanças de) o peróxido.

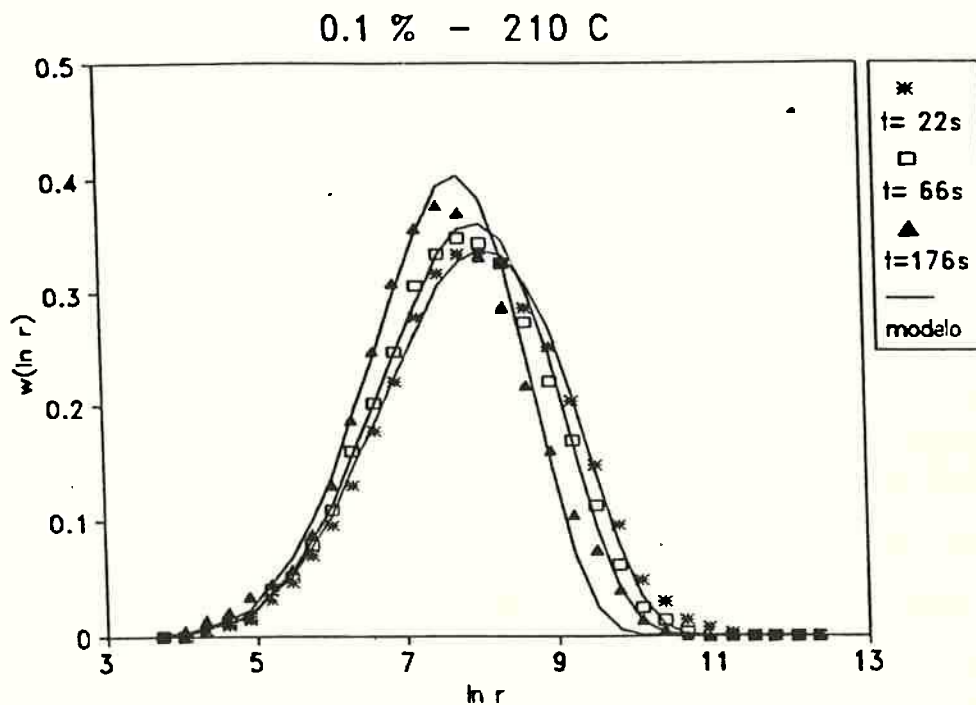
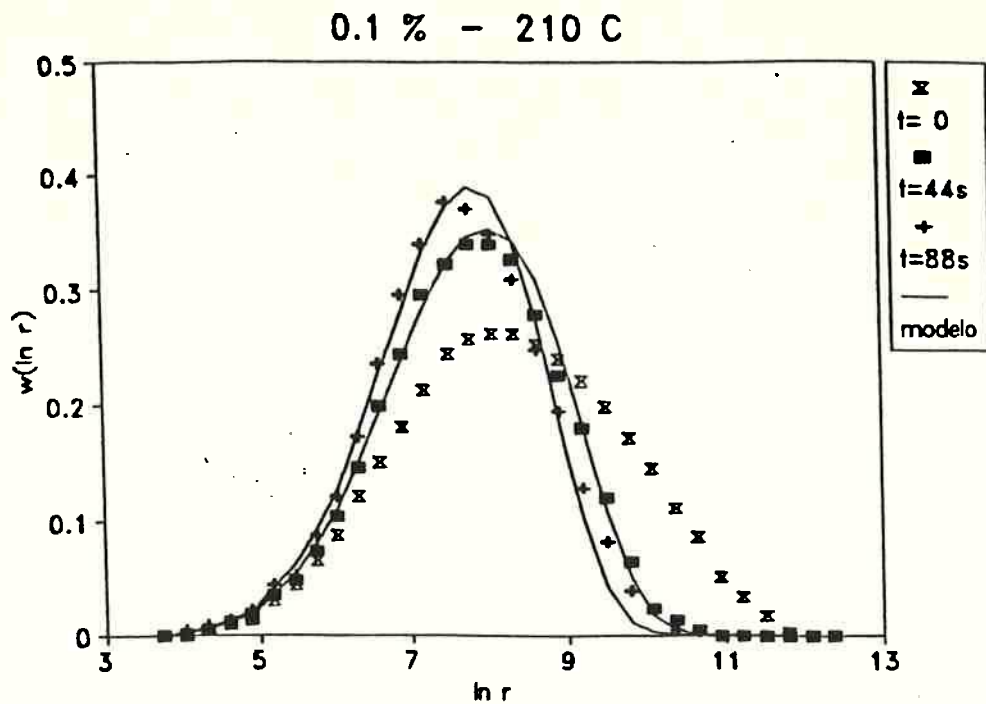


Figura 4.1. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2). Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92)

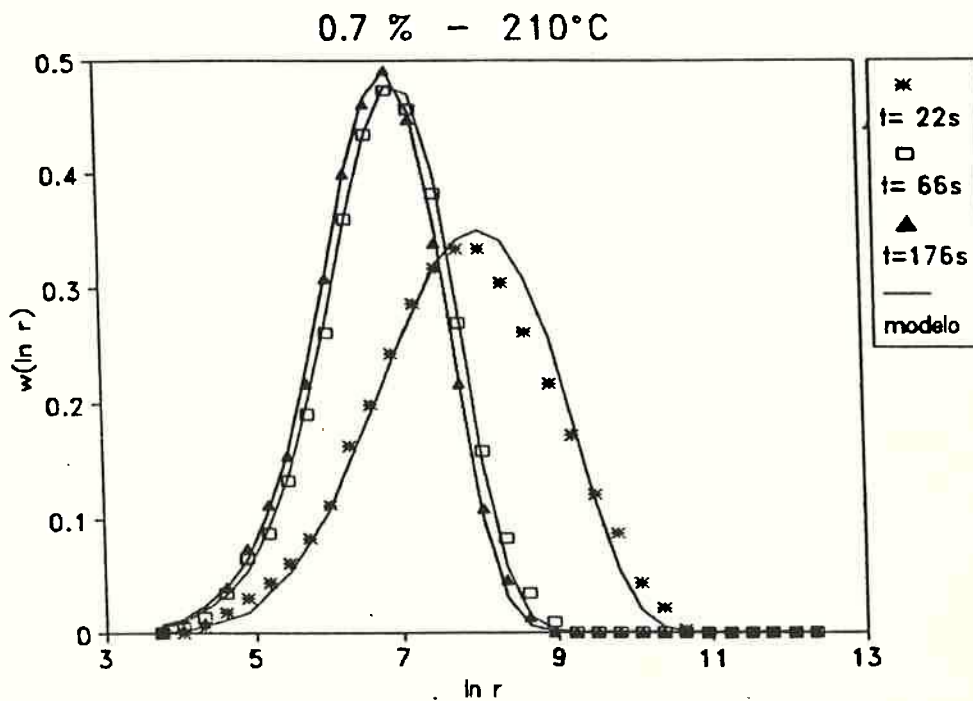
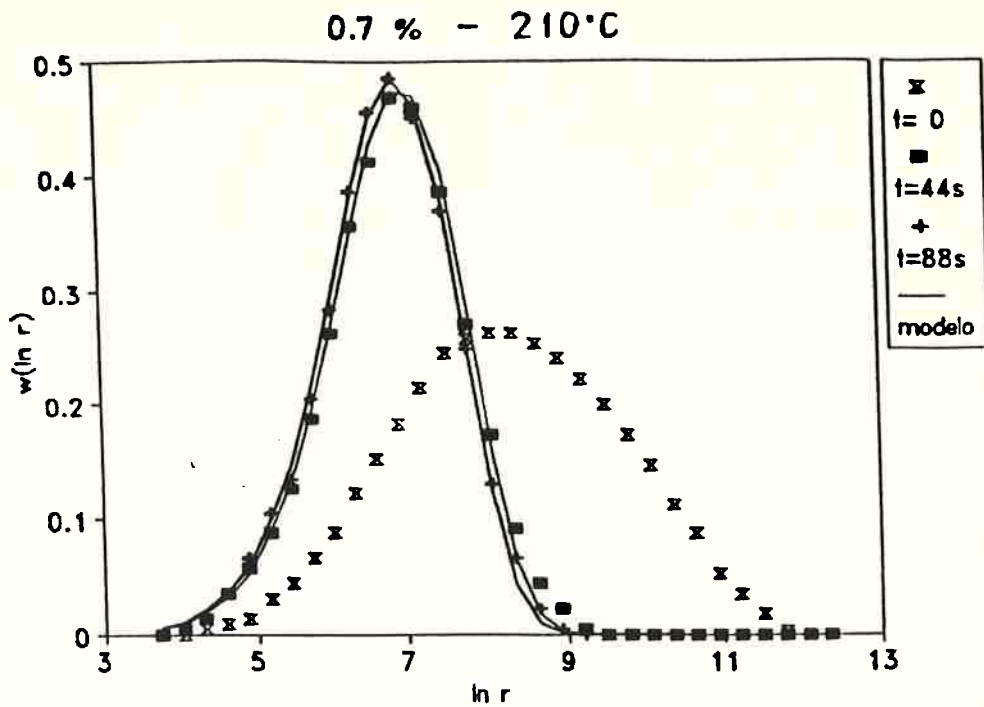


Figura 4.2. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2). Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).

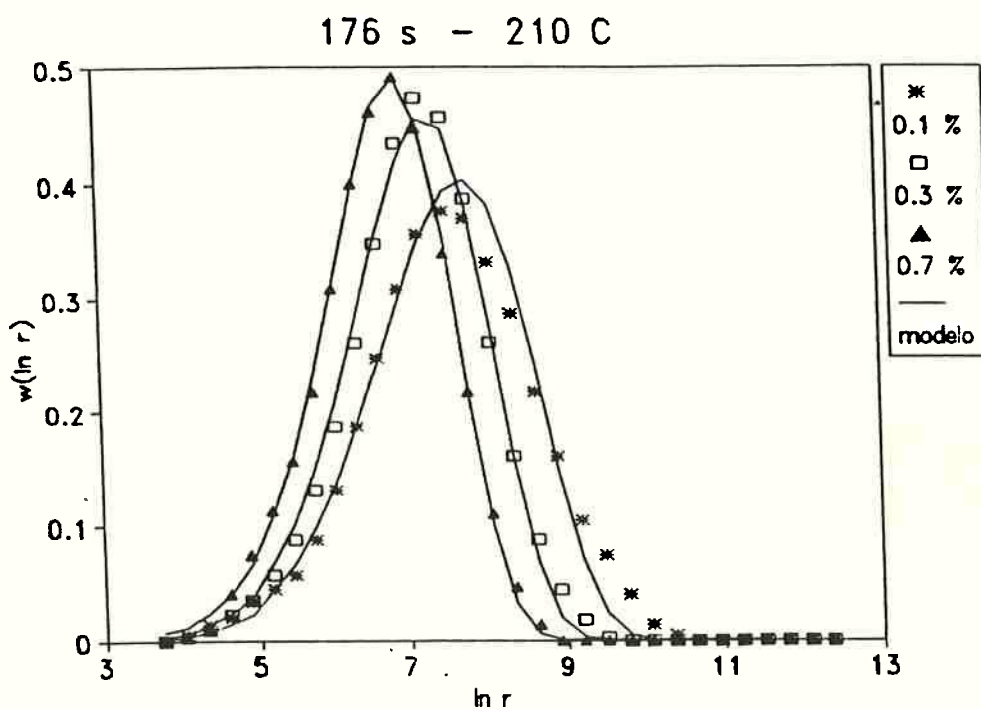
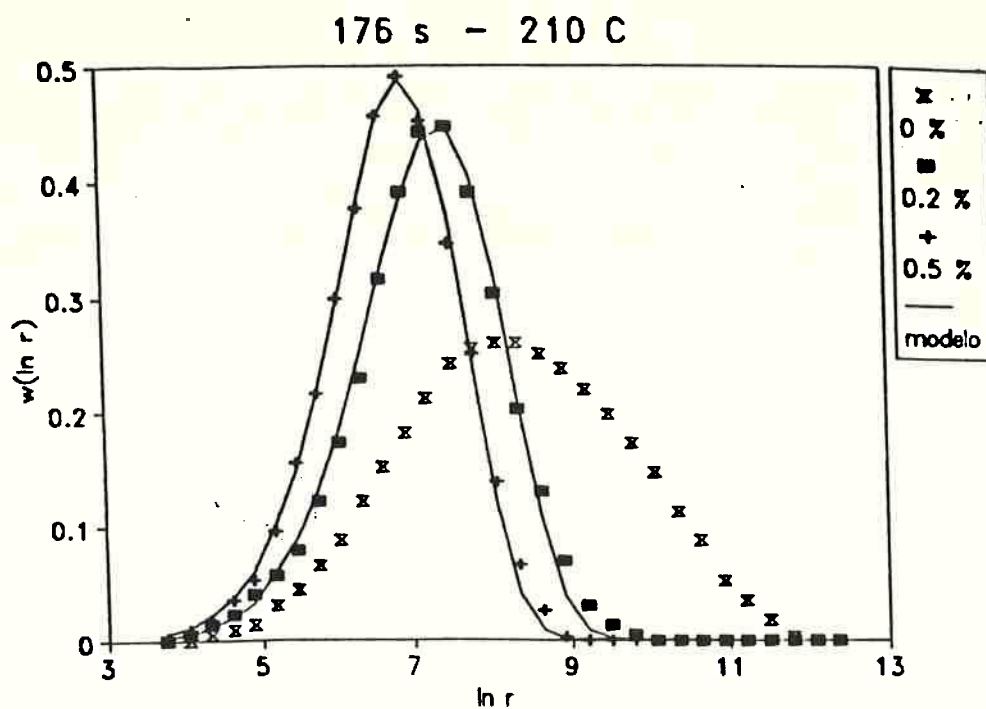


Figura 4.3. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2). Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).

