



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE PROCESSOS
QUÍMICOS -LASSPQ

**POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE PARA POLÍMEROS
LINEARES E RAMIFICADOS USANDO INICIADORES
MONO E DIFUNCIONAL**

Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado

Orientadora: Prof^ª. Dra. Liliâne Maria Ferrareso Lona

Dissertação de Mestrado apresentada à faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas-São Paulo

Dezembro de 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M18p

Machado, Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi
Polimerização via radical livre para polímeros lineares e
ramificados usando iniciadores mono e difuncional / Paula Forte de
M. Pinheiro B.Machado.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Polímeros. 3. Estireno. 4. Acetato de
vinila. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado e aprovada em 10/12/2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^ª. Dr^ª. Liliane Maria Ferrareso Lona - Orientadora

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado, e aprovada pela comissão julgadora em 10 de Dezembro de 2004.

Prof^a. Dr^a. Liliane Maria Ferrareso Lona

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos da minha família, por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha vida, sempre ajudando e contribuindo de muitas maneiras.

Dedico aos meus avôs, Aristides e Paulo, por fazerem tanta falta, por serem grandes exemplos para mim e por terem me incentivado tanto nos estudos.

Dedico, também, aos meus tios José Tasso e João Paulo, que faleceram tão recentemente, cuja alegria e bom humor, conseguiram sempre me fazer rir.

Dedico a meus pais Alba e Paulo, por todo o amor, carinho, amizade, alegria, apoio, incentivo, ensinamentos e por toda a confiança que têm e sempre tiveram em mim.

Dedico às minhas avós, Alzirilla e Elza, por todos os lanchinhos que sempre fizeram para mim, por sempre estarem acompanhando o tempo, não ficando para trás, e por serem exemplos de mulheres determinadas, fortes e otimistas.

Finalmente, dedico ao meu esposo Ricardo, por tudo o que ele é, por tudo o que ele faz diariamente para mim e por mim, por todo o seu amor, companheirismo e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu amado esposo, Ricardo, a meus queridos pais Alba e Paulo, aos meus queridos avós Elza e Aristides e Alzirilla e Paulo, a todos os meus padrinhos quer sejam de batismo, crisma ou casamento, a todos os meus tios e a todos os meus primos.

Agradeço à minha querida amiga e orientadora Professora Doutora Liliane Maria Ferrareso Lona, por ser o exemplo de professora que me motiva a seguir a carreira acadêmica, a todos os meus amigos do Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos Químicos, por toda ajuda, presença e alegria e a todos os meus amigos que vem desde a escola até a faculdade, na graduação e na pós-graduação.

Agradeço aos professores constituintes da banca examinadora desta Tese, aos professores constituintes da banca do exame de qualificação e aos demais professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa no estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

"A imaginação é mais importante que o conhecimento."

Albert Einstein

RESUMO

Iniciadores monofuncionais são largamente utilizados em polimerizações via radical livre. Muitas vezes, em busca de maiores produtividades, utilizam-se temperaturas de operação elevadas, entretanto, obtém-se polímeros com pesos moleculares menores. O uso de iniciadores difuncionais permite o aumento da produtividade sem a redução no peso molecular do produto final, o que pode ser uma característica desejável. A pesquisa com iniciadores difuncionais é atual e de grande interesse industrial.

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de modelos matemáticos detalhados para a polimerização via radical livre usando iniciadores mono e difuncionais, considerando como caso de estudo um polímero linear (poliestireno) e um ramificado (poli acetato de vinila). Uma comparação entre os resultados de polímero linear e ramificado foi realizada uma vez que, até hoje, não foi desenvolvido um modelo matemático e nem foram realizados experimentos utilizando-se iniciadores difuncionais com polímeros ramificados.

Os resultados das simulações, com exceção do caso polímero ramificado e iniciador difuncional, foram comparados com dados experimentais da literatura e apresentaram boa concordância.

Palavras-Chaves: polimerização, iniciador monofuncional, iniciador difuncional, polímero linear, polímero ramificado e simulação.

ABSTRACT

Monofunctional initiators are extensively used in free radical polymerization. In order to enhance productivity, usually higher operating temperature is used. However, this leads to low molecular weights. Bifunctional initiators increase the polymerization rate without decreasing the average molecular weight and this can be desirable. They are an important issue to be investigated and are of great interest to industries.

The objective of this work is to develop comprehensive mathematical models to simulate polymerization reactors with mono- and bi-functional initiators, using monomers that will produce linear and branched polymers. Polystyrene as a linear polymer and poly(vinylacetate) as a branched polymer, will be considered. A comparison between the models will be done since there is neither mathematical model nor experimental data using both bifunctional initiator and branched polymer in the available literature.

The simulation results (except for the case of branched polymer and bifunctional initiator) were compared with experimental data reported in literature, showing that a good agreement was obtained.

Keywords: polymerization, bifunctional initiator, monofunctional initiator, linear polymer, branched polymer and simulation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS	5
2.1. Polímeros	5
2.1.1. Peso Molecular	5
2.1.2. Arquitetura Molecular	7
2.1.3. Tipos de Polimerização	8
2.2. Ciclo de Vida do Polímero	9
2.2.1. Introdução	9
2.2.2. Iniciação	11
2.2.3. Propagação	12
2.2.4. Terminação	15
2.3. Iniciadores	16
2.3.1. Introdução	16
2.4. Cadeias Ramificada	18
2.4.1. Introdução	18
2.4.2. Reações que Formam Polímeros com Ligações Duplas	18
2.4.3. Reações que Produzem Ramificações	19
2.5. Método dos Momentos	22
2.5.1. Introdução	22
2.5.2. Pesos Moleculares	26
2.6. Efeito Difusional.	29
2.6.1. Introdução	29
2.6.2. Controle Difusional	30

2.6.3. Autoaceleração (Efeito Gel)	32
2.6.4. Efeito Vítreo (Glass Effect)	34
2.6.5. Efeito Gaiola (Cage Effect)	35
3. INICIADORES DIFUNCIONAIS – CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1. Conceito	37
3.2. Características de alguns iniciadores	38
3.3. Revisão Bibliográfica	40
4. MODELAGEM	61
4.1. Iniciador Monofuncional	62
4.1.1. Mecanismo Cinético	62
4.1.2. Equações do Modelo	64
4.2. Iniciador Difuncional	69
4.2.1. Mecanismo Cinético	69
4.2.2. Equações do Modelo	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1. Validação	82
5.1.1. Programa LINMONO	82
5.1.2. Programa RAMONO	84
5.1.3. Programa LINDIFUN	84
5.1.4. Programa RAMDIFUN	89
5.2. Simulação para polímero linear: Difuncional x Monofuncional	89
5.2.1. Efeito da Concentração de Iniciador	89
5.2.2. Efeito da Temperatura	99
5.3. Simulação para polímero ramificado: Difuncional x Monofuncional	103
5.3.1. Efeito da Concentração de Iniciador	104

5.3.2. Efeito da Temperatura	112
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	117
BIBLIOGRAFIA	123
APÊNDICE A	127
APÊNDICE B	129
Villalobos et al. (1991)	129
Dhib et al. (2000)	133
Cavin et al. (2000)	137
Benbachir e Benjelloun(2001)	138
Dhib e Al-Nidawy (2002)	143
Asteasuain et al. (2004)	147

NOMENCLATURA

Latinas

A	Parâmetro do efeito gel (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
α_M	Parâmetro referente ao monômero para cálculo do volume livre, K^{-1}
α_P	Parâmetro referente ao polímero para cálculo do volume livre, K^{-1}
A_M	Parâmetro para cálculo da densidade do monômero, kg/m^3
A_P	Parâmetro para cálculo da densidade do polímero, kg/m^3
b	Parâmetro de ajuste do efeito vítreo (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
B	Parâmetro do efeito vítreo (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
B_M	Parâmetro para cálculo da densidade do monômero, $kg/m^3 \cdot K$
B_P	Parâmetro para cálculo da densidade do polímero, $kg/m^3 \cdot K$
C	Parâmetro do efeito gaiola (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
C_{crit}	Concentração crítica de polímero, kg/m^3
CI	Concentração de Iniciador, $kmol/m^3$
CR	Concentração de Radicais, $kmol/m^3$
CTA	Molécula de agente de transferência de cadeia
[CTA]	Concentração de CTA, $kmol/m^3$
E_{a_d}	Energia de ativação da dissociação do iniciador monofuncional, $kJ/kmol$
$E_{a_{d1}}$	Energia de ativação da dissociação do iniciador difuncional, $kJ/kmol$
$E_{a_{d2}}$	Energia de ativação da dissociação do iniciador difuncional com peróxido não-decomposto, $kJ/kmol$
$E_{a_{f1}}$	Energia de ativação para o cálculo da eficiência do iniciador original, $kJ/kmol$

E_{af_2}	Energia de ativação para o cálculo da eficiência do iniciador com peróxido não-decomposto, kJ/kmol
E_{afP}	Energia de ativação da reação de transferência de cadeia para polímero, kJ/kmol
E_{afT}	Energia de ativação da reação de transferência de cadeia para a molécula pequena “T” (T pode ser, S, M, CTA, Z), kJ/kmol
E_{ai}	Energia de ativação da iniciação térmica, kJ/kmol
E_{ap}	Energia de ativação da propagação do monômero, kJ/kmol
E_{a^*P}	Energia de ativação da reação com produção de LCB trifuncional, kJ/kmol
$E_{a^{**}P}$	Energia de ativação da reação com produção de LCB tetrafuncional, kJ/kmol
E_{aR}	Energia de ativação para o cálculo do efeito gel, kJ/kmol
$E_{a_{ratio}}$	Energia de ativação para o cálculo da constante cinética de terminação global, kJ/kmol
E_{at}	Energia de ativação da terminação do monômero, kJ/kmol
f_0	Eficiência inicial do iniciador, adimensional
f_1	Eficiência do iniciador original, adimensional
f_2	Eficiência do iniciador com peróxido não-decomposto, adimensional
f_{10}	Constante para o cálculo da eficiência do iniciador original, adimensional
f_{20}	Constante para o cálculo da eficiência do iniciador com peróxido não-decomposto, adimensional
F^{in}	Alimentação na entrada, m^3/s
F^{out}	Alimentação na saída, m^3/s
$[I]$	Concentração de iniciador, $kmol/m^3$
k_{crit}	Constante crítica para cálculo do efeito gel, adimensional
k_{ia}	Constante da taxa da iniciação térmica, $m^6/kmol^2.s$
k_{ia0}	Constante para o cálculo da constante da taxa da iniciação térmica, $m^6/kmol^2.s$
k_1	Constante da taxa de geração de radical primário advindo do radical inicial