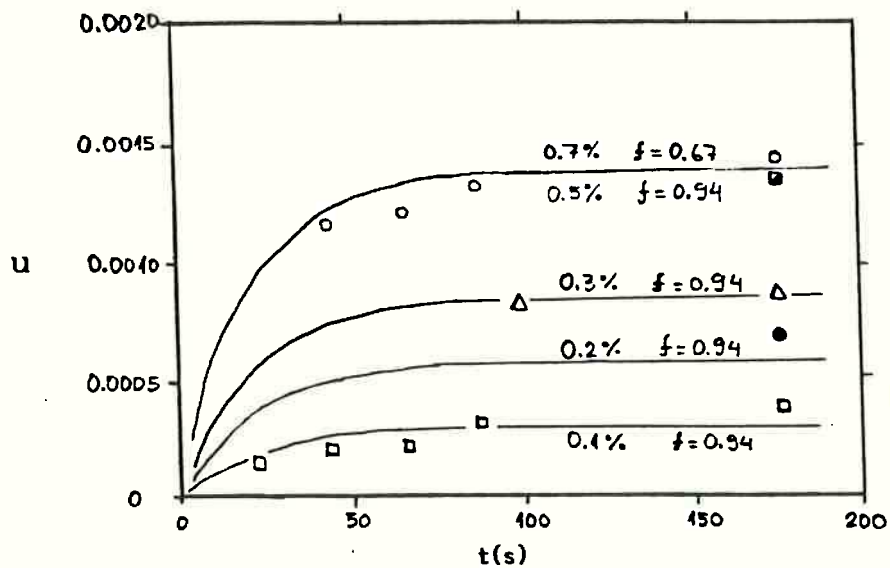
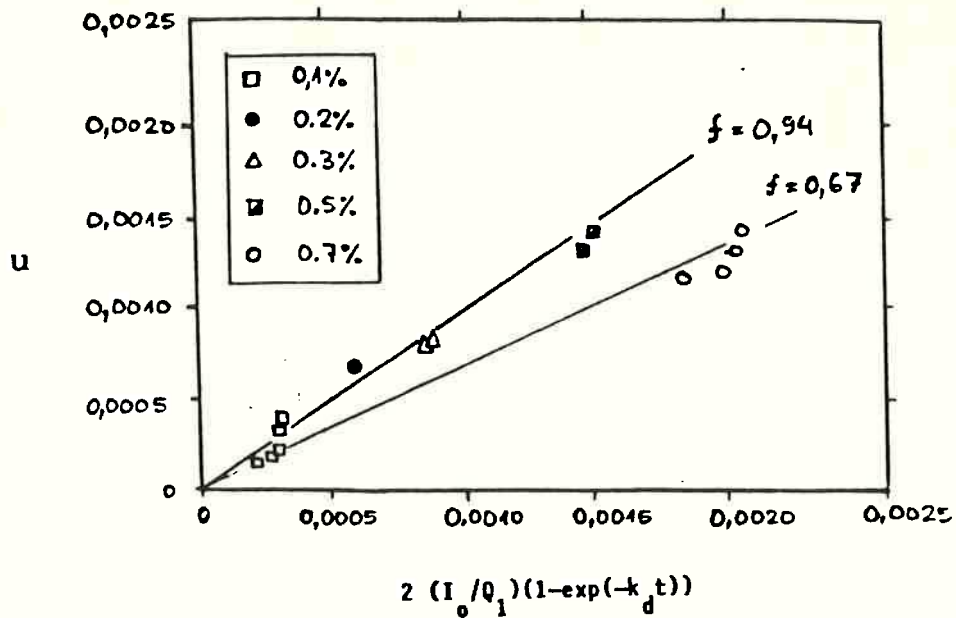


Figura 4.4. Comparação entre os valores de grau de cisão experimentais e calculados. Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).

Há outros fatores além do grau de segregação e da concentração do iniciador, que também influenciam a eficiência. Em um trabalho anterior, Ryu et al. (1989) encontraram que temperatura muito alta também diminui a eficiência por favorecer a decomposição do peróxido antes de que ele tenha tempo para se misturar melhor ao polímero.

4.3. Uma idéia para a avaliação do grau de segregação

Ryu et al. (1991/92) apresentam também dados de amostras macrosegregadas. Nestas amostras o iniciador foi colocado como recheio de um sanduíche entre dois filmes de polipropileno puro. Ao degradar tal tipo de amostra, apenas o polímero em contato com o recheio sofre cisão (camada interna dos filmes), ficando as camadas mais externas sem oportunidade de reagir. Os resultados são comparados com outros em que a amostra era microsegregada, ou seja, com iniciador disperso em todas as partículas do filme.

Os resultados estão mostrados na Figura 4.5. Nesta figura também estão mostradas as curvas resultantes do ajuste a equação de Saito, equação (4.2), aos dados. Para amostra uniforme ou microsegregada, praticamente todo o polímero tem oportunidade de sofrer cisão, exceto talvez a porção central das partículas, cuja quantidade é pequena relativamente às porções periféricas. A equação de Saito se ajusta muito bem.

Por outro lado, nas amostras macrosegregadas, uma parte do polímero sofre cisão (parte central do filme) e outra não (parte externa). Estas duas porções terão diferentes distribuições de massa molecular e o resultado global será uma mistura de PP degradado com PP virgem. Isto dificultaria o ajuste da equação de Saito, a qual não prevê a ocorrência deste processo de mistura. De fato, a Figura 4.5(b) mostra maiores desvios entre os dados experimentais e a equação de Saito, especialmente na cauda de altos pesos moleculares da distribuição.

Esta análise indica que talvez seja possível utilizar a qualidade do ajuste da equação de Saito aos dados como um teste

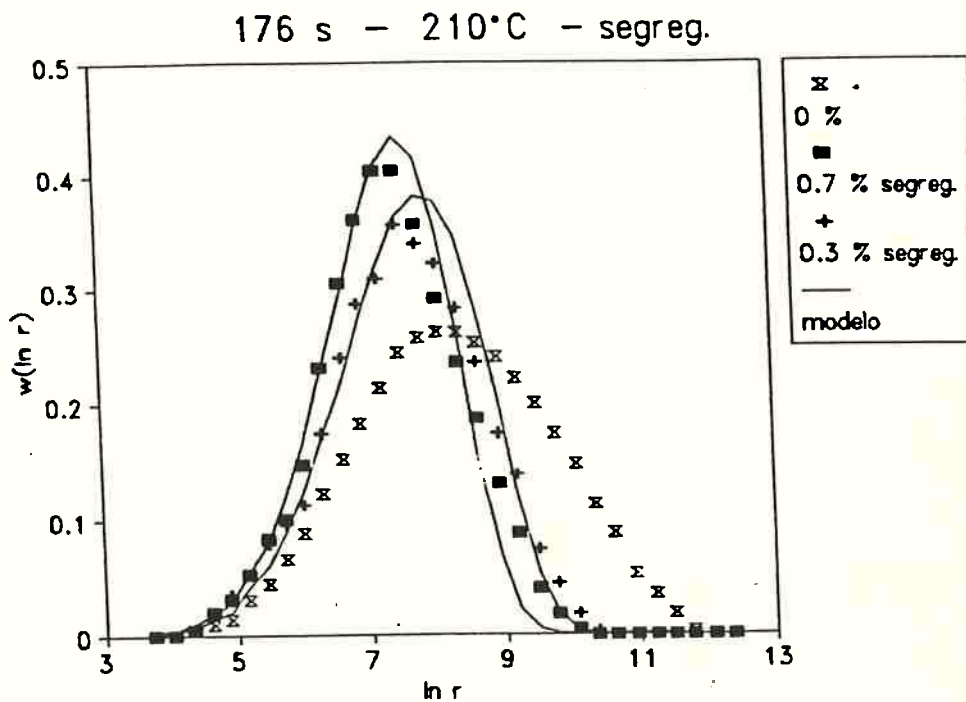
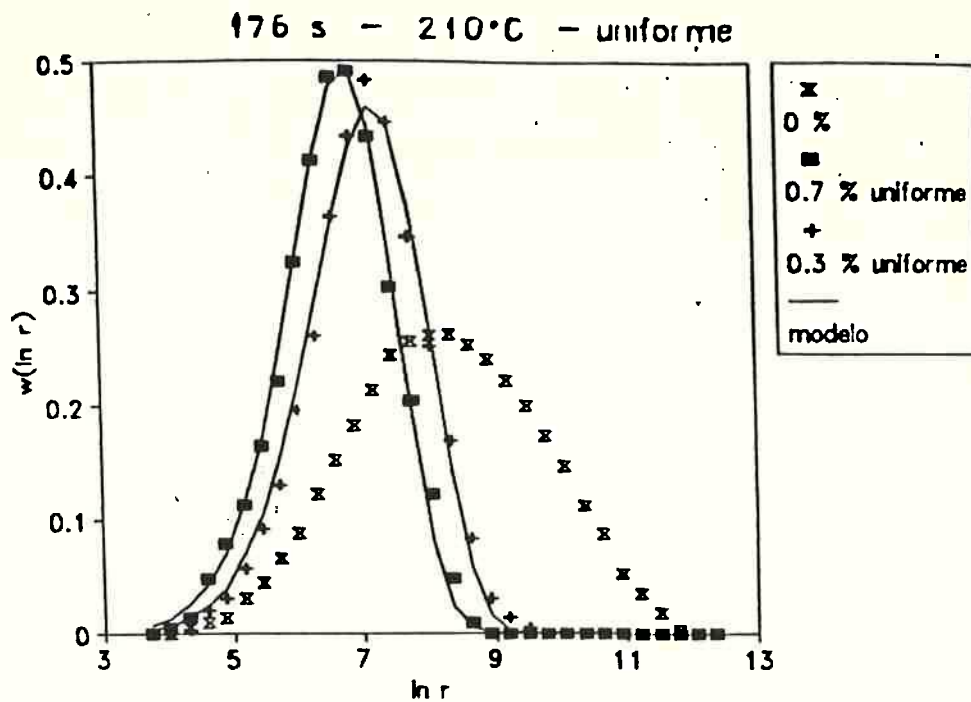


Figura 4.5. Comparação entre as curvas de distribuição de massas moleculares experimentais e ajustadas usando a equação (4.2), para amostras de peróxido (a) uniformemente distribuído e (b) segregado. Dados experimentais do trabalho de Ryu et al. (1991/92).

para estudar o grau de segregação do iniciador. A idéia é ainda bastante preliminar, mas estes resultados sugerem que este aspecto seja melhor estudado no futuro, em conjunto com novos resultados experimentais.

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA MODELAGEM DA CISÃO DE CADEIAS RAMIFICADAS

5.1 Introdução

Com relação ao equacionamento apresentado no Capítulo 2, o maior problema que pode ser apontado é que a modelagem do termo de cisão considera, implicitamente, que há duas maneiras de se cortar uma dada cadeia para obter um dado produto de cisão. Isto só é perfeitamente correto se as cadeias forem lineares.