	convencional (regular), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_2	Constante da taxa de geração de radical primário advindo do radical inicial com uma dupla ligação de oxigênio (radical não decomposto), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_d	Constante da taxa de decomposição do peróxido monofuncional, s^{-1}
k_{d1}	Constante da taxa de decomposição do peróxido difuncional original, s^{-1}
k_{d2}	Constante da taxa de decomposição do radical com peróxido não decomposto, s^{-1}
k_{fT}	Constante da taxa de transferência de cadeia para molécula pequena “T” (T pode ser, S, M, CTA, Z), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{fT0}	Constante para cálculo da constante da taxa de transferência de cadeia para molécula pequena “T” (T pode ser, S, M, CTA, Z), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_p	Constante da taxa de propagação (efeito difusional), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{p0}	Constante da taxa de propagação (efeito químico), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{p00}	Constante para o cálculo da constante da taxa de propagação (efeito químico), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{fp}	Constante da taxa de transferência de cadeia para polímero, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{fp0}	Constante para o cálculo da constante da taxa de transferência para polímero, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_p^*	Constante da taxa de reações com produção de LCB trifuncional, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{p0}^*	Constante para o cálculo da constante da taxa de reações com produção de LCB trifuncional, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_p^{**}	Constante da taxa de reações com produção de LCB tetrafuncional, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{p0}^{**}	Constante para o cálculo da constante da taxa de reações com produção de LCB tetrafuncional, $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_t	Constante da taxa de terminação (efeito difusional), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
k_{t0}	Constante da taxa de terminação (efeito químico), $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$

k_{t00}	Constante para o cálculo da constante da taxa de terminação (efeito químico), $m^3/kmol.s$
k_{tc}	Constante da taxa de terminação por combinação, $m^3/kmol.s$
k_{td}	Constante da taxa de terminação por desproporcionamento, $m^3/kmol.s$
m_I	Massa inicial de iniciador, kg
m_M	Massa inicial de monômero, kg
$[M]$	Concentração de Monômero, $kmol/m^3$
M	Molécula de monômero
M_w	Peso molecular, $kg/kmol$
$M_{w_{crit}}$	Peso molecular do crítico do polímero para início do efeito gel, $kg/kmol$
M_{w_M}	Peso molecular do monômero, $kg/kmol$
M_{w_I}	Peso molecular do iniciador, $kg/kmol$
\bar{M}_w	Peso molecular médio mássico, $kg/kmol$
\bar{M}_n	Peso molecular médio numérico, $kg/kmol$
N	Parâmetro de ajuste do efeito gel, adimensional
P_r	Molécula de polímero morto
\tilde{P}_r	Molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto
$\tilde{\tilde{P}}_r$	Molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos
R_p	Taxa de polimerização, $kmol/s.m^3$
R_I	Taxa de iniciação sem o peróxido não-decomposto, $kmol/s.m^3$
\tilde{R}_I	Taxa de iniciação com o peróxido não-decomposto, $kmol/s.m^3$
R_{in}^\bullet	Radical inicial
\tilde{R}_{in}^\bullet	Radical inicial com um peróxido não decomposto

R_r^\bullet	Radical regular (convencional), $r \geq 1$
\tilde{R}_r^\bullet	Macrorradical com um peróxido não decomposto ($r \geq 1$)
R_s^\bullet	Radical regular (convencional), $s \geq 1$
\tilde{R}_s^\bullet	Macrorradical com um peróxido não decomposto ($s \geq 1$)
S	Molécula de solvente
[S]	Concentração de solvente, kmol/m^3
t	Tempo, s
T	Temperatura de reação, K
T_g	Temperatura de transição vítrea, K
T_{gM}	Temperatura de transição vítrea para o monômero, K
T_{gP}	Temperatura de transição vítrea para o polímero, K
V	Volume do reator, m^3
V_f	Volume livre, adimensional
$V_{f_{\text{crit}}}$	Volume livre crítico para terminação, adimensional
$V_{f_{\text{crit},p0}}$	Volume livre crítico inicial para propagação, adimensional
$V_{f_{\text{crit},p}}$	Volume livre crítico para propagação, adimensional
$V_{f_{\text{crit},f0}}$	Volume livre crítico inicial para o iniciador, adimensional
$V_{f_{\text{crit},f}}$	Volume livre crítico para o iniciador, adimensional
V_M	Volume de monômero, m^3
X	Conversão de monômero, adimensional
Z	Molécula de inibidor (ou impureza)
[Z]	Concentração de inibidor (impureza), kmol/m^3

Gregas

ρ	Densidade, kg/m ³
λ_i	Momento do radical polimérico temporário vivo (i=0,1,2)
$\tilde{\lambda}_i$	Momento do radical polimérico temporário vivo com um peróxido não-decomposto (i=0,1,2)
λ_{to}	Radicais totais (= $\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0$)
μ_i	Momento de P_r (i=0,1,2)
$\tilde{\mu}_i$	Momento de \tilde{P}_r (i=0,1,2)
$\tilde{\tilde{\mu}}_i$	Momento de $\tilde{\tilde{P}}_r$ (i=0,1,2)
ΔH	Calor de reação de polimerização, kJ/Kmol

Subscritos

crit	crítico
CTA	Agente de transferência de cadeia
in	inicial
I	Iniciador
M	Monômero
P	Polímero
r	Comprimento da cadeia
s	Comprimento da cadeia
S	Solvente

T	T pode ser S, M, CTA, Z
Z	Inibidor (ou impureza)

Superescritos

e	entrada
s	saída

Abreviações

BPO	Iniciador monofuncional; Peróxido de Benzoíla
CSTR	Reator Tanque Agitado Contínuo
CTA	Agente de Transferência de Cadeia
D162	Iniciador difuncional D-162 (TBPCC); 1,4-di (t-butil-peroxicarbo) ciclohexano
L256	Iniciador difuncional Luperox 256; 2,5-dimetil-2,5-di (etil hexanoil peroxi) hexano
LCB	Ramificação de Cadeia Longa
MWD	Distribuição do Peso Molecular
PDI	Polidispersidade Acumulada
QSS	Estado Pseudo-Estacionário

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Polimerizações via radical livre, através de iniciadores químicos, são largamente utilizadas para a produção de uma extensa quantidade de produtos poliméricos. Um aumento na temperatura de operação do reator favorece o aumento da produtividade e da velocidade da reação. Em uma polimerização em massa, consegue-se aproximadamente dobrar a velocidade da reação com um aumento de 10°C na temperatura. Isso se deve, principalmente, ao alto valor da energia de ativação das reações de decomposição do iniciador (ou iniciação), que são da ordem de 30000 cal/mol. Isso faz com que uma grande quantidade de radical livre seja formada, favorecendo o aumento da velocidade da reação. Em contrapartida, com a existência de uma maior quantidade de radical livre no meio, as cadeias poliméricas formadas são mais curtas, ou seja, o peso molecular do polímero formado é menor, pois existe uma competição maior pelo monômero na etapa de propagação.

Iniciadores monofuncionais (azo-compostos ou peróxidos) são largamente utilizados para polimerização de diferentes monômeros, como pode ser visto em Gao e Penlidis (1996), Sanchez e Myers (1996) ou catálogos industriais de iniciadores. Estes iniciadores geram dois radicais livres para cada molécula de iniciador decomposta. Em busca de maiores produtividades, utilizam-se temperaturas mais elevadas ou maiores concentrações de iniciador, entretanto, obtém-se menores pesos moleculares.

Para se obter altos pesos moleculares e alta produtividade, pode-se utilizar iniciadores difuncionais. Um iniciador difuncional produz três fragmentos de iniciador, sendo que um deles (dirradical) possui dois radicais livres, um em cada extremidade. Isso faz com que a cadeia se propague em ambos os lados do fragmento, aumentando a velocidade da reação, sem redução do peso molecular da cadeia. Este efeito é uma das principais motivações que faz com que institutos de pesquisa e indústrias químicas busquem entender melhor os peróxidos difuncionais.

Pesquisas no desenvolvimento e avaliação de peróxidos difuncionais foram feitas por diversos pesquisadores tais como Suyama et al. (1992) e Dais et al. (1993). Nenhum modelo matemático foi desenvolvido até o momento.

Dhib et al. (2000) apresentam uma revisão bastante detalhada e também um modelo matemático. Entretanto, o modelo é aplicado somente para poliestireno. A escolha pelo poliestireno se deu por ser este polímero bastante estudado, com muitos dados publicados em literatura. O poliestireno é um polímero linear, que não apresenta ramificações devido à não ocorrência de reações de transferência de cadeia para o polímero, e possui terminação somente por combinação. Uma outra simplificação imposta a este modelo foi a não consideração da formação de dirradicais logo no início da polimerização.

Apesar dos resultados promissores com estireno, nenhuma generalização pode ser feita sem um estudo mais detalhado com outros tipos de monômeros. O mecanismo da reação de polimerização está diretamente relacionado ao efeito que o iniciador terá na taxa de reação e no peso molecular do produto final, assim como na estrutura polimérica, em termos de ramificações das cadeias.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de modelos matemáticos para simular reatores de polimerização com iniciadores mono e difuncionais, utilizando monômeros que produzem polímeros lineares e ramificados. Além do estireno, será utilizado como caso de estudo o poli(acetato de vinila), que apresenta terminação por desproporcionamento e combinação, além de reações de transferência de cadeia para o polímero. Os resultados de simulação serão comparados com dados experimentais disponíveis em literatura, para a validação dos modelos desenvolvidos.

O objetivo do desenvolvimento de um modelo matemático é obter uma ferramenta com características preditivas que possa ser utilizada para estimar características finais do produto final em função do tipo de iniciador adotado e que poderá ser utilizado também para guiar trabalhos experimentais, com o objetivo de reduzir o número de testes em laboratório. Além disso, é também uma ferramenta útil para controle e otimização de processos.

Os resultados deste projeto de pesquisa serão utilizados num projeto futuro de desenvolvimento de um modelo matemático para iniciador tri e tetrafuncional e estimativa

de parâmetros do modelo, que demandará um maior tempo de execução, em função do grande grau de complexidade, devido ao maior número de radicais e dirradicais envolvidos.

Parâmetros cinéticos e difusionais a serem usados no modelo foram obtidos de duas fontes: de artigos em literatura aberta e do Instituto para Pesquisa em Polímeros (Universidade de Waterloo – Canadá). Alguns parâmetros sobre a taxa de decomposição de iniciadores difuncionais em estireno foram obtidos em Dhib et al. (2000).