Por exemplo, considere uma cadeia linear de comprimento r , isto é, formada de r meros. Para obter, por cisão, uma cadeia de tamanho $s < r$, pode-se contar as unidades monoméricas a partir de uma das pontas da cadeia até encontrar o s -ésimo mero. Assim, para uma cadeia linear de tamanho r , sempre é possível obter uma cadeia de tamanho $s < r$, cortando na s -ésima unidade a partir de uma das extremidades. Há portanto duas possibilidades de se fazer isto (pois há duas extremidades). Além disso, qualquer que seja a extremidade escolhida, os produtos gerados serão os mesmos: uma cadeia linear de tamanho s e outra linear de tamanho $r-s$.

Entretanto, quando se considera uma cadeia ramificada, a previsão dos produtos de cisão não é uma tarefa trivial. Considere, como um exemplo simples, uma cadeia com $r=11$ meros e analisemos quais as possibilidades de se obter um produto de cisão com $s=8$ meros. Se a cadeia for linear, como na Figura 5.1(a), há sempre duas possibilidades. Se, entretanto, a cadeia for ramificada, o número de possibilidades depende do tipo de estrutura, como ilustrado na Figura 5.1(b),(c),(d). Além disso, a estrutura da cadeia com $s=8$ meros obtida também varia em função da estrutura inicial e do ponto de cisão considerado.

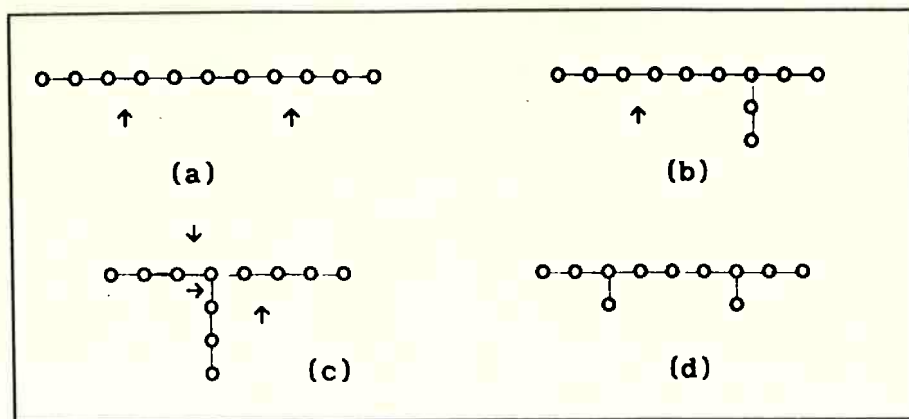


Figura 5.1. Exemplos de estruturas com 11 meros e possíveis pontos de cisão para obter produtos com 8 e 3 meros. As setas indicam as possibilidades de cisão. Observe que no caso da estrutura (d), não é possível obter produto com 8 meros. Observe também que no caso da cadeia (c), o produto com 8 meros pode ter estrutura diferente dependendo do ponto de cisão.

Este simples exemplo ilustra a dificuldade de abordar o problema de cisão de cadeias ramificadas. A previsão dos possíveis produtos de cisão depende do número e tamanho das ramificações, da presença ou não de ramificações partindo de outras ramificações, da presença ou não de ciclos (no caso de cadeias contendo ciclos é possível até mesmo cortar uma ligação e não gerar nenhuma cadeia adicional).

Quando se consideram os processos de cisão e formação de ligações cruzadas ocorrendo simultaneamente, mesmo que as cadeias forem inicialmente lineares, à medida em que o polímero vai sendo modificado muitas das moléculas vão se tornando ramificadas, e assim a hipótese utilizada naquele equacionamento torna-se suspeita. A previsão dos produtos de cisão depende claramente da morfologia da cadeia. A população de moléculas de polímero certamente apresenta diferentes morfologias, mesmo para cadeias com a mesma massa molecular.

Neste Capítulo apresenta-se um estudo que visa, através de abordagens simplificadas, avaliar o erro associado à hipótese de considerar que as cadeias se comportam como lineares durante o processo de cisão.

Duas abordagens foram utilizadas neste estudo:

- uma abordagem cinética, que envolve corrigir o termo de cisão da equação, considerando algum tipo de morfologia idealizada, diferente da linear, para as cadeias poliméricas;
- uma abordagem estocástica, que envolve simulação Monte-Carlo, na qual se descreve o processo de cisão de modo a considerar a variação da morfologia das cadeia durante a cisão.

Em ambos os casos, a morfologia das cadeias precisa ser definida. Na falta de informações mais detalhadas para a morfologia das cadeias ramificadas, dois casos extremos e idealizados foram estudados:

(a) cadeias em forma de estrela (isto é, todas as ramificações são consideradas partindo de um único ponto da cadeia);

(b) cadeias em forma de pente (isto é, todas as ramificações estão ligadas a uma única cadeia linear).

Estas duas formas são usualmente utilizadas como idealização da estrutura de cadeias ramificadas (Small, 1975).

5.2 Abordagem cinética

A idéia básica desta primeira abordagem envolve modificar o termo de cisão:

$$2 \propto \int_r^{\infty} \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.1)$$

da equação (2.42) que descreve a variação da distribuição de pesos moleculares $w(r)$, trocando-o por

$$\propto \int_r^{\infty} \phi(s,r) \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.2)$$

onde $\phi(s,r)$ é o número de possibilidades de se obter uma cadeia de tamanho r por cisão de uma cadeia de tamanho $s > r$. Esta função $\phi(s,r)$ representa a estrutura da cadeia. Obviamente, para cadeias lineares, tem-se $\phi(s,r) = 2$, independente de s e de r .

A idéia aqui utilizada tem certa semelhança com a abordagem

utilizada para o problema de cisão não-aleatória de cadeias lineares, como por exemplo os trabalhos de Basedow et al.(1978), Ederer et al.(1981), Ziff & McGrady (1986), Ziff & McGrady (1985), Ballauf & Wolf (1981). Para cisão não-aleatória de cadeias lineares, a equação que descreve a variação da distribuição de tamanhos é:

$$\frac{1}{r} \frac{dw(r)}{dt} = -w(r) \frac{1}{r} \int_0^r k(r,s) ds + 2 \int_r^\infty k(s,r) \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.3)$$

onde $k(p,q)$ representa a constante de velocidade de cisão da q -ésima unidade monomérica de uma cadeia de tamanho p , gerando pois produtos com q meros e $p-q$ meros. Desta forma pode-se considerar que as diversas ligações presentes em uma cadeia tenham diferentes probabilidades de sofrer cisão.

O mesmo formalismo pode descrever a cisão de cadeias ramificadas, em termos de uma função $k(s,r)$ equivalente. Assim, a probabilidade de cisão de uma cadeia com s meros em produtos com r e $s-r$ meros tem a forma

$$\phi(s,r) \frac{du}{dt} = k(s,r) + k(s,s-r) = 2 k(s,r) \quad (5.4)$$

pois $k(s,r) = k(s,s-r)$.

Se o processo de cisão for aleatório (como é no caso de modificação por radicais livres), então todas as ligações da cadeia terão a mesma probabilidade de sofrer cisão. Neste caso, tem-se que

$$\int_0^r k(r,s) ds = r \left(\frac{du}{dt} \right) \quad (5.5)$$

indicando que a chance de uma cadeia vir a sofrer cisão é proporcional ao tamanho da cadeia, r .

Com estas considerações, a equação (5.3) fica na forma:

$$\frac{1}{r} \frac{dw(r)}{du} = -w(r) + \int_r^\infty \phi(s,r) \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.6)$$

De fato, Ziff & McGrady (1986) afirmam que a equação (5.3), enquanto descreve a cisão (não-aleatória) de cadeias lineares, "... pode ser interpretada como uma metáfora para uma larga variedade de outros possíveis sistemas. Por exemplo, nós podemos ter polímero ramificado ou com ligações cruzadas sofrendo despolimerização, e em média a velocidade poderia ser descrita em termos de uma função $k(s,r)$ equivalente, a qual muito provavelmente não seria uniforme..."

5.2.1 Cadeias com forma de estrela

Considera-se aqui que, com relação ao processo de cisão, cada molécula de polímero se comporta como uma cadeia em forma de estrela. Adicionalmente considera-se que todos os ramos da estrela tem o mesmo comprimento. Esta idealização é proposta no trabalho de Gloor (1993), e desenvolvido a seguir com pequenas modificações.

Os graus de cisão, de formação de ligações cruzadas, de formação de ramificações Y e de modificação total do polímero são dados por:

$$u = \frac{\text{número de cisões}}{\text{número total de meros}} \quad (5.7)$$

$$x = \frac{\text{número de ligações tipo H formadas}}{\text{número total de meros}} \quad (5.8)$$

$$y = \frac{\text{número de ligações tipo Y formadas}}{\text{número total de meros}} \quad (5.9)$$

$$z = u + x + y \quad (5.10)$$

Para caracterizar o polímero inicial, define-se:

$$e_0 = \frac{\text{número de pontas}}{\text{número total de cadeias}} \Big|_{\text{inicial}} \quad (5.11)$$

Desconsiderando a possibilidade de cadeias cíclicas, tem-se que cada cisão provoca o aparecimento de duas novas pontas de cadeia e de uma nova molécula. Cada formação de ramificação tipo Y

ou T diminui uma ponta de cadeia e diminui uma molécula da população. Cada formação de ligação cruzada tipo H ou X não muda o número de pontas e diminui uma molécula da população.

O número total de moléculas na população é:

$$Q_0 = Q_{0,0} + [u - x - y] Q_1 \quad (5.12)$$

pois $Q_{0,0}$ é o número inicial de moléculas e Q_1 é o número total de meros (o número de unidades monoméricas não muda durante o processo de modificação).

O número total de pontas de cadeia (carbonos primários na população de polímero) é:

$$E = e_0 Q_{0,0} + (2u - y) Q_1 \quad (5.13)$$

onde o primeiro termo representa o número de pontas inicial e o segundo termo representa as pontas geradas durante o processo de modificação.

O número médio de pontas por cadeia é:

$$e = E/Q_0 = \frac{e_0 + (2u - y) \bar{r}_{n,0}}{1 + (u - x - y) \bar{r}_{n,0}} \quad (5.14)$$

onde se utilizou a relação $\bar{r}_{n,0} = Q_1/Q_{0,0}$.

Considere agora uma cadeia de tamanho s com 4 ramos de igual tamanho, $(s/4)$, e deseja-se obter, por cisão, uma cadeia de tamanho n :

- se $r < (s/4)$, pode-se cortar qualquer dos quatro ramos, portanto tem-se quatro possibilidades de obter uma cadeia linear de tamanho r e restará uma cadeia não linear de tamanho $s-r$;

- se $s-(s/4) < r < s$, pode-se cortar qualquer dos quatro ramos, portanto há quatro possibilidades de obter uma cadeia ramificada de tamanho r e resta uma cadeia linear de tamanho $r-n$;

- se $(s/4) < r < s-(s/4)$ então não haverá nenhuma possibilidade de obter qualquer cadeia de tamanho r por cisão.

Generalizando para uma cadeia de tamanho s com e ramos de igual tamanho (s/e) , a função $\phi(s,r)$ é dada por:

$$\phi(s,r) = \begin{cases} e & r < s/e & er < s \\ 0 & s/e < r < s(e-1)/e & er/(e-1) < s < er \\ e & s(e-1)/e < r < s & r < s < er/(e-1) \end{cases} \quad (5.15)$$

e, o termo de cisão fica com a forma:

$$\int_r^\infty \phi(s,r) \frac{w(s)}{s} ds = e \int_r^{er/(e-1)} \frac{w(s)}{s} ds + e \int_{er}^\infty \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.16)$$

Note que para $e=2$ o caso se reduz ao equacionamento para cadeias lineares. A Figura 5.2. ilustra a função $\phi(s,r)$.