CAPÍTULO 2

CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS

2.1. Polímeros

Existe no mercado uma grande quantidade de tipos de polímeros, derivados de diferentes compostos químicos. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc. Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, poliestirenos, polipropilenos, poliéster, poliuretanos e poliacetatos. A cadeia de polímero é gerada através da polimerização de um composto químico. Este composto é definido como *Monômero*. O polímero pode ser um *Homopolímero* se contiver um único tipo de monômero em sua estrutura ou um *Copolímero* se contiver dois ou mais. Para se calcular o tamanho da cadeia polimérica utiliza-se o *Grau de Polimerização*, *DP (Degree of Polymerization)*. Ele consiste no número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero e é dado por:

$$DP = MW_{\text{polímero}} / MW_{\text{monômero}} \quad (2.1)$$

Onde,

MW peso molecular.

2.1.1. Peso Molecular

Durante a polimerização, uma grande quantidade de monômeros vai se adicionando e formando cadeias de diferentes comprimentos. Como se tem vários tamanhos de cadeia, não é possível calcular um valor único e definido de peso molecular, por isso, se usa medidas de uma *Distribuição de Pesos Moleculares* ou pesos moleculares médios.

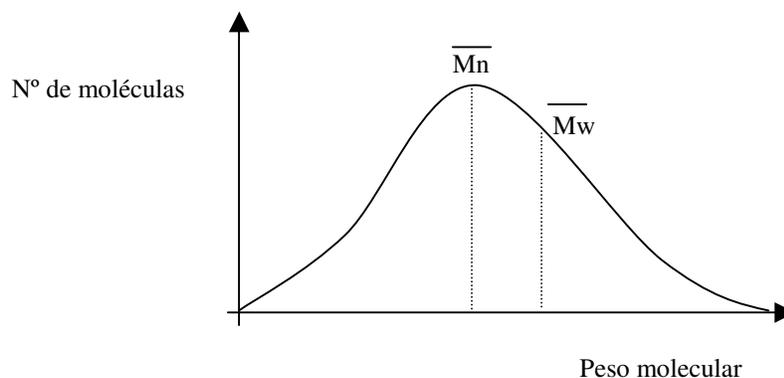


Fig. 2.1. Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios.

O valor para o peso molecular médio deve ser calculado baseado numa média de pesos moleculares da distribuição (Fig.2.1). Abaixo, seguem os cálculos das medidas principais e mais utilizadas:

\bar{M}_n – Peso Molecular Médio Numérico

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Peso Total do Polímero}}{\text{nº Total de Moléculas de Polímero}} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2.2)$$

\bar{M}_w – Peso Molecular Médio Ponderal ou Médio Mássico

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\text{Peso Total}} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \sum w_i M_i \quad (2.3)$$

Onde,

c_i é o peso total das moléculas de comprimento de cadeia i

M_i é o peso do polímero de comprimento de cadeia i

w_i é a fração mássica das moléculas de comprimento i

Z – Polidispersidade do Polímero

$$Z = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.4)$$

Onde,

Z caracteriza a largura da distribuição dos pesos moleculares.

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as suas propriedades, sejam elas físicas, químicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processo ou outras. Por isso, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular. Tanto o peso molecular quanto a sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, isto é, diferentes condições operacionais produzem polímeros com diferentes pesos moleculares médios.

Pode-se concluir, então, que para inovar e competir no mercado, as indústrias devem ter conhecimento de como o peso molecular influencia as propriedades finais do polímero e ter tecnologia para controlar o peso molecular do polímero durante o processo de polimerização.

2.1.2. Arquitetura Molecular

Assim como o peso molecular médio, a arquitetura molecular do polímero e sua conformação vão influenciar as propriedades dos polímeros. Existem, basicamente, três tipos principais de arranjos: linear, ramificado e rede.

Os polímeros lineares possuem monômeros ligados a somente dois outros monômeros. Podem existir ramificações pequenas, que são parte da própria estrutura do monômero. Como exemplo, tem-se o poliestireno e o poli(metacrilato de metila).

Os polímeros ramificados possuem monômeros que podem se ligar em mais de dois monômeros. As ramificações não são da estrutura do monômero.

Como exemplo, tem-se o poli(acetato de vinila) e polietileno.

Os polímeros em rede (*crosslinked*) possuem ramificações que se interconectam formando um polímero com peso molecular infinito (quando o seu valor é maior que o valor máximo que um equipamento de análise pode medir).

2.1.3. Tipos de Polimerização

Polimerização via Adição (Poliadição)

A polimerização via adição pode se dar de três formas: por meio de íons (polimerização iônica), por meio de catalisadores de coordenação (polimerização via coordenação) e por meio de radicais livres (polimerização via radical livre).

A polimerização iônica é promovida por meio do ataque de cátions ou ânions ao monômero. Este tipo de polimerização permite altas taxas de polimerização e baixas temperaturas.

A polimerização por coordenação utiliza um catalisador baseado em um metal de transição reduzido, geralmente na forma de uma lama de partículas sólidas muito pequenas em um meio inerte. Esses catalisadores são conhecidos como catalisadores de Ziegler-Natta, e se compõe de um sistema contendo organometálico e um halogenato de um metal de transição. Trata-se de uma catálise heterogênea que resulta em polímeros estereorregulares.

Finalmente, a polimerização via radical livre, que será considerada neste trabalho, se dá através dos iniciadores radiculares, que são compostos que possuem ligações covalentes em sua estrutura, tais como os peróxidos e azocompostos, capazes de se decompor espontaneamente sob condições brandas, gerando radicais livres altamente reativos. Contudo, nem todos os radicais livres gerados iniciam uma cadeia polimérica, uma vez que numerosas reações paralelas e diferentes podem ocorrer antes que isto aconteça. Portanto, associa-se à reação de iniciação um fator de efetividade do iniciador. Esta eficiência encontra-se usualmente na faixa de 0,3 a 0,8, e depende bastante do meio reacional.

A polimerização radicalar envolve um monômero que contém uma dupla ligação conforme ilustrado abaixo. O crescimento da cadeia polimérica ocorre devido à ruptura dessa dupla ligação. Os monômeros vão sendo, um de cada vez, adicionados a esta cadeia. As polimerizações radiculares são reações em cadeia, onde existem três etapas reacionais diferentes: iniciação, propagação e terminação.

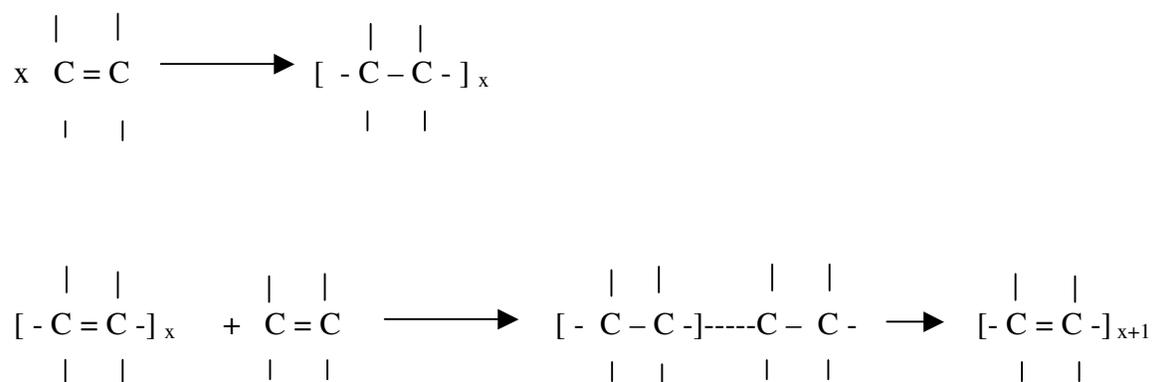


Figura 2.2. Representação do crescimento da Cadeia Polimérica.

Polimerização via Condensação (Policondensação)

A polimerização via condensação ocorre quando o polímero é formado por uma reação orgânica de condensação na qual uma molécula pequena, por exemplo, água é formada como subproduto.

A diferença é que a polimerização só ocorre se as moléculas que estiverem reagindo forem bifuncionais (diálcool, glicol, diácido, diamina).

Desta forma, a molécula resultante também será bifuncional o que permitirá a continuidade da reação e a conseqüente formação do polímero.

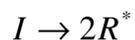
2.2. Ciclo de Vida do Polímero

2.2.1. Introdução

Como no ciclo de vida dos seres vivos, os polímeros também nascem, crescem e morrem.

Traduzindo para a linguagem usada em polimerização eles passam pelos estágios de iniciação, propagação e terminação.

Considerando a polimerização via radical livre, na iniciação, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres. Nas fórmulas, o “ * ” representa um elétron desemparelhado.



Onde,

I iniciador

R radical livre

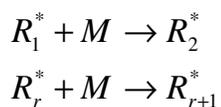
Estes radicais livres, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômero presentes no meio reacional.



Onde,

M monômero

Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômeros, fazendo com que a cadeia de radical livre cresça.

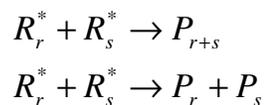


Onde,

R_1 radical livre com comprimento de cadeia = 1

R_r radical livre com comprimento de cadeia = r

A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero.



Onde,

P_r polímero com comprimento de cadeia = r

Estas são as etapas básicas pelas quais os polímeros passam, porém outras reações podem ocorrer entre os radicais livres e os outros elementos presentes no meio reacional (monômeros, solvente, agentes de transferência de cadeia, polímeros, impurezas), como será visto adiante.

2.2.2. Iniciação

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

Quanto maior a taxa de iniciação, maior a quantidade de radicais livres presentes no meio reacional, o que significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômero. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, então as moléculas de monômero disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e conseqüentemente, o peso molecular do polímero será menor (válido apenas se a reação de transferência de cadeia para monômero não dominar a formação de cadeias mortas).

Existem, basicamente, três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, os monômeros reagem entre si

para formar radicais livres. Na iniciação por radiação, o meio reacional é exposto a raios UV, raios gamma ou raios elétricos que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre.

Os fatores que influenciam na taxa de iniciação são: tipo de iniciação (química, térmica ou radiativa), concentração de iniciador ou intensidade de radiação e temperatura.

2.2.3. Propagação

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente.

A taxa de propagação será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero.

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



Onde,

k_p constante de propagação

R_p taxa de polimerização

$[M]$ concentração de monômero

$[R^*]$ concentração de radicais livres

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

$$\frac{1}{V} \frac{d[R^*]}{dt} = R_i - R_t \quad (2.6)$$

Onde,

R_I taxa de iniciação

R_t taxa de terminação

V volume do reator

t tempo

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

$$R_I = 2.f.k_d.[I] \quad (2.7)$$

$$R_t = k_t.[R^*]^2 \quad (2.8)$$

Onde,

f eficiência do iniciador

k_d constante de decomposição do iniciador

k_t constante de terminação

$[I]$ concentração de iniciador

Se o QSS é assumido, as taxas de iniciação e terminação podem ser igualadas e a concentração total de radicais presentes no sistema pode ser isolada:

$$[R^*] = \left(\frac{2.f.k_d.[I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (2.9)$$

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

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.10)$$

A equação acima mostra que a taxa de propagação não é apenas dependente da constante de propagação e da concentração de monômero, mas também da quantidade de iniciador e da taxa de decomposição do iniciador e da taxa de terminação.

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

Volume de Reação

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

$$V = V_0 (1 + \varepsilon \cdot x) \quad (2.11)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \text{ em geral } \varepsilon < 0 \quad (2.12)$$

Onde,

V_0 volume inicial da mistura da reacional

ε fator de contração (*shrinkage factor*)

ρ_m densidade do monômero

ρ_p densidade do polímero

2.2.4. Terminação

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

Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero. A terminação por combinação é uma reação típica dos estirênicos.

Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que se tornam uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos.

A constante global de terminação será a soma das constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento. Temperaturas mais altas favorecem a terminação por desproporcionamento, pois a liberação de um átomo de hidrogênio de uma molécula para outra é facilitada.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.13)$$

Onde,

k_{tc} constante de terminação por combinação

k_{td} constante de terminação por desproporcionamento

A constante de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. Conforme a conversão de monômero aumenta, maior será a quantidade de moléculas de polímero presente no meio reacional. Esta maior concentração de polímero na mistura diminui o espaço disponível para a movimentação dos radicais, dificultando o

encontro de dois radicais para haver a terminação. Conseqüentemente, a taxa de terminação diminui em muitas ordens de grandeza (entre 10^5 e 10^8 vezes).

Se taxa de terminação diminui, o número de radicais presentes no meio reacional irá aumentar consideravelmente (entre 100 a 10000 vezes, vide eq. 2.9 e 2.10). O maior número de radicais no meio irá aumentar o consumo de monômero e conseqüentemente a taxa de propagação irá aumentar. Este efeito é conhecido como *autoaceleração*.

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

$$\left(\frac{k_p}{k_t^{0,5}}\right)^I > \left(\frac{k_p}{k_t^{0,5}}\right)^{II} \quad (2.14)$$

2.3. Iniciadores

2.3.1. Peróxidos Orgânicos e Compostos Azo

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

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

Compostos Azo

Tem a forma:



A constante de decomposição dos compostos azo não varia muito com o sistema de polimerização usado. Azo simétricos são sólidos e tem solubilidade limitada. Azo assimétricos são líquidos ou sólidos de baixa temperatura de fusão e são totalmente solúveis em compostos orgânicos.

Peroxidicarbonatos

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

São muito usados para a produção de PVC.

Hidroperóxidos

Sensíveis à decomposição induzida por radicais.

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

Constante de Decomposição

A constante de decomposição (k_d) aumenta com o aumento da polaridade do solvente e diminui com o aumento da pressão e da viscosidade do meio reacional.

A energia de ativação da decomposição (E_d) varia entre 80000 a 160000 J/mol.

Tempo de Meia Vida

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

Fatores que Influenciam a Atividade ou Meia Vida do Iniciador

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

Fator estérico: peróxidos altamente tensionados são menos estáveis pois se decompõe para aliviar o tensão.

Efeito eletrônico: funções doadoras de elétrons desestabilizam a ligação do peróxido.

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

2.4. Cadeias Ramificadas

2.4.1. Introdução

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

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

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

2.4.2. Reações que Formam Polímeros com Duplas Ligações

Reações de Transferência de Cadeia para Monômero

Quando uma molécula de monômero reage com um radical livre, haverá a formação de uma molécula de polímero e um radical monomérico que contém uma dupla ligação. Este radical monomérico irá se propagar e ao ser terminado irá gerar uma molécula de polímero com uma dupla ligação terminal (Fig. 2.3).

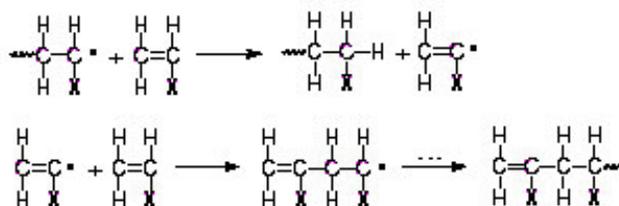


Fig. 2.3. Reação de transferência de cadeia para monômero.

Reações de Terminação por Desproporcionamento

Quando dois radicais terminam por desproporcionamento, haverá a formação de um polímero com uma dupla ligação terminal e um polímero sem dupla ligação terminal (Fig. 2.4).

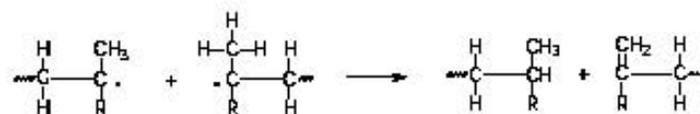


Fig. 2.4. Reação de terminação por desproporcionamento.

2.4.3. Reações que Produzem Ramificações

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

Transferência de Cadeia para o Polímero

O radical livre pode abstrair uma molécula de hidrogênio de um polímero produzindo uma nova molécula de polímero e um novo radical livre que tem um centro ativo interno, localizado no ponto onde o átomo de hidrogênio foi abstraído. A propagação deste radical irá gerar uma ramificação longa trifuncional (Fig. 2.5).

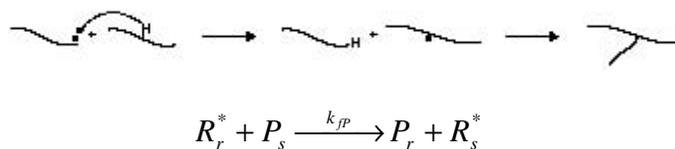


Fig. 2.5. Reação de transferência de cadeia para o polímero.

Reação com uma Ligação Dupla Terminal do Polímero

O radical livre pode reagir com uma dupla ligação terminal de um polímero produzindo um novo radical livre que tem um centro ativo interno localizado no ponto onde havia a ligação dupla. A propagação do radical irá gerar uma ramificação longa trifuncional (Fig. 2.6).

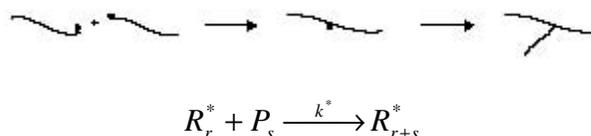
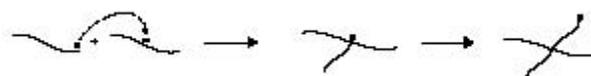


Fig. 2.6. Reação com uma ligação dupla terminal do polímero.

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

Reação com uma Dupla Ligação Interna do Polímero

O radical livre pode reagir com uma dupla ligação interna de um polímero produzindo um radical livre com um centro ativo localizado no ponto onde havia a dupla ligação interna. A propagação deste radical irá gerar uma ramificação longa tetrafuncional (Fig. 2.7).



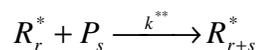


Fig. 2.7. Reação com uma dupla ligação interna do polímero.

Este tipo de reação ocorre com polímeros produzidos com monômeros difuncionais ou dienos.

Reação entre dois Radicais Internos

Dois radicais livres com centros ativos internos podem terminar por combinação para formar um polímero com um *crosslink* tetrafuncional (Fig. 2.8).



Fig. 2.8. Reação entre dois radicais livres com centros ativos internos.

Formação de Redes

Dois radicais livres trifuncionais podem terminar por combinação e gerar um polímero na forma de rede. Se este polímero contiver duplas ligações internas ou terminais, ele poderá continuar reagindo aumentando o número de ramos (Fig. 2.9).



Fig. 2.9. Reação entre dois radicais livres com centros ativos internos.

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

Efeito das Reações no Peso Molecular

As reações de transferência de cadeia para o polímero, reação com dupla ligação terminal e reação com dupla ligação interna não afetam o número de radicais livres

presentes na mistura reacional, porém aumentam o peso molecular do polímero e a dispersão da distribuição de pesos moleculares (Fig. 2.10).

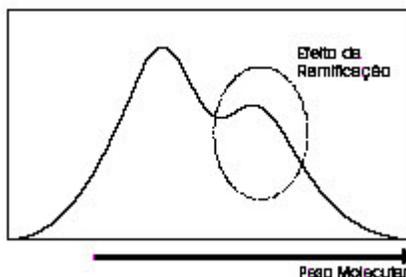


Fig. 2.10. Efeito da transferência de cadeia para o polímero na distribuição de pesos moleculares (Fernandes e Lona, 2002).

2.5. Método dos Momentos

2.5.1. Introdução

O método dos momentos é uma técnica estatística que permite o cálculo dos pesos moleculares dos polímeros. Este método é indicado para polímeros ramificados.

O momento é definido como:

$$M_i = \sum r^i \cdot N_r \quad (2.15)$$

Onde,

i ordem

M_i momento de ordem i

N_r variável composta da repetição de r unidades

r número de repetições da unidade

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

Denominações Comuns

Polímero Vivo se refere ao radical livre que está propagando.

Polímero Morto se refere ao polímero terminado que não se propaga mais.

Momento do Polímero Morto

$$Q_i = \sum r^i \cdot [P_r] \quad (2.16)$$

$$\frac{dQ_i}{dt} = \sum r^i \cdot \frac{d[P_r]}{dt} \quad (2.17)$$

Onde,

Q momento de ordem i do polímero morto

P polímero morto com comprimento de cadeia r

Momento do Polímero Vivo

$$Y_i = \sum r^i \cdot [R_r] \quad (2.18)$$

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum r^i \cdot \frac{d[R_r]}{dt} \quad (2.19)$$

Onde,

Y_i momento de ordem i do polímero vivo

R_r radical livre com comprimento de cadeia r

Significado Físico dos Momentos

Somente os momentos zero e um tem significado físico, os demais momentos são apenas estatísticos. Abaixo encontram-se apresentados os Momentos Zero e Um.

Y_0 representa a concentração total de radicais livres.

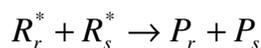
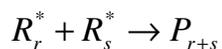
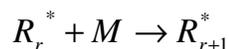
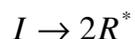
Y_1 representa a concentração total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de radicais livres.

Q_0 representa a concentração total de moléculas de polímero.