5.2.2 Cadeias com forma de pente

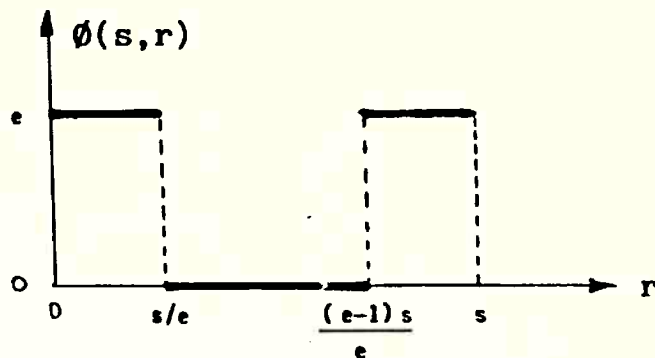
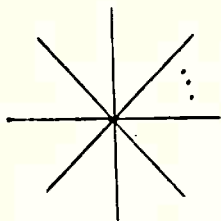
Aqui considera-se, para efeito de cisão, que cada molécula tenha suas ramificações (ambas do tipo T e tipo X) ligadas a uma cadeia principal, em forma de "pente" ou de "espinha de peixe", e ainda que:

(a) a frequência de ocorrência de ramificações ao longo da cadeia é constante, isto é, considera-se que a distância entre uma ponta de cadeia e o ponto de ramificação mais próximo seja igual à distância entre dois pontos de ramificações sobre a cadeia principal;

(b) considera-se que todas as ramificações tipo X se posicionem de um lado da cadeia e todas as ramificações tipo T fiquem do outro lado da cadeia.

A figura 5.2 ilustra estas hipóteses. A distância entre dois pontos de ramificação ou entre um ponto de ramificação e uma extremidade da cadeia é denominada d .

(a) modelo estrela



(b) modelo pente (exemplos)

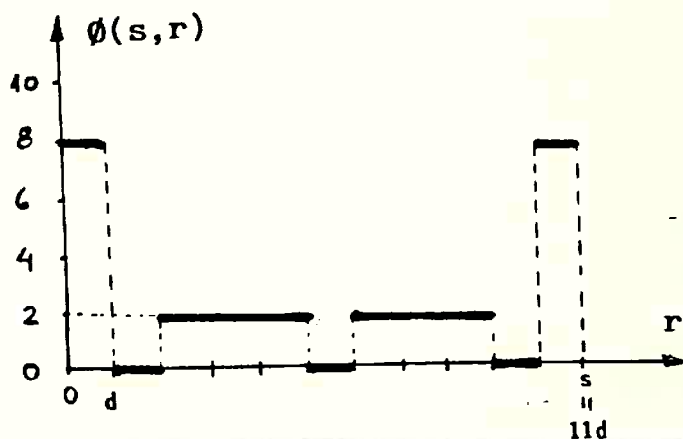
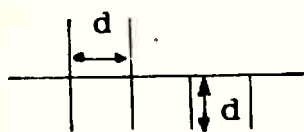
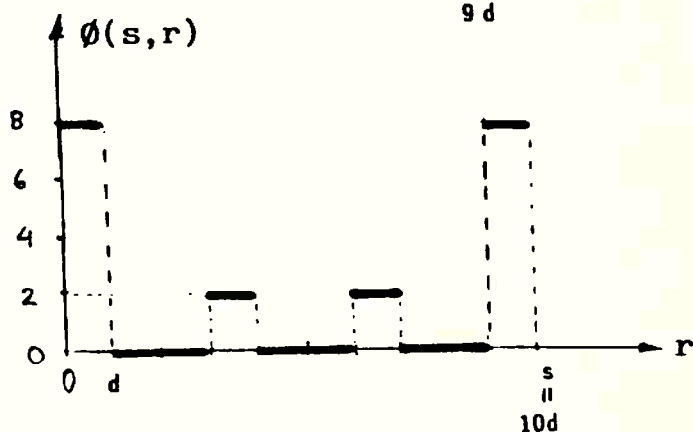
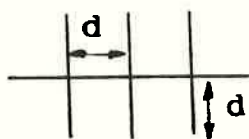
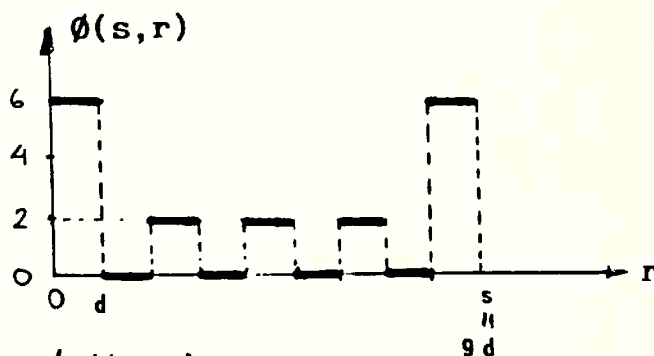
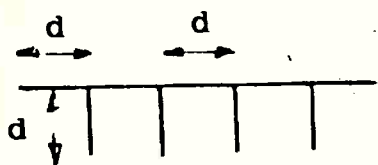


Figura 5.2. Idealização da morfologia das cadeias poliméricas como considerado nos modelos, e respectivas funções $\phi(r,s)$: (a) molécula em forma de estrela; (b) molécula em forma de pente ou espinha de peixe.

O número total de cadeias num determinado instante do processo é dado pela equação (5.12). Seja b_3 e b_4 o número médio de ramificações tipo Y e tipo X na população de moléculas, e B_3 e B_4 o número total destas ramificações; então, num dado instante, tem-se:

$$B_3 = b_{3,o} Q_{o,o} + y Q_1 \quad (5.17)$$

$$B_4 = b_{4,o} Q_{o,o} + x Q_1 \quad (5.18)$$

e o número médio por molécula, destas ramificações:

$$b_3 = \frac{B_3}{Q_o} = \frac{B_3/Q_1}{Q_o/Q_1} = \frac{b_{3,o} + y \bar{r}_{n,o}}{1 + (u - x - y) \bar{r}_{n,o}} \quad (5.19)$$

$$b_4 = \frac{B_4}{Q_o} = \frac{B_4/Q_1}{Q_o/Q_1} = \frac{b_{4,o} + x \bar{r}_{n,o}}{1 + (u - x - y) \bar{r}_{n,o}} \quad (5.20)$$

O número médio de pontas de cadeia por molécula pode ser calculado por:

$$e = 2 + b_3 + 2 b_4 \quad (5.21)$$

que leva ao mesmo resultado de (5.14).

Uma molécula de tamanho s é formada por M segmentos de comprimento d , onde:

$$M = s/d = 3b_4 + 2b_3 + 1 \quad (5.22)$$

Com estas considerações, o termo de cisão adquire a forma:

$$\begin{aligned}
\int_r^\infty \phi(s,r) \frac{w(s)}{s} ds &= (e-2) \int_r^{Mr/(M-1)} \frac{w(s)}{s} ds + e \int_{Mr}^\infty \frac{w(s)}{s} ds + \\
&+ \sum_{k=1}^{b_4} \int_{Mr/(3k+1)}^{Mr/(3k)} \frac{w(s)}{s} ds + \sum_{k=1}^{b_4} \int_{Mr/(3k+2b_3+1)}^{Mr/(3k+2b_3)} \frac{w(s)}{s} ds + \\
&+ \sum_{k=1}^{b_3} \int_{Mr/(2k+1)}^{Mr/(2k)} \frac{w(s)}{s} ds + \sum_{k=1}^{b_3} \int_{Mr/(2k+3b_4+1)}^{Mr/(2k+3b_4)} \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.23)
\end{aligned}$$

Note que este modelo também se reduz ao caso linear para $b_3 = b_4 = 0$.

5.2.3. Resultados obtidos com a abordagem cinética

Para uma distribuição de pesos moleculares do tipo mais provável, foram calculados os termos de cisão para os três tipos de estrutura: linear, estrela e pente, com diferentes configurações. Os resultados estão comparados na Figura 5.3. Observa-se que a diferença entre os valores das previsões da integral pelos modelos estrela, equação (5.16), e pente, equação (5.23) é bastante pequena. Desta forma dentre os dois modelos para cadeias ramificadas parece ser possível, em princípio, adotar o mais simples, no caso o modelo estrela, equação (5.16).

Quando são comparados os modelos estrela e pente com o modelo linear, observa-se que as diferenças entre os termos de cisão são grandes na faixa de pequenos tamanhos de cadeia, mas são praticamente bem menores na faixa de altos pesos moleculares da distribuição. Entretanto, as derivadas $dw(r)/dz$ dependem da integral multiplicada por r . Assim, é interessante comparar o valor deste produto, também mostrado na Figura 5.3. As diferenças entre as integrais manifestam-se principalmente na faixa de pequenos a médios pesos moleculares da distribuição. Aqui, as diferenças entre os modelos estrela e pente mostram-se apreciavelmente maiores.

Quando se simula o processo de modificação com cisão e formação de ligações cruzadas simultaneamente, o efeito do erro no

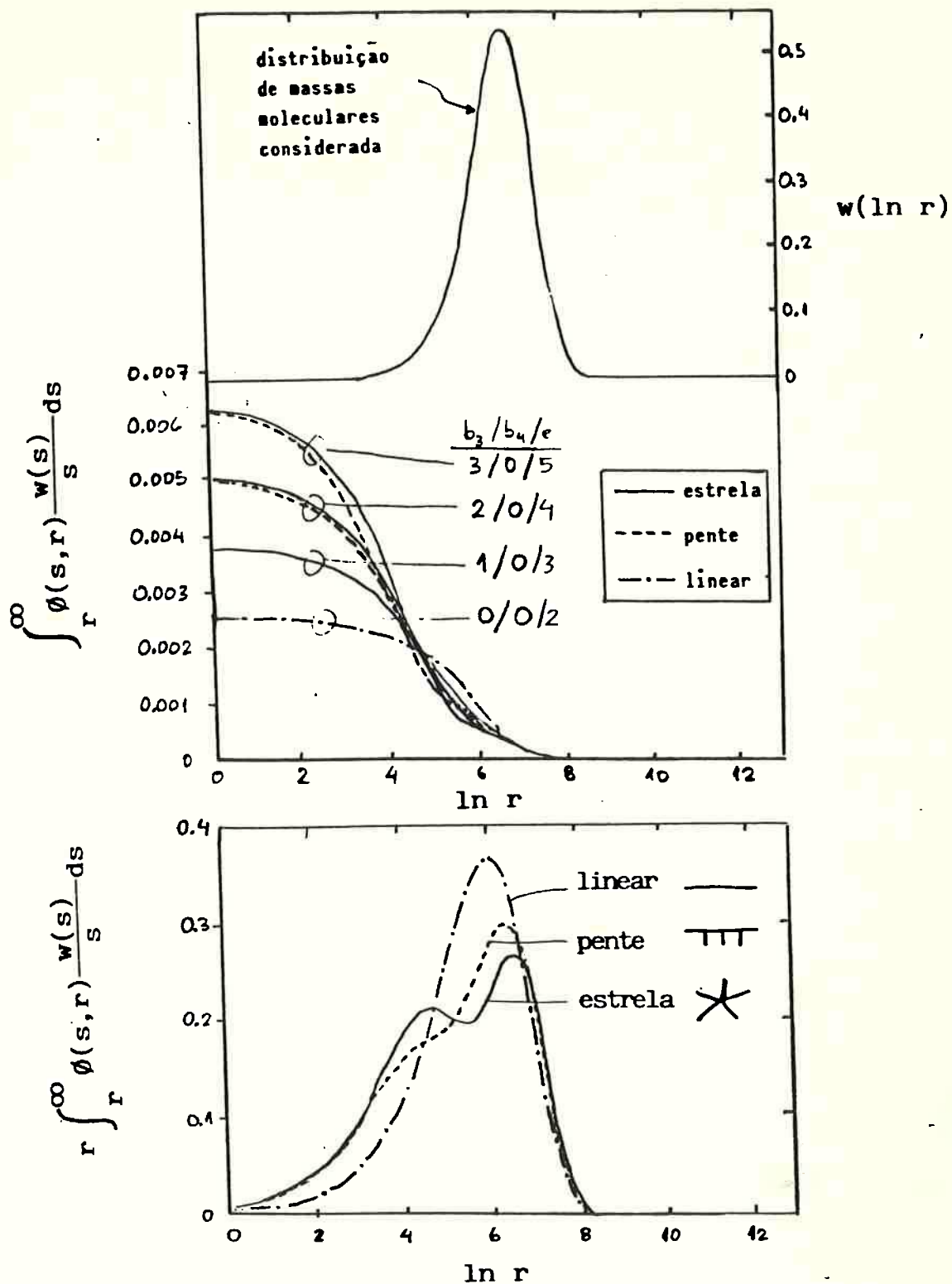


Figura 5.3. Comparação entre os termos de cisão para cadeias lineares, estrela e pente.

termo de cisão dependerá basicamente da importância relativa dos demais termos da equação. Assim, é útil comparar as diversas integrais que aparecem na equação (2.1). Para uma distribuição de pesos moleculares tipo mais provável, com $\tau = 1/r_{no}$

$$w(r) = \tau^2 r \exp(-\tau r) \quad (5.24)$$

as integrais podem ser avaliadas analiticamente:

$$\int_r^\infty \frac{w(s)}{s} ds = \tau \exp(-\tau r) \quad (5.25)$$

$$\int_0^r w(s) w(r-s) ds = \tau^4 \exp(-\tau r) r^3/6 \quad (5.26)$$

$$\int_0^r w(s) \int_{r-s}^\infty \frac{w(m)}{m} dm ds = \tau^3 \exp(-\tau r) r^2/2 \quad (5.27)$$

$$\int_0^r \int_s^\infty \frac{w(m)}{m} dm \int_{r-s}^\infty \frac{w(m)}{m} dm ds = \tau^2 \exp(-\tau r) r \quad (5.28)$$

As integrais são comparadas na Figura 5.4. A importância relativa de cada uma delas sobre a distribuição dependerá dos valores dos coeficientes α , β_2 , β_3 e β_4 que pré-multiplicam estas integrais na equação (2.42).