Q_1 representa a concentração total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de polímero.

As equações dos momentos fornecem os pesos moleculares instantâneos e acumulados do polímero. Não é possível, no entanto, obter a distribuição completa dos pesos moleculares (curva da distribuição de pesos moleculares), apenas os valores médios (\overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z).

As equações de momento para polímeros vivos e mortos serão apresentadas abaixo, para um mecanismo contendo reações de iniciação, propagação e terminação.



Onde,

I iniciador

M monômero

P_r polímero com comprimento de cadeia = r

R^* radical livre

R_r^* radical livre com comprimento de cadeia = r

Os momentos funcionam como uma função aditiva, onde um momento pode ser obtido pela soma das contribuições individuais de cada tipo de reação no momento.

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum \left[\frac{dY_i}{dt} \right]_{\text{reação } j} \quad (2.20)$$

Momento do Polímero Vivo

$$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] - k_{tc} \cdot Y_0^2 - k_{td} \cdot Y_0^2 \quad (2.21)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0 - k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 \quad (2.22)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0) - k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_2 - k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 \quad (2.23)$$

Onde,

[I] concentração de iniciador [mol/L]

k_I constante de iniciação [l/s]

k_p constante de propagação [L/mol.s]

k_{tc} constante de terminação por combinação [L/mol.s]

k_{td} constante de terminação por desproporcionamento [L/mol.s]

[M] concentração de monômero [mol/L]

Y_i momento de ordem i do polímero vivo [mol/L]

Pode-se aplicar o QSS (estado pseudo-estacionário) para os momentos do polímero vivo, assumindo que não haverá acúmulo de radicais livres no sistema. A consideração do QSS também equivale a dizer que o tempo de vida de um radical livre no meio reacional é muito pequeno comparado ao tempo de vida das outras espécies. Neste

caso, as equações dos momentos do polímero vivo se tomam:

$$Y_0 = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0,5} \quad (2.24)$$

$$Y_1 = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0}{k_{tc} \cdot Y_0 + k_{td} \cdot Y_0} \right) \quad (2.25)$$

$$Y_2 = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0)}{k_{tc} \cdot Y_0 + k_{td} \cdot Y_0} \right) \quad (2.26)$$

Momento do Polímero Morto

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0,5 \cdot k_{tc} \cdot Y_0^2 + k_{td} \cdot Y_0^2 \quad (2.27)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 \quad (2.28)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_{tc} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1) + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 \quad (2.29)$$

Onde,

Q_i momento de ordem i do polímero morto [mol/L]

2.5.2. Pesos Moleculares

Pesos Moleculares Médios

O peso molecular médio numérico é definido por:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{total de monômeros adicionados a todas as cadeias}}{\text{número total de cadeias}} \quad (2.30)$$

Portanto é possível, obter o \overline{M}_n através da equação:

$$\overline{M}_n = MW \cdot \frac{Q_1}{Q_0} \quad (2.31)$$

Onde,

MW peso molecular do monômero

De forma análoga, os pesos moleculares médio ponderal (\overline{M}_w) e médio z (\overline{M}_z) podem ser obtidos pelas equações:

$$\overline{M}_w = MW \cdot \frac{Q_2}{Q_1} \quad \overline{M}_z = MW \cdot \frac{Q_3}{Q_2} \quad (2.32 \text{ e } 2.33)$$

Pesos Moleculares Instantâneos

$$M_n = MW \cdot \frac{dQ_1}{dQ_0} \quad (2.34)$$

$$M_w = MW \cdot \frac{dQ_2}{dQ_1} \quad M_z = MW \cdot \frac{dQ_3}{dQ_2} \quad (2.35 \text{ e } 2.36)$$

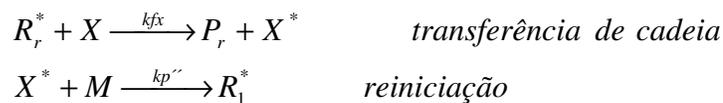
Sendo que:

$$\frac{dQ_1}{dQ_0} = \left(\frac{dQ_1}{dt} \right) \left(\frac{dQ_0}{dt} \right)^{-1} \quad (2.37)$$

Reações que Afetam o Peso Molecular

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

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



Onde,

X molécula pequena

k_{fx} constante de transferência de cadeia para X

k_p'' constante de reiniciação

Tipos de Moléculas Pequenas

A classificação depende do valor da constante de reiniciação k_p''

Inibidor	X^* é estável e $k_p'' \cong 0$
Retardador	$k_p'' \ll k_p$
Agente de Transferência	$k_p'' \geq k_p$

Onde,

k_p constante de propagação

k_p'' constante de reiniciação

k_{fx} constante de transferência de cadeia para X

Agente de Transferência de Cadeia (CTA)

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

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

CTAs mais Usados (dependendo do monômero)

hidrogênio

tetracloroeto de carbono

tetrabrometo de carbono

acetato de vinila (age como seu próprio agente de transferência de cadeia)

2.6. Efeito Difusional

2.6.1. Introdução

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

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

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

No final da polimerização, quando a conversão é ainda mais alta e se a temperatura de operação é menor que a temperatura de transição vítrea do polímero (efeito vítreo), o espaço livre para a movimentação do monômero fica muito limitado e a taxa de propagação diminui devido à dificuldade do monômero chegar até o centro ativo do radical.

2.6.2. Controle Difusional

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

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

A autoaceleração pode ser explicada analisando as equações:

$$[R^*] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (2.38) \quad R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (2.39)$$

Onde,

f eficiência do iniciador

k_d constante de decomposição do iniciador

k_p constante de propagação

k_t constante de terminação

R_p taxa de reação

$[I]$ concentração de iniciador

$[M]$ concentração de monômero

$[R^*]$ concentração de radicais livres

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

Efeito do Controle Difusional no Peso Molecular

A variação nas taxas de terminação (principalmente) e propagação irá afetar o peso molecular do polímero sendo produzido no transcorrer da reação. Analisando a equação do comprimento de cadeia cinético, v (eq. 2.40, Fernandes e Lona, 2002), podemos perceber que a diminuição na taxa de terminação irá aumentar o comprimento de cadeia do polímero e conseqüentemente haverá a produção de polímeros com pesos moleculares maiores. Quando a taxa de propagação diminui no final da polimerização haverá uma pequena diminuição no peso molecular do polímero sendo formado naquele momento.

$$v = \frac{k_p \cdot [M]}{(R_i \cdot k_t)^{0,5}} \quad (2.40)$$

Onde,

k_p constante de propagação

k_t constante de terminação

R_i taxa de iniciação

v comprimento de cadeia cinético

Efeito do Controle Difusional na Distribuição do Peso Molecular

A variação do peso molecular no decorrer da polimerização alarga a distribuição de pesos moleculares e a deixa bimodal, devido à produção de um peso molecular baixo no início da reação e de um peso molecular alto no final da reação. A Fig. 2.11 mostra a variação na distribuição de pesos moleculares que pode ocorrer no decorrer da polimerização.

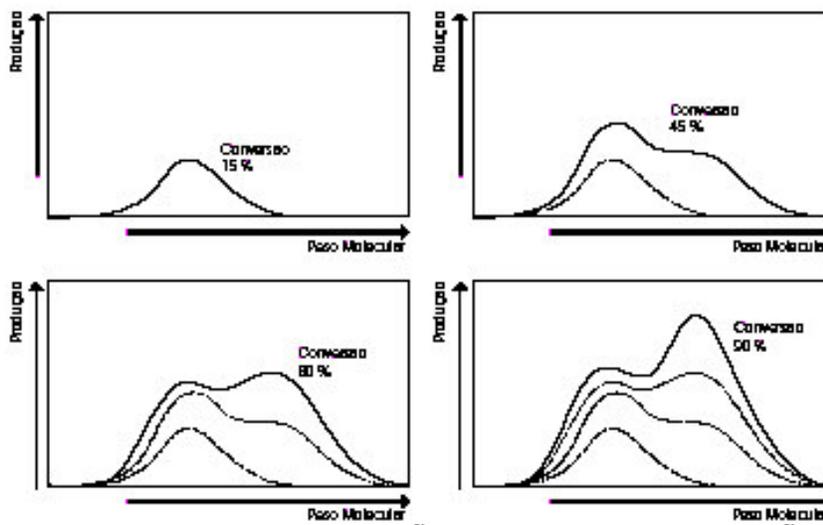


Fig. 2.11. Desenvolvimento da distribuição de pesos moleculares ao longo da reação (Fernandes e Lona, 2002).

2.6.3. Autoaceleração (Efeito Gel)

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

$$k_{crit} = C_{crit} \cdot MW_{crit}^b \quad (2.41)$$

Onde,

C_{crit} concentração crítica de polímero [g/L]

k_{crit} constante crítica

MW_{crit} peso molecular crítico do polímero

b 0,24 a 1,00

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

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

$$kt = kt_0 \cdot gt \quad (2.42)$$

Onde,

k_{t0} constante de terminação inicial

g_t correção para levar em conta o efeito gel

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

Uma das equações mais utilizadas para o cálculo da taxa de terminação durante a autoaceleração é a equação de Marten e Hamielec (1982), que será utilizada também neste trabalho.

$$kt = kt_0 \cdot \left(\frac{\overline{M}_{w,crit}}{\overline{M}_w} \right)^m \cdot \exp \left[-A \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right] \quad (2.43)$$

Onde,

A constante (tabelada)

m constante (tabelada)

\overline{M}_w peso molecular médio ponderal do polímero

$\overline{M}_{w,crit}$ peso molecular crítico do polímero

V_{fcrit} volume livre crítico (tabelado ou obtido pela eq. 2.41)

Em simulações, o valor de k_t é mantido igual a k_{to} até o início da autoaceleração, quando então a equação acima passa a ser utilizada.

2.6.4. Efeito Vítreo (“Glass Effect”)

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

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

$$kp = kp_0 \cdot g_p \quad (2.44)$$

Onde,

k_{p0} constante de propagação inicial

g_p correção para o efeito vítreo

Vários pesquisadores vêm apresentando diferentes equações para g_p . As equações podem ser empíricas ou semi-empíricas, podendo valer para um ou mais sistemas de polímeros. Uma das equações mais utilizadas para o cálculo da taxa de propagação é a equação de Marten e Hamielec (1982); que será também utilizada neste trabalho.

$$kp = kp_0 \cdot \exp \left[-B \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit,p}} \right) \right] \quad (2.45)$$

Onde,

B constante (tabelada)

$V_{\text{frit,p}}$ volume livre crítico para a propagação

Em simulações, o valor de k_p é mantido igual a k_{p0} até o início do efeito vítreo ($V_f < V_{\text{frit,p}}$) quando então a equação acima passa a ser utilizada.