As maiores diferenças entre considerar as cadeias como lineares ou estrelas ou pentes deve ocorrer para o caso de cisão pura, sem a ocorrência de formação de novas ramificações e ligações cruzadas, pois neste caso o efeito das demais integrais não estará presente; neste caso o processo é descrito por:

$$\frac{1}{r} \frac{dw(r)}{du} = -w(r) + \int_r^\infty \phi(s,r) \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.6)$$

Para o modelo pente, no entanto, os valores de b_3 e b_4 representariam valores médios para a população de cadeias poliméricas, e portanto variarão devido aos processos de formação de ramificações tipo T e de ligações cruzadas tipo X. Sendo, pois, valores médios, dificilmente serão números inteiros; por isso, o

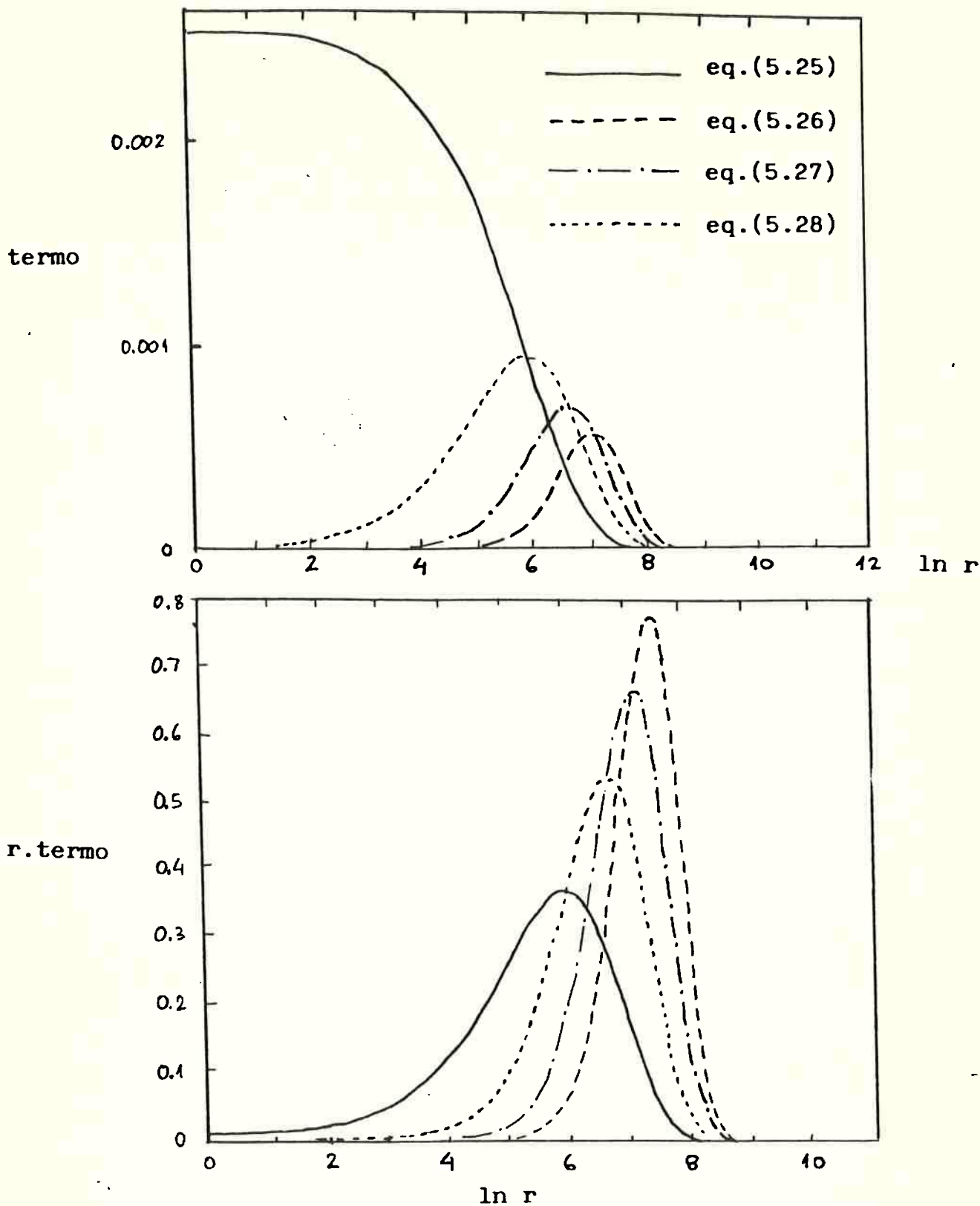


Figura 5.4. Comparação entre os diversos termos integrais do 2º membro da equação (3.1) para uma distribuição inicial tipo mais provável. O termo de cisão foi calculado supondo cadeias lineares.

modelo pente pode apresentar problemas na avaliação dos somatórios que aparecem na equação (5.23). Tal problema não acontece com o modelo estrela: neste caso o valor de (e) também representa um valor médio para a população de cadeias, mas um valor não-inteiro para (e) não causa qualquer problema na equação (5.16).

Assim, para poder simular a cisão de cadeias tipo pente usando a equação (5.6), é necessário fazer uma adaptação para admitir valores não-inteiros para b_3 e b_4 . A maneira mais simples de fazer isto é considerar um valor médio para a função $\phi(s,r)$ no intervalo $d < r < s-d$. A Figura 5.5 ilustra este procedimento. Procedendo deste modo, obtém-se:

$$\int_r^\infty \phi(s,r) \frac{w(s)}{s} ds = e \int_r^{Mr/(M-1)} \frac{w(s)}{s} ds + e \int_{Mr}^\infty \frac{w(s)}{s} ds +$$

$$+ \frac{2b_4 + 2b_3 - 2}{3b_4 + 2b_3 - 1} \int_{Mr/(M-1)}^{Mr} \frac{w(s)}{s} ds \quad (5.29)$$

Isto permite simular cadeias tipo pente com valores médios de b_3 e b_4 não inteiros. Substituindo (5.29), modelo pente modificado, ou (5.16), modelo estrela, em (5.6) e resolvendo esta, é possível obter a variação da distribuição de massas moleculares com o grau de cisão. Resultados destas simulações estão apresentados na Figura 5.6. Observam-se diferenças entre a cisão de cadeias lineares e ramificadas, mas pouca diferença entre as previsões dos modelos pente e estrela.

Um problema que deve ser apontado com relação a esta abordagem cinética é que em cada instante toda a população de cadeias é considerada tendo um único tipo de morfologia regular. Na realidade, quando cadeias ramificadas regulares experimentam cisão formam-se cadeias lineares e as cadeias ramificadas modificam-se tornando-se não regulares. Isto não pode ser considerado na abordagem cinética pois a função $\phi(s,r)$ representa apenas uma função média para a toda a população. Para considerar explicitamente este aspecto e tornar a simulação mais realista, adotou-se uma abordagem Monte-Carlo, como mostrado a seguir.

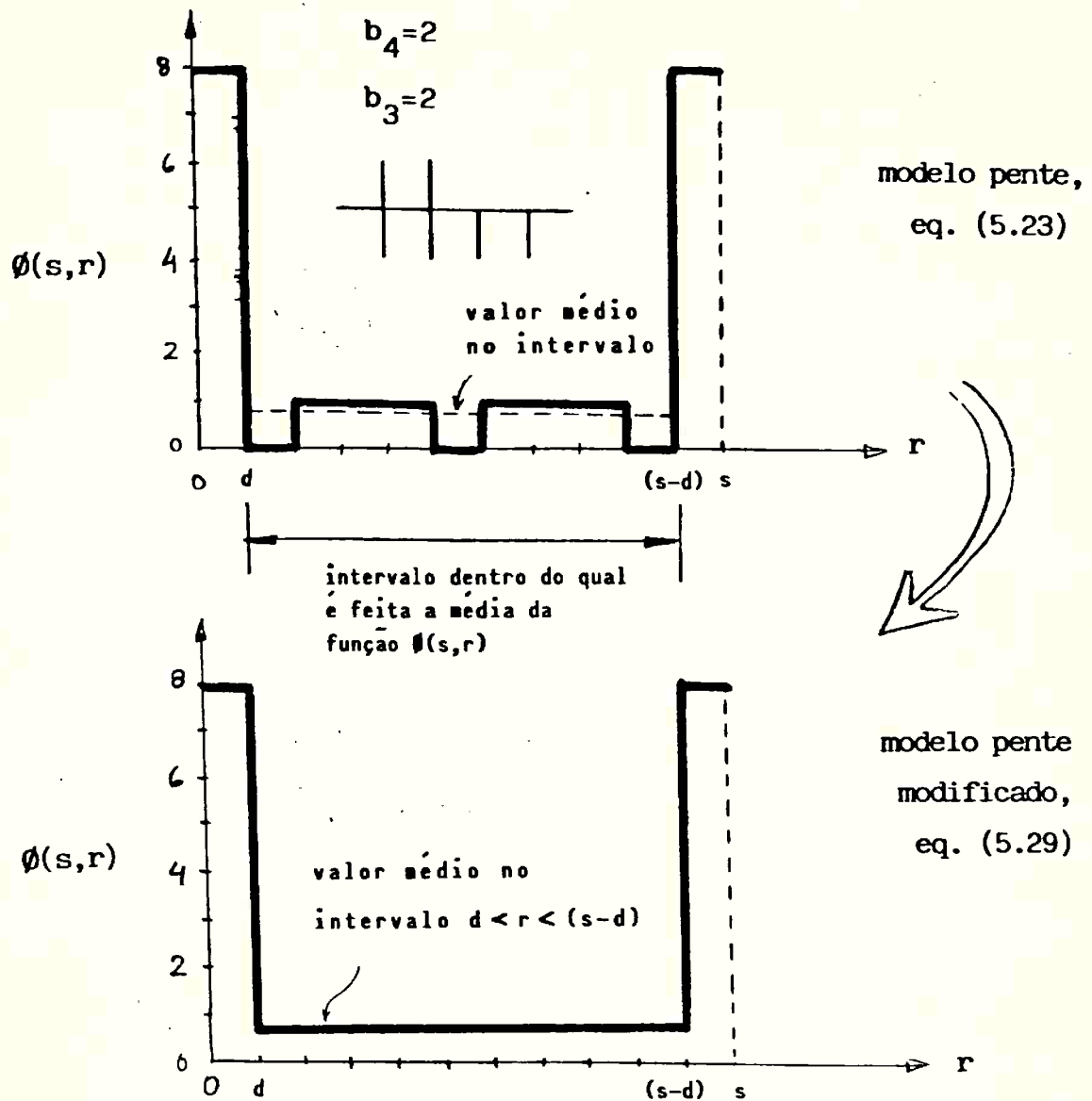


Figura 5.5. Modificação do modelo pente para permitir avaliar o termo de cisão para valores não-inteiros de b_3 e b_4 .

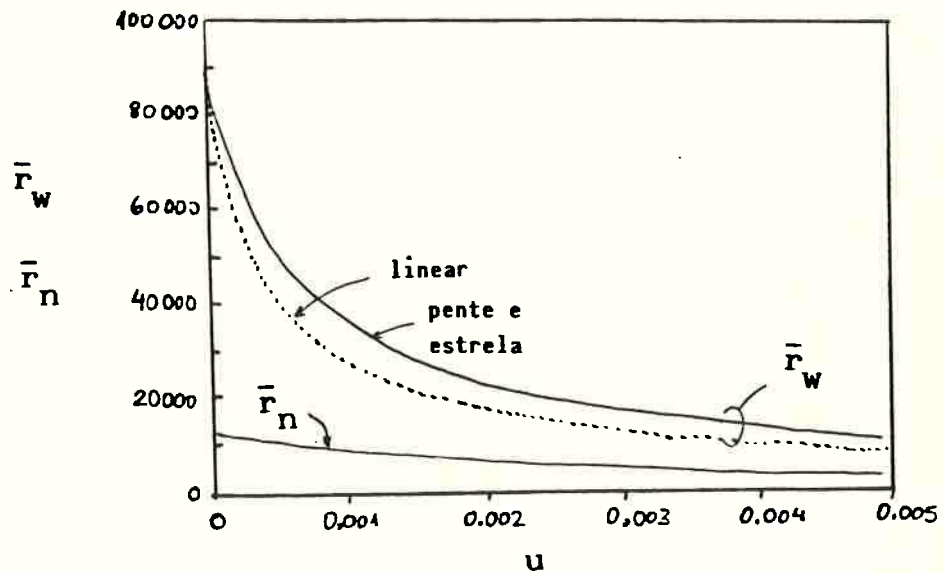
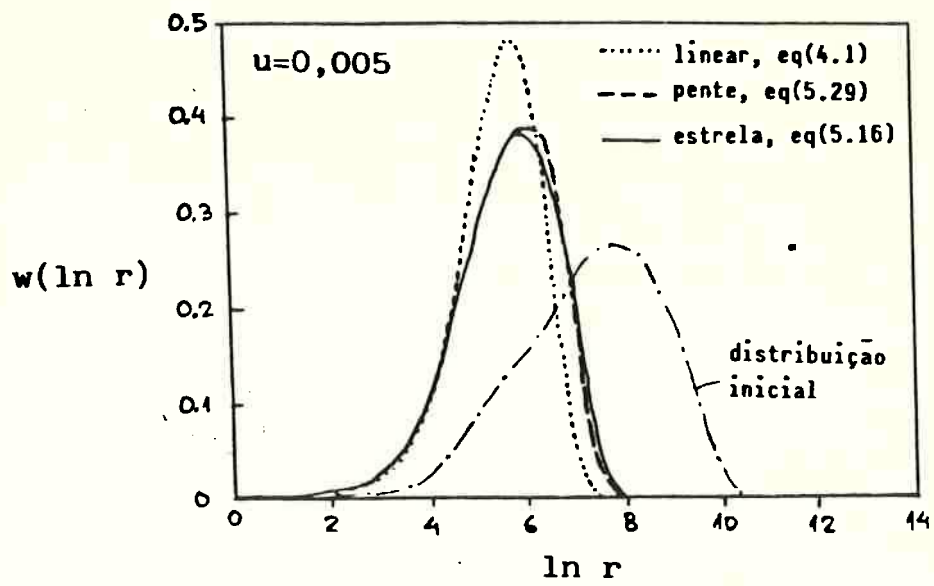


Figura 5.6. Comparação entre as distribuições obtidas para cisão de cadeias lineares, pente e estrela.

5.3 Abordagem estocástica: simulação Monte-Carlo

Nesta abordagem, procurou-se utilizar uma ferramenta alternativa, a simulação Monte-Carlo, para tratar do problema de cisão de cadeias ramificadas. Considera-se uma população de cadeias, com uma dada estrutura inicial, e então utilizando números aleatórios selecionam-se as cadeias e as ligações a serem rompidas, e computam-se as mudanças que ocorrem na estrutura e no tamanho das cadeias.

No livro de Lowry (1970) são apresentadas diversas aplicações típicas de métodos Monte Carlo para estudos no campo de polímeros, mas nenhum exemplo sobre cisão de cadeias ramificadas é mencionado.

Malac (1971) e também Guaita et al. (1990) utilizaram simulação Monte Carlo para estudar a cisão de cadeias lineares. Meddings & Potter (1972) foram talvez os primeiros (e até onde sabemos, os únicos) a tentar aplicar para a cisão de cadeias ramificadas.

A simulação Monte-Carlo para estudar a cisão de cadeias lineares é bastante simples: a única informação que é necessário guardar e manipular durante a simulação é a distribuição numérica de tamanhos, $N(r)$. Para uma dada população de cadeias, a quantidade de ligações entre meros é:

$$L_t = \sum_{r=1}^{\infty} (r - 1) N(r) = Q_1 - Q_0 \quad (5.30)$$

Um número aleatório entre 0 e L_t é gerado e assim escolhe-se uma ligação (e uma cadeia) ser quebrada. Seja k o tamanho da cadeia que será quebrada e j e $k-j$ os tamanhos das cadeias resultantes, então basta corrigir a distribuição $N(r)$ a cada cisão, subtraindo uma cadeia de $N(k)$ e acrescentando duas novas cadeias, uma a $N(j)$ e outra a $N(k-j)$. Note que usando este procedimento para simular a cisão de 100, de 1000 ou de 10000 cadeias lineares, não aumenta a quantidade de memória requerida no computador.

No caso de cadeias ramificadas, entretanto, a complexidade e quantidade de informação a ser guardada e manipulada a cada quebra de ligação aumentam vertiginosamente. A simples distribuição de tamanhos $N(r)$ não é suficiente para caracterizar inequivocamente a população de cadeias ramificadas, pois cadeias com o mesmo número de meros podem ter diferentes morfologias. Dessa forma é preciso guardar os dados de cada cadeia ramificada. Por este motivo, a quantidade de memória requerida, neste caso, depende diretamente do número de cadeias consideradas na simulação.

A parte da população correspondente às cadeias lineares (aquelas geradas por cisão das cadeias ramificadas ou mesmo aquelas inicialmente existentes) pode ser tratada e descrita somente pela distribuição $N(r)$, mas a parte da população ramificada tem que ser descrita cadeia por cadeia.

Outra dificuldade adicional é como descrever cada cadeia ramificada de modo eficiente, isto é, usando a menor quantidade de memória e permitindo determinar com facilidade os produtos de cisão obtidos a cada etapa da simulação.

Novamente duas formas idealizadas de estrutura ramificada foram consideradas, a tipo estrela e a tipo pente.

Nas simulações realizadas, cada cadeia tipo estrela foi caracterizada pelas seguintes informações:

- um número de identificação i ;
- o número de ramos: $N_b(i)$;
- o tamanho (número de meros) de cada ramo j : $c(i,j)$.

A população ramificada formada por m cadeias tipo estrela fica pois caracterizada por um vetor $N_b(m)$, e por uma matriz $c(h,m)$, onde h é o número máximo de ramos considerado.

Para cadeias tipo pente, as informações relativas a cada molécula são:

- um número de identificação i ;

- o número de ramos: $N_b(i)$;
- o tamanho (número de meros) da cadeia principal: $L(i)$;
- as posições em que cada ramo j está ligado à cadeia principal: $p(i,j)$;
- o tamanho de cada ramo j : $c(i,j)$.

Uma população ramificada formada por m cadeias tipo pente fica caracterizada por dois vetores $L(m)$, e $N_b(m)$, e por duas matrizes $p(h,m)$ e $c(h,m)$, onde h é o máximo número de ramos considerado.

Repare que nesta abordagem uma cadeia ramificada (tipo estrela ou tipo pente) não necessita ser regular, ou seja, pode ter ramos de diferentes tamanhos. Repare, ainda, outra diferença marcante entre as simulações Monte-Carlo e cinética: no caso da abordagem cinética, a cada cisão todas as cadeias da população são consideradas com a mesma estrutura idealizada (estrela ou pente) e regular (isto é numa mesma cadeia todos os ramos são considerados com o mesmo tamanho), enquanto no caso da simulação Monte-Carlo as cadeias são consideradas individualmente, e portanto a população pode ser estruturalmente heterogênea, isto é, durante o processo de cisão tem-se uma subpopulação de cadeias ramificadas e outra de cadeias lineares (formadas como produtos da cisão das cadeias inicialmente ramificadas). Neste aspecto, a abordagem Monte Carlo é, certamente, mais realista.

Nas simulações realizadas partiu-se inicialmente de populações uniformes em forma e em tamanho, permitindo-se, no entanto, que à medida que durante a simulação as cadeias tenham sua forma e tamanho modificados.

Para a geração de números pseudo-aleatórios, utilizou-se no presente trabalho a subrotina UNI, descrita no livro de Kahaner et al. (1989).

5.3.1 Efeito no número de cadeias usadas na simulação

A Figura 5.7 ilustra o efeito do número de cadeias iniciais

sobre os resultados da simulação, considerando-se cadeias iniciais com tamanho 360 e forma de estrela com 4 ramos de igual tamanho, a um grau de cisão de 0,0555 (isto corresponde a quebrar 5,55% das ligações presentes inicialmente). Observe que aumentando o número de cadeias inicialmente presentes, requer um maior número de cisões para atingir o mesmo grau de cisão (ou conversão). Desta forma, necessita-se não somente de mais memória para guardar as informações individuais de cada cadeia ramificada, mas também maior tempo de processamento para obter os resultados. Um número de 1000 moléculas parece ser um adequado compromisso para representar o processo e foi utilizado nas demais simulações. Este número de cadeias coincide com aquele encontrado por Tobita (1992) em simulações Monte Carlo para estudos de formação de ligações cruzadas em processo de polimerização.

Observe que as distribuições das duas populações resultantes (a de cadeias lineares e a de cadeias ainda ramificadas), quando colocadas em gráfico $w(\ln r)$ versus $\ln r$ apresentam flutuações bastante acentuadas, especialmente na parte de altos pesos moleculares. Isto se deve à transformação envolvida para obter o valor da abcissa:

$$w(\ln r) = r w(r) = r^2 N(r)/Q_1 \quad (5.31)$$

As pequenas flutuações na variável de trabalho $N(r)$ decorrentes da natureza da simulação Monte Carlo são fortemente amplificadas na faixa de altos valores de r . Por isto, é conveniente "filtrar" estas flutuações. Há vários modos para se fazer isto. O que se adotou no presente trabalho foi tratar a distribuição por intervalos de tamanho Δr . Assim, tomando-se $\Delta r = 10$, colocam-se no mesmo grupo as cadeias de tamanho 1 a 10, associando este grupo ao valor médio $r=5$, um segundo grupo desde $r=11$ até $r=20$, etc..

5.3.2 Efeito do tipo de geometria das cadeias ramificadas iniciais

Na Figura 5.8 são mostradas as geometrias das cadeias ramificadas iniciais. Considerou-se uma população inicial com 1000 cadeias de tamanho 360, podendo ser de estrutura pente regular com

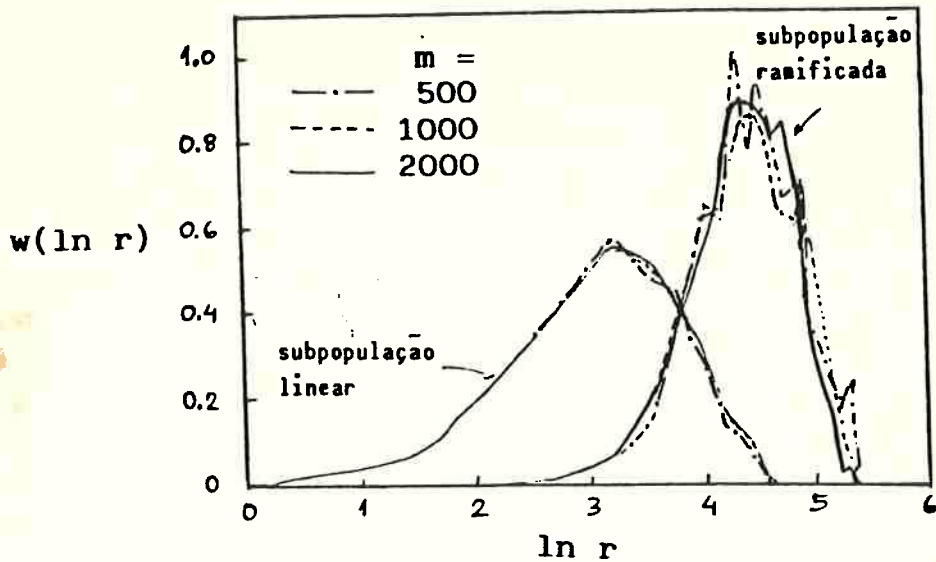


Figura 5.7. Efeito do número de cadeias iniciais sobre as previsões da simulação Monte Carlo. Grau de cisão $u = 0,0555$, distribuição inicial uniforme com cadeias em forma de estrela e $\bar{r}_{no} = 360$.