2.6.5. Efeito Gaiola (“Cage Effect”)

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

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

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

$$f = f_0 \cdot \exp \left[-C \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{\text{frit,f}}} \right) \right] \quad (2.46)$$

Onde,

C constante (tabelada)

f eficiência do iniciador

f_0 eficiência inicial do iniciador

$V_{\text{frit,f}}$ volume livre crítico para o iniciador

A eq. 2.46 é uma equação proposta em Marten e Hamielec (1982) e será utilizada neste trabalho. As correlações de Marten e Hamielec (1982) foram escolhidas dentre várias correlações conhecidas (por exemplo Hui e Hamielec; 1972, entre outras) pois é muito

robusta (pequenas variações em um de seus termos não geram variações bruscas no valor final que está sendo calculado) e apresenta uma precisão maior, pois considera que o início da ocorrência do efeito gel depende da quantidade de solvente presente no meio, do peso molecular médio mássico das cadeias poliméricas e da fração de volume livre do sistema, sendo este último parâmetro o responsável pela limitação difusional das moléculas do meio. A grande desvantagem dos outros modelos, é que eles dependem apenas da conversão de monômero, sendo este parâmetro utilizado como referência para início e fim da ocorrência do fenômeno (faixa de aplicação da correlação dependente do valor da conversão de monômero). Além disso, muitos trabalhos já publicados utilizam com sucesso as correlações de Marten e Hamielec (1982) , como pode ser visto em Nogueira (2001) e Lona (2002).

CAPÍTULO 3

INICIADORES DIFUNCIONAIS – CONCEITO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

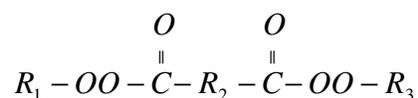
Além das vantagens, já apresentadas, relacionadas à utilização de iniciadores difuncionais frente aos monofuncionais, no tocante à possibilidade do aumento simultâneo de pesos moleculares e de produtividade, destaca-se ainda uma outra vantagem relacionada a polimerização via radical livre a altas pressões (polimerização em fase líquida e polímero de baixa densidade, Dhib e Al-Nidawy, 2002)

Alguns polímeros são comumente produzidos por processos de polimerização via radical livre a altas pressões. Contudo as condições termodinâmicas do processo impedem que a polimerização chegue à conversão completa. Além da reciclagem do monômero não convertido (não reagido), um outro modo de aumentar a conversão do monômero é iniciar a polimerização com peróxidos orgânicos difuncionais. Entretanto a cinética de decomposição de peróxidos multi e difuncionais é ainda um assunto pouco conhecido.

3.1. Conceito

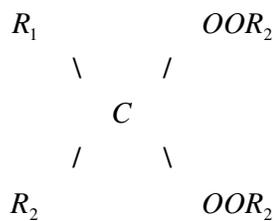
Organo-peróxidos são classificados em três grupos principais: monoperóxido-carbonatos, peroxiesters e peroxicetais. Por exemplo, a empresa Elf Atochem já desenvolveu mais de 50 diferentes peróxidos em mais de 100 formulações para o uso de indústrias de plásticos (Dhib et al., 2000). Eles são encontrados em diferentes estruturas químicas e se decompõe a diferentes taxas. Monoperóxido-carbonatos são peróxidos monofuncionais, mas a maioria dos peroxiesters e peroxicetals são peróxidos difuncionais.

Peroxiesters: Existem cerca de cinco subclasses de peroxiesters. Esteres di-t-alquil de ácido diperoxidicarboxílico oferecem duas duplas ligações de oxigênio e tem a seguinte estrutura:



Quando aquecidos, as duplas ligações de oxigênio se quebram em fragmentos de radicais livres. As cinéticas dessas classes de peróxidos estão desenvolvidas e discutidas em Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970).

Peroxicetais: Dentre os peroxicetais, os peróxidos t-amil são uma nova família de peróxidos orgânicos recentemente desenvolvida. Devido a sua alta atividade química quando aquecidos, eles são candidatos potenciais para iniciar uma larga gama de polimerizações. Eles podem gerar polímeros com propriedades desejáveis tais como linearidade de cadeia e estreitamento da distribuição do peso molecular. Para LDPE (polietileno de baixa densidade), os t-amil peróxidos são muito solúveis a altas pressões e oferecem rápida reatividade. Estas duas características são importantes para processos de LDPE. Os peróxidos de peroxiketal têm a seguinte estrutura:



Um trabalho detalhado na química de peróxidos e sua classificação pode ser encontrado em Sanchez e Myers (1996).

3.2. Características de alguns iniciadores.

No Apêndice A encontra-se a Tabela 3.1 que apresenta as características de alguns dos iniciadores mono e difuncionais. Neste mesmo apêndice, são apresentadas na Tabela 3.2, as possíveis espécies de radicais presentes em polimerizações tanto com iniciadores monofuncionais, quanto com iniciadores difuncionais.

Como ilustração as Figuras de 1, 2, 3 e 4 mostram, respectivamente, as estruturas dos iniciadores monofuncionais, TBEC e BPO, e dos difuncionais Luperox 531 e Luperox 256.

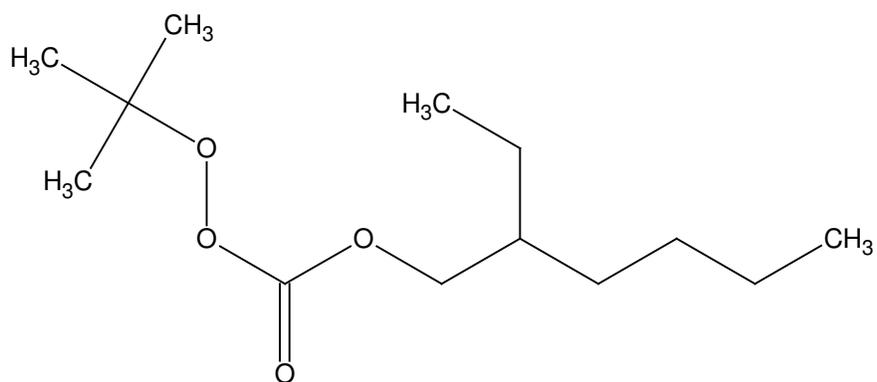


Figura 3.1: Estrutura do iniciador monofuncional TBEC.

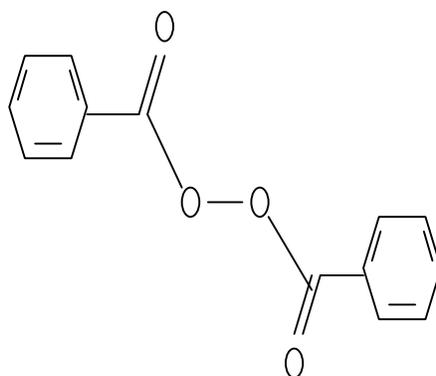


Figura 3.2: Estrutura do iniciador monofuncional BPO.

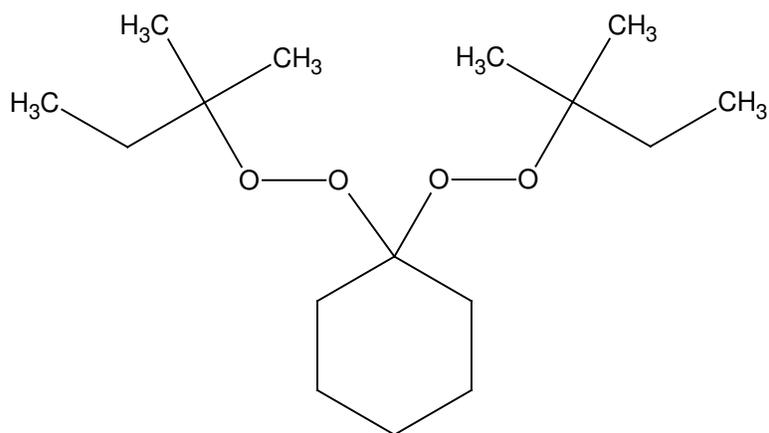


Figura 3.3: Estrutura do iniciador difuncional Luperox 531.

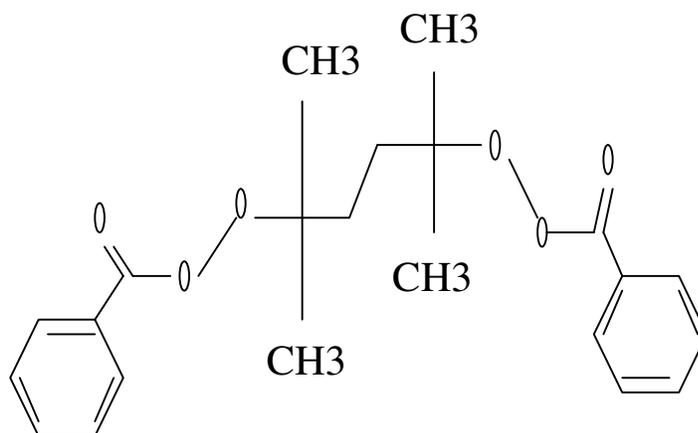


Figura 3.4: Estrutura do iniciador difuncional Luperox 256.

3.3. Revisão Bibliográfica

Como foram encontrados apenas seis modelos em literatura, tratando do assunto de modelagem da polimerização via radical livre usando iniciadores difuncionais, optou-se por descrevê-los aqui nesta seção e apresentá-los com mais detalhes no Apêndice B.

A maioria dos modelos que serão apresentados abaixo, trabalham com o poliestireno (polímero linear) e, um deles, com polietileno (polímero ramificado que apresenta apenas um reação de transferência de cadeia para polímero e sua terminação é apenas por combinação). Os iniciadores difuncionais e monofuncionais utilizados, em todos os modelos, são peróxidos. São eles L256, BPO, D162, entre outros. As polimerizações consideradas foram via radical livre e na maioria dos casos foram polimerizações em massa e em um ou outro caso, em solução. Todos os modelos apresentam, como resultados mais relevantes, apenas dados de conversão de monômero e pesos moleculares. Os resultados obtidos das simulações com cada iniciador são apresentados separados, em gráficos distintos.