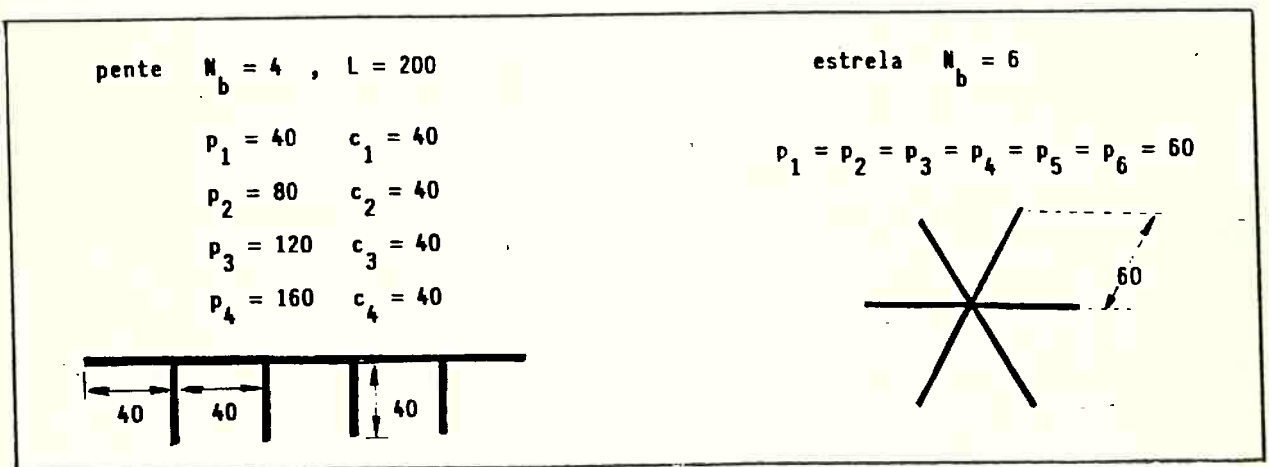


Figura 5.8. Estruturas consideradas como iniciais para a simulação Monte Carlo.

6 pontas (isto é 4 ramificações tipo T de tamanho 40, dispostas regularmente em uma cadeia principal de tamanho 200) ou do tipo estrela regular com 6 ramos iguais de tamanho 60 cada.

Na Figura 5.9 é mostrado o comportamento da fração mássica, da massa molecular média mássica r_w e da polidispersidade P_D para as sub-populações ramificada e linear obtidas. Novamente o comportamento é bastante diferente se comparado com a cisão de cadeias inicialmente lineares. Por exemplo a polidispersidade da sub-população linear parece tender para o valor 2, mas isto não ocorre para a sub-população ramificada, seja ela tipo estrela ou pente.

As quantidades (fração mássica) de cada uma das subpopulações são mostradas na Figura 5.9(a). Nota-se que a subpopulação pente decai menos rapidamente que a tipo estrela, para o mesmo nível de cisão. Isto porque toda cisão de cadeia estrela sempre gera um produto linear e outro estrela, mas uma cisão em cadeia pente pode eventualmente gerar duas cadeias pente (se a cisão ocorrer em um segmento entre dois pontos de ramificação da cadeia principal).

As distribuições de cada subpopulação são mostradas na Figura 5.10(a); observa-se que há poucas diferenças entre distribuições das subpopulações lineares obtidas de cadeias inicialmente pente ou inicialmente estrela. As maiores diferenças se manifestam na parte ramificada da distribuição.

Este aspecto é de particular interesse quando se pensa em estudar a cisão de cadeias ramificadas experimentalmente. Usando a técnica de fracionamento por eluição a temperatura reduzida (TREF), é possível separar frações de polímero por cristalinidade. Assim, as cadeias lineares, mais cristalinas, podem ser separadas das ramificadas, e então analisadas as distribuições de massas moleculares de cada uma das frações, usando cromatografia de permeação em gel (GPC).

As distribuições globais (incluindo das duas frações) estão mostradas na Figura 5.10(b). A título de comparação também é

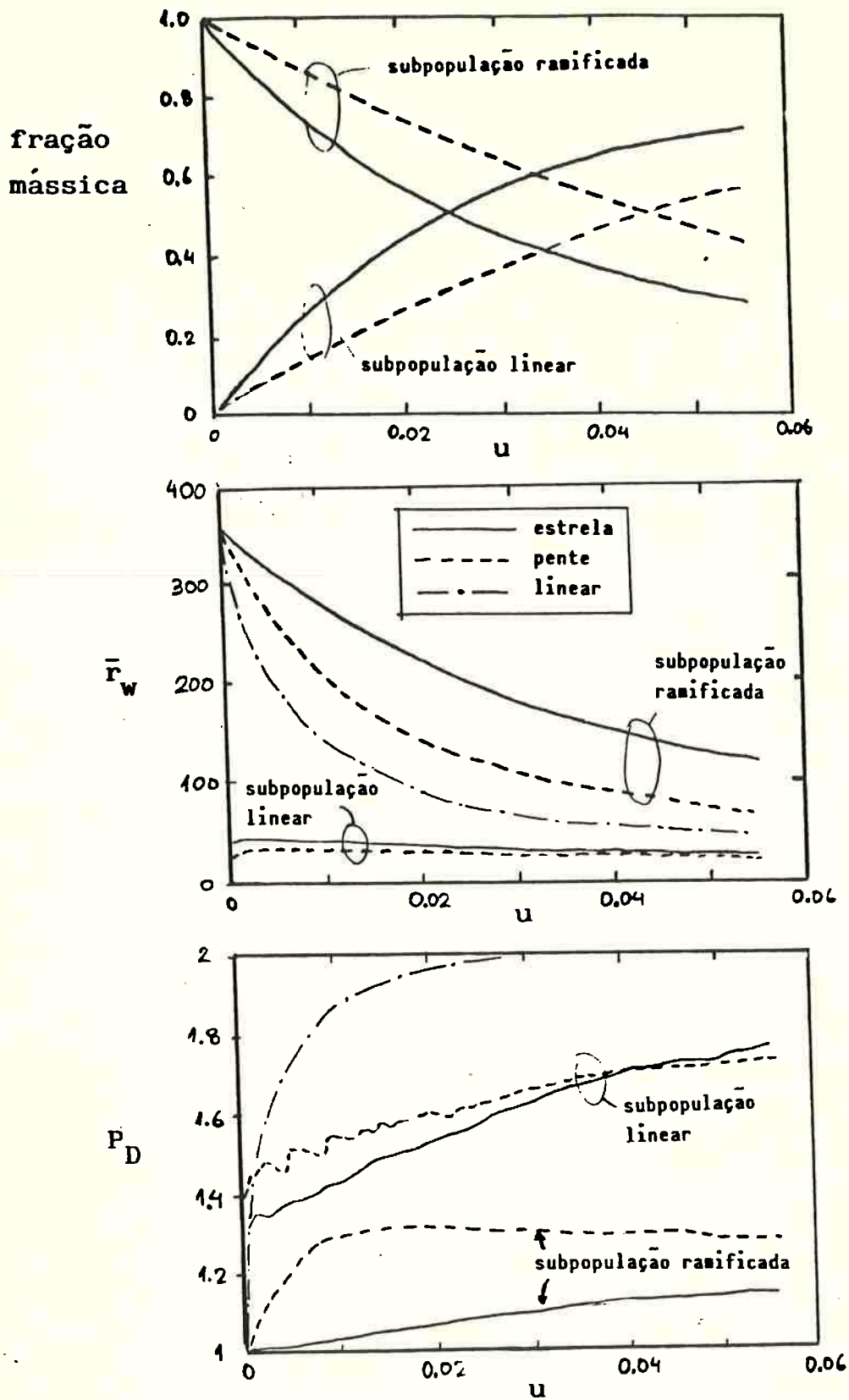


Figura 5.9. Comparação dos resultados obtidos para cisão de cadeias lineares, pente e estrela, usando simulação Monte Carlo.

$u=0,0555$, população inicial uniforme, $\bar{r}_{no} = 360$

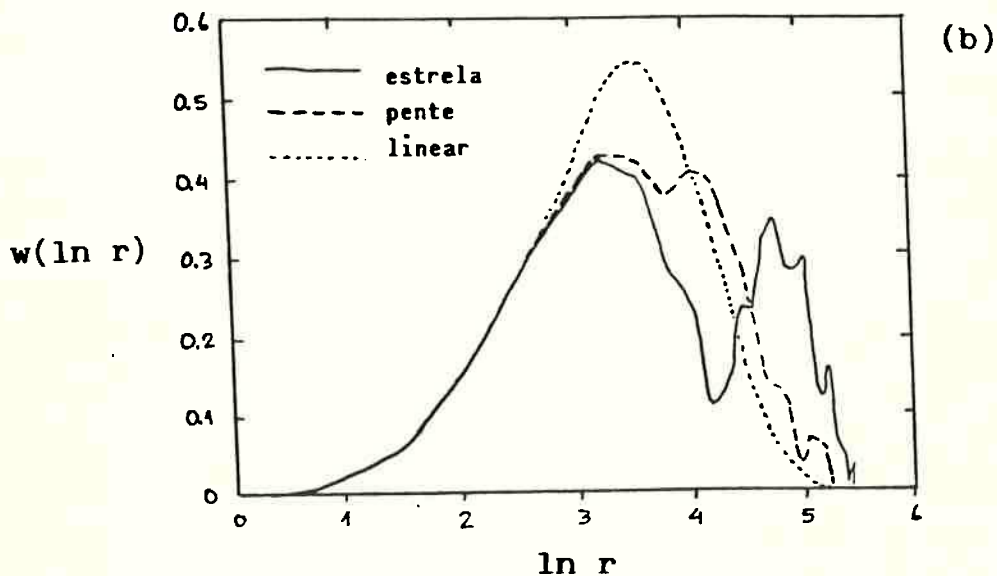
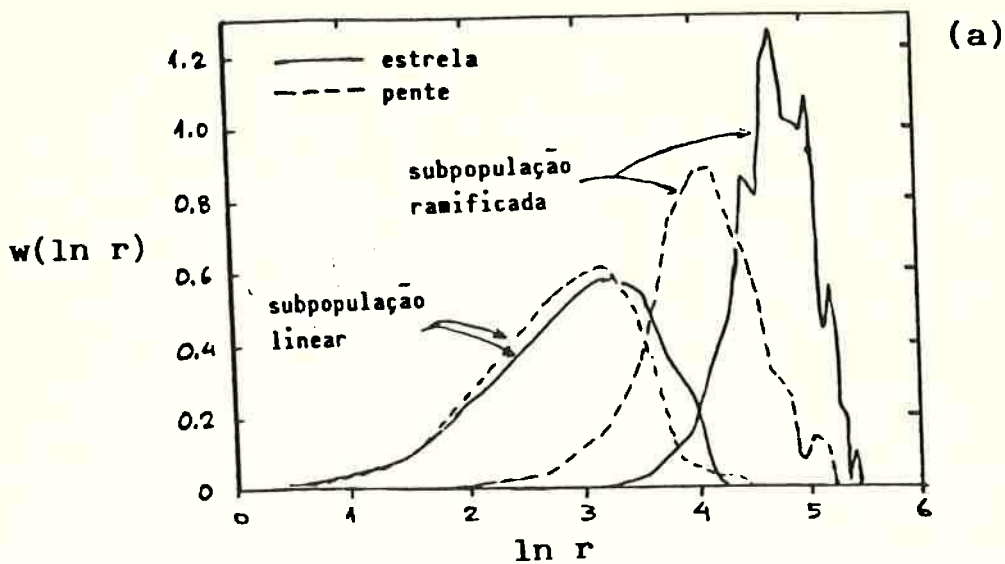


Figura 5.10. Comparação dos resultados obtidos para cisão de cadeias lineares, pente e estrela, usando simulação Monte Carlo: (a) distribuições de cada subpopulação; (b) distribuições globais.

mostrada a distribuição resultante no caso de cadeias inicialmente lineares. Nota-se, como no caso da abordagem cinética, que a distribuição obtida depende fortemente da morfologia das cadeias iniciais. Comparativamente, os resultados da simulação Monte-Carlo mostram diferenças mais marcantes entre o comportamento de cadeias pente e estrela.

5.4 Comparação entre as metodologias

Fazendo uma análise das duas metodologias empregadas para estudar a cisão de cadeias ramificadas, podemos resumir as características de cada técnica como segue.