Este trabalho propôs modelos matemáticos, para um polímero linear, o poliestireno, e para um polímero ramificado, o poli(acetato de vinila) para polimerização via radical livre em massa, utilizando os iniciadores difuncionais L256 e D162, e o monofuncional BPO. Estes iniciadores são peróxidos. No caso do poli(acetato de vinila) são consideradas as três reações de transferência de cadeia para polímero e além disso sua

terminação se dá por combinação e desproporcionamento. Os modelos fornecem uma variedade de resultados (concentração de radicais, PDI, $\lambda_0, \tilde{\lambda}_0, \mu_0, \tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}_0$), além da conversão de monômero e do peso molecular, que levam ao melhor entendimento das reações de polimerização do estireno e do acetato de vinila com os iniciadores difuncionais, L256 e D162, e com o monofuncional BPO. Os resultados obtidos com os três iniciadores foram apresentados nos mesmos gráficos, facilitando a comparação entre eles e evidenciando o efeito de cada um.

Villalobos et al. (1991)

No caso de polímeros lineares, Villalobos et al. (1991) realizaram estudos com iniciadores difuncionais para a polimerização de estireno.

Este modelo descreve a polimerização em massa do estireno através de iniciadores difuncionais. As reações de propagação e terminação por difusão controlada, para altas conversões de monômeros, foram modeladas com a teoria do volume livre para soluções poliméricas. Três tipos de iniciadores difuncionais foram avaliados para uma larga faixa de condições de polimerização, a fim de estudar o efeito da taxa de reação no peso molecular. Os três iniciadores difuncionais comerciais utilizados foram: D162, Lupersol 331-80B e Lupersol 256.

As predições do modelo mostraram boa concordância com os dados experimentais tanto para perfis de conversões, como para perfis de distribuição de peso molecular, sob todas as condições testadas.

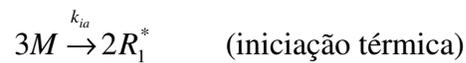
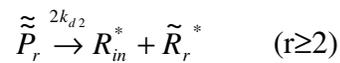
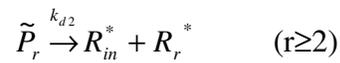
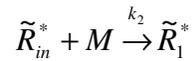
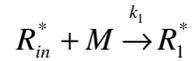
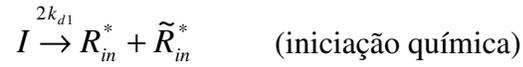
Através deste estudo, é demonstrado que altos pesos moleculares, altas taxas de reações e estreitas distribuições de pesos moleculares podem ser conseguidas, simultaneamente, usando iniciadores difuncionais.

Uma comparação feita entre sistemas iniciados por iniciadores monofuncionais e sistemas iniciados por iniciadores difuncionais mostram que reações com redução no tempo de polimerização de mais de 75% podem ser conseguidas com iniciadores difuncionais para uma larga faixa de condições sem afetar, significativamente, o peso molecular e a distribuição do peso molecular do produto final.

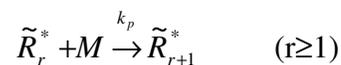
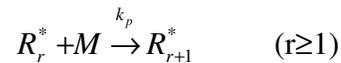
Mecanismo de Reação

O mecanismo de polimerização proposto em Villalobos et al. (1991) segue abaixo:

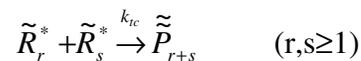
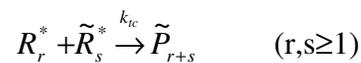
Iniciação



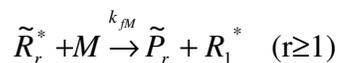
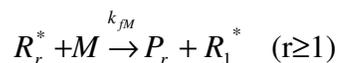
Propagação



Terminação



Transferência de Cadeia para o Monômero



Sendo:

R_{in}^* radical do iniciador

\tilde{R}_{in}^* radical do iniciador com um peróxido não decomposto

R_r^* macrorradical

\tilde{R}_r^* macrorradical com um peróxido não decomposto

P_r (R - R) molécula de polímero morto

\tilde{P}_r (R - \tilde{R}) molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto

$\tilde{\tilde{P}}_r$ (\tilde{R} - \tilde{R}) molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos

(~ grupo de peróxido não decomposto, - cadeia polimérica)

Tomando como referência a síntese do poliestireno com o iniciador monofuncional, BPO, foi observado que reduções no tempo de polimerização de 20% para 75% podem ser conseguidas, utilizando o iniciador difuncional na mesma concentração ou menor em determinada temperatura. Sob estas condições, taxas de polimerização mais altas, pesos moleculares mais altos e até distribuições mais estreitas de pesos moleculares são conseguidos frente ao iniciador monofuncional.

O mecanismo considerado explica como a distribuição para o peso molecular para sistemas difuncionalmente iniciados depende da concentração relativa de espécies radicais em crescimento com e sem o grupo peróxido terminal não-decomposto, que em termos depende da taxa de polimerização.

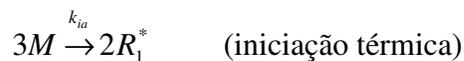
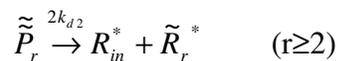
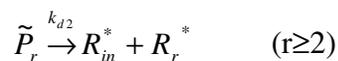
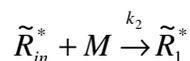
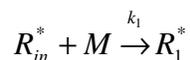
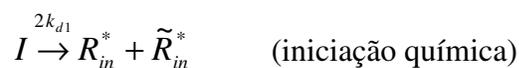
Dhib et al. (2000)

Dhib et al. (2000) criaram um modelo que trabalha com diferentes tipos de cenários para a polimerização do estireno: em massa, solução, isotérmico ou não-isotérmico. Um banco de dados com uma variedade de peróxidos difuncionais usados na produção do poliestireno foi desenvolvido, junto com um banco de dados de doze novos iniciadores monofuncionais. O modelo foi testado em uma larga faixa de conversão, com dados de peso molecular médio da literatura ou disponíveis na indústria. As predições concordaram com dados da literatura.

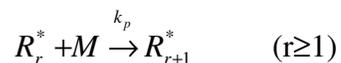
Mecanismo de Reação

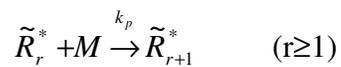
O mecanismo de polimerização segue abaixo:

Iniciação

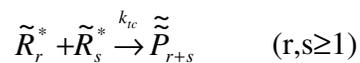
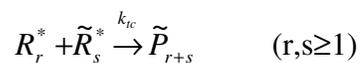
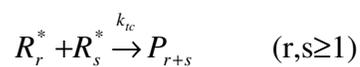


Propagação



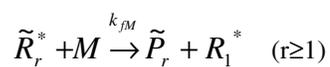
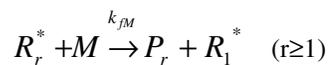


Terminação

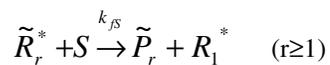
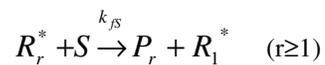


Transferência de Cadeia para Moléculas Pequenas

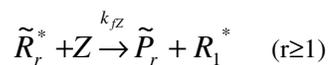
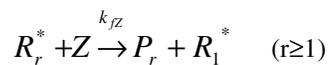
Monômero



Solvente



Inibidor (Impureza)



Sendo:

R_{in}^* radical do iniciador

\tilde{R}_{in}^* radical do iniciador com um peróxido não decomposto

R_r^* macrorradical

\tilde{R}_r^* macrorradical com um peróxido não decomposto

P_r (R - R) molécula de polímero morto

\tilde{P}_r (R - \tilde{R}) molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto

$\tilde{\tilde{P}}_r$ (\tilde{R} - \tilde{R}) molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos

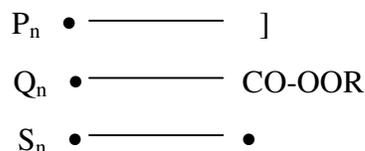
(~ grupo de peróxido não decomposto, - cadeia polimérica)

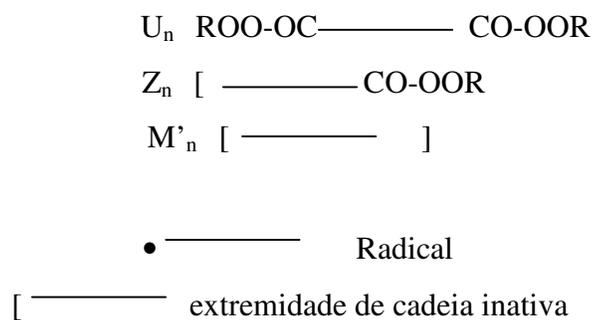
Cavin et al. (2000)

O objetivo deste trabalho foi estudar a polimerização em massa via radical livre do estireno iniciada pelo iniciador comercial Lupersol 256. A cinética de polimerização foi investigada através de medidas feitas no DSC (em inglês, *Differential Scanning Calorimeter*) para temperaturas de 80°C a 110°C e concentração de iniciador variando de 0,115%mol a 0,46%mol. A conversão e a taxa de reação experimental foram comparadas e discutidas com os valores calculados. Foi criado um modelo difusional detalhado e semi-empírico para descrever estes resultados e o peso molecular médio. Ele descreve o peso molecular numérico, mas a polidispersidade é subestimada para conversões maiores que 70%.

Mecanismo de Reação

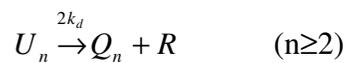
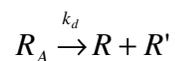
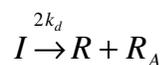
Devido à complexidade das moléculas decompostas do iniciador difuncional, o mecanismo cinético fica mais complicado e por isso, abaixo são apresentados os diferentes tipos de espécies envolvidas durante a polimerização, distinguidas por sua terminação.



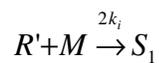
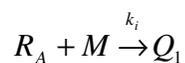
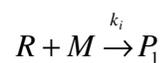


O mecanismo de polimerização abaixo:

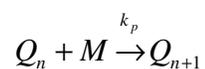
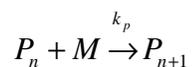
Decomposição de peróxido:

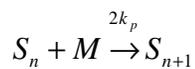


Iniciação:

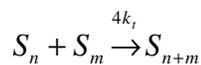
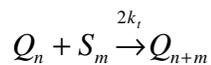
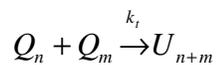
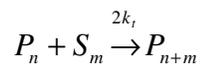
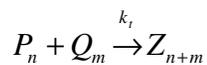
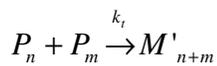


Propagação:





Terminação:



Sendo:

R radical do iniciador

R' dirradical do iniciador

R_A radical com um peróxido não decomposto

P cadeia de polímero com uma terminação “morta” e a outra terminação livre

Q cadeia de polímero com uma terminação livre e a outra terminação com um peróxido não decomposto

S cadeia de polímero com as duas terminações livres

U cadeia de polímero com as duas terminações com peróxidos não-decompostos

Z cadeia de polímero uma terminação morta e a outra terminação com um peróxido não decomposto

M' cadeia de polímero com as duas terminações “mortas”

O modelo foi desenvolvido para sistemas em batelada e permite a predição correta do peso molecular médio.