A abordagem cinética tem a vantagem de ser simples e de ser a abordagem convencionalmente utilizada na área de estudo de engenharia de reações químicas. Como desvantagem, permite obter apenas resultados globais sem tratar separadamente a subpopulação linear que resulta do processo. A hipótese de todas as cadeias terem a mesma morfologia é questionável e a morfologia considerada precisa ser simplificada (por ex. regular) para permitir equacionar adequadamente a função $\phi(s,r)$.

Quanto à abordagem Monte Carlo, permite usar estruturas não regulares e permite considerar diferentes geometrias no mesmo processo (por exemplo uma subpopulação linear e uma ramificada). O esquema para a simulação é mais realista e conceitualmente bastante simples. Entretanto as necessidades de memória e tempo computacional podem ser limitantes nesta abordagem.

Certamente mais trabalho é necessário para um melhor entendimento da cisão de cadeias ramificadas. Exemplos de questões ainda em aberto neste campo podem ser:

- como descrever uma estrutura ramificada genérica e os produtos de cisão de um modo ao mesmo tempo geral e eficiente?
- como obter a função $\phi(s,r)$ a partir de medidas experimentais?
- como caracterizar experimentalmente a estrutura típica de uma dado polímero?

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Na presente pesquisa vários aspectos relacionados com a modelagem matemática do processo de modificação química de polímeros foram estudados. As principais contribuições e conclusões podem ser assim resumidas:

- foi testado e analisado o esquema proposto por Gloor (1993) para a solução numérica da equação integro-diferencial para a distribuição de massas moleculares para o caso de cisão e formação de ligações cruzadas simultaneamente; o algoritmo é melhor que outros previamente apresentados na literatura, mas requer um número relativamente elevado de pontos de discretização e ainda apresenta pequenos desvios nas previsões nas proximidades do ponto de gel;

- foi estudado com detalhes o caso de modificação de polipropileno, onde a cisão é a reação predominante do processo; dados experimentais obtidos na literatura foram comparados satisfatoriamente com o modelo, mostrando que o processo é coerentemente descrito pela cisão aleatória de cadeias lineares; com base nos dados experimentais, foram estimados valores para a eficiência do iniciador;

- através de duas abordagens diferentes (cinética e Monte Carlo) foi estudado o difícil problema de cisão de cadeias ramificadas; foi mostrado que os resultados dependem da morfologia das cadeias poliméricas e foram comparadas e analisadas as duas abordagens; a simulação Monte-Carlo, sendo mais realista, é recomendada para abordar este tipo de problema; os resultados indicam que a morfologia das moléculas afeta a distribuição de tamanhos de cadeia prevista para o processo de cisão de cadeias ramificadas.

Pontos ainda em aberto, chamando por estudos futuros, foram identificados em cada um dos assuntos abordados, podendo ser recomendado:

- estudar novas técnicas (ou melhorias das técnicas já desenvolvidas) para a solução da equação integro-diferencial para a previsão da distribuição de massas moleculares; em especial procurar técnicas que permitam representar adequadamente a solução nas proximidades do ponto de gelificação;

- estudar o uso da equação de Saito como ferramenta no estudo do grau de segregação do iniciador na mistura com o polipropileno;

- mais estudos sobre a cisão de cadeias ramificadas, em especial buscando, em conjunto com informações experimentais, um melhor entendimento da estrutura das cadeias poliméricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMENIYA, A., "Change of molecular size distribution of polymers induced by crosslinking, 1. Uniform distribution", *J.Phys.Soc.Japan*, 23, 1394-1402 (1967)
- AMUNDSON, N. R. & D. LUSS, "Polymer molecular weight distributions", *J.Macromol.Sci.-Revs.*, C2, 145-152 (1968)
- BALKE, S.T.; D. SUWANDA & R. LEW, "A kinetic model for degradation of polypropylene", *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, vol. 25, 313-320 (1987)
- BALLAUFF, M. & B.A. WOLF "Degradation of chain molecules. 1. Exact solution of the kinetic equations", *Macromolecules*, 14, 654-658 (1981)
- BAMFORD, C.W. & H. TOMPA, "The calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes", *Trans. Far. Soc.*, 50, 1097-1115 (1954).
- BASEDOW, A.M., K.H. EBERT & H.J. EDERER, "Kinetic studies on acid hydrolysis of dextran", *Macromolecules*, 11(4), 774-781 (1978)
- BERGHAUS, U. & W. MICHAELI, "Current status of the development of reactive extrusion", *Kunststoffe*, 81(6), 479-485 (1991)
- CHARLESBY A. & S.H. PINNER, "Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers", *Proc. Roy. Soc.*, A249, 367-386 (1959)
- CHODAK, I. & M. LAZAR, "Peroxide initiated crosslinking of polypropylene in the presence of p-benzoquinone", *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5431-5437 (1986)
- DORN, M., "Modification of molecular weight and flow properties of thermoplastics", *Advances in Polymer Technology*, 5(2), 87-97 (1985)
- EBERT, K.H., H.J.EDERER & A.M.BASEDOW, "Effects of long-chain branches on the degradation kinetics of polymers", *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 18(4), 321-322 (1979)
- EDERER, H.J., A.M. BASEDOW & K.H.EBERT, "Modelling of polymer degradation reactions", in *Modelling of Chemical Reaction Systems*, ed. K.H.Ebert, P.Deuflhard, W. Jäger, Springer-Verlag, Berlin, Proceedings of an International Workshop, Heidelberg, Germany, Sept. 1-5, 1980, pp.189-215 (1981)
- GLOOR, P.E., "An investigation of polyolefin manufacturing technology - Mathematical modelling of polymerization and polymer modification of polyolefins", Ph.D. Thesis, McMaster University (1993)

GLOOR, P.E., A.E. HAMIELEC & J.F. MACGREGOR, "Chemical modification of polyolefins via free radical mechanisms: scission, branching, crosslinking and grafting", The Polymer Processing Society, Regional Meeting for the Americas, Knoxville, Tennessee, USA, October 19-21 (1992)

GRETZINGER, M. "Peroxidic degradation of polypropylene in an extruder", Final Year Thesis, Department of Chemical Engineering, McMaster University (1993)

X GUAITA, M., O. CHIANTORE & M.P. LUDA "Monte Carlo simulations of polymer degradations 1: Degradations without volatilization", *Macromolecules*, 23, 2087-2092 (1990)

HAMIELEC, A.E., P.E.GLOOR & S. ZHU, "Kinetics of free radical modification of polyolefins in extruders - chain scission, crosslinking and grafting", *Can.J.Chem.Eng.*, 69, 611-618 (1991a)

HAMIELEC, A.E., P.E.GLOOR & S. ZHU, "Chemical modification of high molecular weight polymers in extruders - experimentation and computer modelling of the kinetics of chain scission, long chain branching, crosslinking and grafting", COMPALLOY'91, Proceedings of the 3rd International Congress on Compatibilizers and Reactive Polymer Alloying, Schotland Business Research Inc., Princenton, NJ, USA (1991b)

HUDEEC, P. & L. OBDZALEC "The change of molecular weights at peroxide initiated degradation of polypropylene", *Angew. Makromol. Chem.*, 89, 41-45 (1980)

HULBURT, H.M. & S. KATZ, "Some problems in particle technology, a statistical mechanical formulation", *Chem.Eng.Sci.*, 19, 555-574 (1964)

KAHANER, D., C. MOLER & S. NASH "Numerical methods and software", Prentice Hall (1989)

KELLS, D.I.C. & J.E. GUILLET "Calculation of molecular weight distributions for polymers undergoing random crosslinking and scission" *J.Polym.Sci. Part A-2*, 7, 1895-1905 (1969)

KIMURA, T., "Molecular weight distribution of irradiated polymers", *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1884-1890 (1962).

KRELL, M.J., A.BRANDOLIN & E.M.VALLÉS, "Controlled rheology of polypropylene. An improved model with experimental validation for the single extruder process", *Anais do 2^o Congresso Brasileiro de Polimeros*, São Paulo, SP, 5-8 Outubro de 1993, pp. 298-302 (1993).

LEW R., P.CHEUNG & S.T.BALKE, "Reactive Extrusion of polypropylene - Elucidating degradation kinetics", *ACS Symposium Series*, n° 404, p.507-520 (1989).

LOWRY, G.G.(ed.) "Markov chains and Monte Carlo calculations in polymer science", Marcel Dekker (1970)

MALAC, J. "Simulation of degradation processes: influence of

degradation on MWD: first approach. I: random crosslinking and scission", J. Polym. Sci. Part C, 33, 223-237 (1971)

MEDDINGS, P.J. & O.E. POTTER, "The degradation of linear and branched polymers: a quantitative study using simulation techniques", Advances in Chemical Series, 109, pp. 96-98, Am. Chem. Soc., Washington (1972)

O'DONNELL, J.H., N.P. RAHMAN, C.A. SMITH & D.J. WINZOR "Chain scission and cross-linking in radiation degradation of polymers: limitations on the utilization of theoretical expressions and experimental results in the pregel region", Macromolecules, 12(1), 113-119 (1979)

RAY, W.H., "On the mathematical modeling of polymerization reactors", J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., c8(1), 1-56 (1972)

RYU, S.H., C.G. GOGOS & M. XANTHOS, "Parameters affecting process efficiency of peroxide-initiated controlled degradation of polypropylene", Adv. Polym. Techn., 11(2), 121-131 (1991/92)

RYU, S.H., C.G. GOGOS & M. XANTHOS, "Kinetic studies on the peroxide initiated polypropylene controlled degradation", Proceedings of 47th Annual Technical Conference of Society of Plastics Engineers, ANTEC'89, New York, pp. 879-882 (1989)

SAITO, O., "On the effect of high energy radiation to polymers, J. Phys. Soc. Japan, 13, 198-206, 1451-1464, 1465-1475 (1958)

SAITO, O., "Statistical theories of cross-linking", in "The radiation Chemistry of Macromolecules", M. Dole, Ed., Academic Press, New York, pp. 223-261 (1972)

SMALL, A., "Long-chain branching in polymers", Advances in Polymer Science, vol. 18, pp. 1-64, Springer-Verlag (1975)

SUWANDA, D., R. LEW & S.T. BALKE, "Reactive extrusion of polypropylene I: controlled degradation", J. Appl. Polym. Sci., 35, 1019-1032 (1988a)

SUWANDA, D., R. LEW & S.T. BALKE, "Reactive extrusion of polypropylene II: degradation kinetic modelling", J. Appl. Polym. Sci., 35, 1033-1048 (1988b)

TOBITA, H. "Kinetics of long-chain branching via chain transfer to polymer: 2. New theory to predict molecular weight distribution", submitted to Polym. React. Eng. (1992)

TOBITA, H. & K. ITO, "On the calculation of MWD from moments using the Laguerre polynomials", submitted to Polym. React. Eng. (1992)

TRIACCA, V.J., P.E. GLOOR, S. ZHU, A. HRYSMAK & A.E. HAMIELEC, "Free radical degradation of polypropylene: random chain scission", Polym. Eng. Sci., 33(8), 445-454 (1993)

TZOGANAKIS, C., J. VLACHOPOULOS & A.E. HAMIELEC, "Modelling of the peroxide degradation of polypropylene", Intern. Polym. Processing, 3, 141-150 (1988)

TZOGANAKIS, C., Y. TANG, J. VLACHOPOULOS & A.E. HAMIELEC, "Controlled degradation of polypropylene: a comprehensive experimental and theoretical investigation", Polym.-Plast. Technol. Eng., 28(3), 319-350 (1989)

TZOGANAKIS, C., "Peroxide degradation of polypropylene during reactive extrusion", Ph.D.Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1988)

TZOGANAKIS, C., "Reactive extrusion of polymers, a review", Adv. Polym. Tech., 9, 321-330 (1989)

ZEMAN, R.J. & N.R. AMUNDSON, "Continuous polymerization models - I. Polymerization in continuous stirred tank reactors", Chem.Eng.Sci., 20, 331-361 (1965)

ZIFF, R.M. & E.D. McGRADY "Kinetics of polymer degradation", Macromolecules, 19, 2513-2519 (1986)

ZIFF, R.M. & E.D. McGRADY "The kinetics of cluster fragmentation and depolymerisation", J. Phys. A: Math. Gen., 18, 3027-3037 (1985)

ZHU, S., "Advances in free-radical polymerization kinetics", Ph.D. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1991)

ZHU, S., Comunicação pessoal, McMaster University (1993)