Verificou-se que discrepâncias nos resultados aparecem somente para conversões muito altas, temperaturas altas e baixas concentrações de iniciador. A polidispersidade não foi corretamente estimada para conversões maiores de 70%. Observou-se que para temperaturas maiores que 100°C, a iniciação térmica deve ser considerada. Neste caso, o fator de eficiência cai para 0,8. Entre 80° C e 100°C o valor encontrado foi próximo de 1.

Benbachir e Benjelloun (2001)

Este trabalho apresenta uma investigação experimental e um detalhado modelo cinético de polimerização em massa, via radical livre do estireno iniciada por iniciadores diperoxiéster. Os experimentos foram conduzidos até a conversão total a várias temperaturas e concentrações de iniciador.

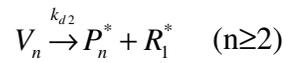
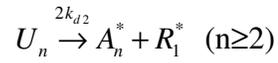
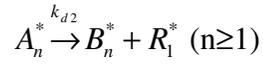
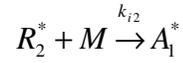
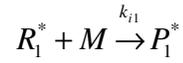
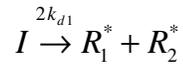
O emprego dos iniciadores difuncionais levam à formação de polímeros com alto peso molecular e com estreita distribuição de peso molecular. Estes resultados são, sem dúvida, melhores do que os obtidos com os iniciadores monofuncionais. É, também, mostrado que altas conversões de monômero e altos pesos moleculares podem ser simultaneamente obtidos, além da redução do tempo de reação.

O modelo de predição foi comparado com os dados experimentais e apresentou boa concordância.

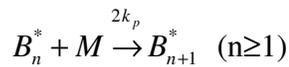
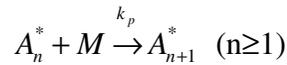
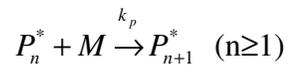
Mecanismo de Reação

O mecanismo de polimerização segue abaixo:

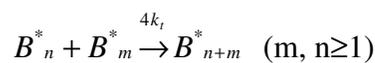
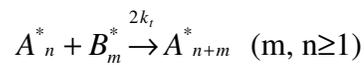
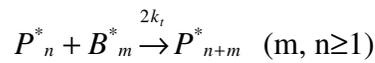
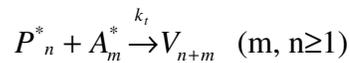
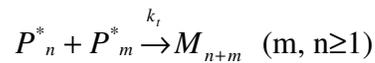
Iniciação



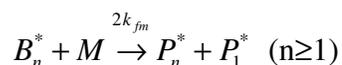
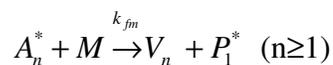
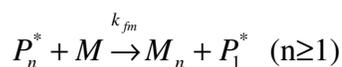
Propagação



Terminação



Transferência de Cadeia para Monômero



As espécies que aparecem nas reações são:

P_n^* : •----- radical vivo de comprimento de cadeia n

A_n^* : •----- R_2 radical vivo reiniciador de comprimento de cadeia n com um peróxido não-decomposto

B_n^* : •-----• dirradical vivo de comprimento de cadeia n

U_n^* : R_2 ----- R_2 espécie polimérica reiniciadora de comprimento de cadeia n com dois peróxidos não-decompostos

V_n^* : ----- R_2 espécie polimérica reiniciadora de comprimento de cadeia n com um peróxido não-decomposto

M_n : ----- polímero morto de comprimento de cadeia n

Observou-se que as diferentes características de decomposição térmica do grupo lábil dos iniciadores peroxiéster levam a formação de polímeros tendo altos pesos moleculares e estreita distribuição de peso molecular. Além disso, comparando-se com iniciadores monofuncionais, conversões de monômero mais altas e pesos moleculares maiores podem ser obtidos simultaneamente com redução do tempo de polimerização usando iniciadores diperoxiéster. O efeito destes iniciadores é mais pronunciado a altas temperaturas. As predições do modelo apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Dhib e Al-Nidawy (2002)

Este trabalho apresenta um estudo da polimerização via radical livre, a altas pressões, do etileno na produção de polietileno de baixa densidade. As condições termodinâmicas deste processo impedem que a polimerização do etileno chegue a conversão completa. Além de reciclar o monômero não reagido, um outro modo de aumentar a conversão do monômero é iniciar a polimerização com peróxidos orgânicos difuncionais.

Este estudo propõe um modelo baseado num postulado de mecanismos de reação para polimerização de etileno iniciada por iniciadores difuncionais. O modelo apresenta taxas de iniciação, propagação e equações de balanço em um reator autoclave isotérmico operado a pressão de 1700 bar e faixa de temperatura de 110°C-130°C.

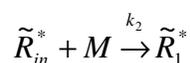
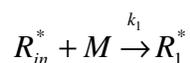
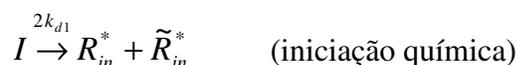
A simulação se mostrou compatível com os dados experimentais coletados na literatura para iniciadores monofuncional e difuncional. Devido a dupla funcionalidade do peróxido difuncional, a conversão do etileno obtida foi, aproximadamente, o dobro do que a obtida com o peróxido monofuncional, para somente metade da quantidade da concentração inicial de iniciador.

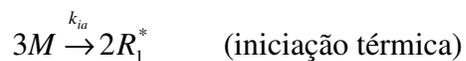
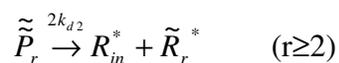
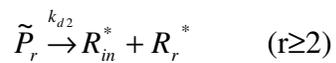
O modelo apresentou boas predições de dados de pesos moleculares médios do polímero e predisse valores razoáveis de polidispersidade.

Mecanismo de Reação

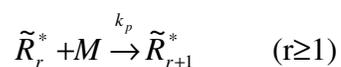
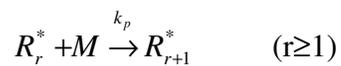
O mecanismo de polimerização segue abaixo:

Iniciação

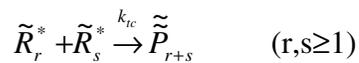
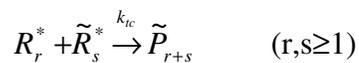




Propagação

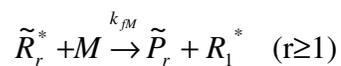
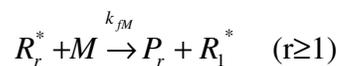


Terminação

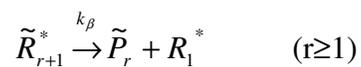
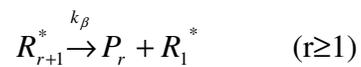


Transferência de Cadeia para Moléculas Pequenas

Monômero



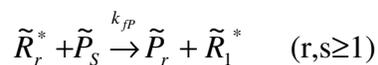
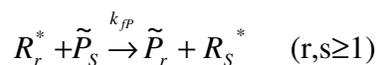
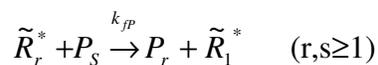
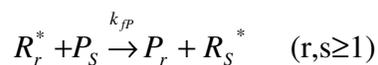
β -scission para Radicais Secundários



Intermolecular (*Backbiting*)



Polímero



Sendo:

R_{in}^* radical do iniciador

\tilde{R}_{in}^* radical do iniciador com um peróxido não decomposto

R_r^* macrorradical

\tilde{R}_r^* macrorradical com um peróxido não decomposto

P_r (R - R) molécula de polímero morto

\tilde{P}_r (R - \tilde{R}) molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto

$\tilde{\tilde{P}}_r$ (\tilde{R} - \tilde{R}) molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos

(~ grupo de peróxido não decomposto, - cadeia polimérica)

Observou-se que eficiência do iniciador é um fator bastante significativo e que influencia os resultados das simulações. Verificou-se, também, que a eficiência do iniciador decresce linearmente com a concentração inicial de iniciador independentemente do tipo de iniciador.

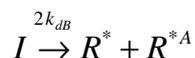
Asteasuain et al. (2004)

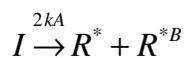
O objetivo deste trabalho foi modelar a distribuição de peso molecular (MWD) do poliestireno obtido através de iniciadores difuncionais assimétricos. Isso foi realizado através do aprimoramento de um modelo já existente capaz de prever conversões e pesos moleculares médios. Aplicando-se funções de probabilidade ao balanço de massa, obteve-se um conjunto finito de equações diferenciais. Este conjunto foi resolvido e numericamente invertido de maneira a obter o MWD. A validação foi realizada utilizando dados experimentais disponíveis em pesos moleculares médios. As distribuições calculadas com o modelo de predição do MWD apresentou boa concordância com os dados experimentais reportados. Para mostrar o potencial do modelo como uma ferramenta para se calcular o MWD, o modelo foi utilizado para avaliar as condições de operação de um reator batelada.

Mecanismo de Reação

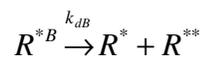
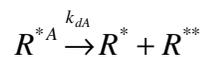
Neste modelo, utiliza-se os passos cinéticos propostos por Kim e Choi (1989) e Kim (1991) que são abaixo apresentados.

Decomposição do Peróxido





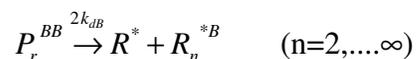
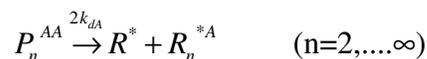
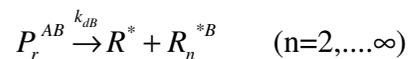
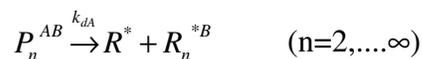
(no iniciador)



(nos radicais de iniciação)

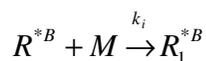
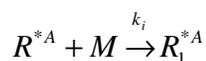
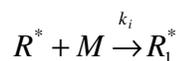


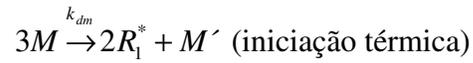
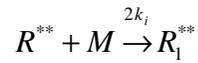
(nos macrorradicais)



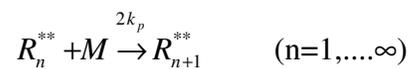
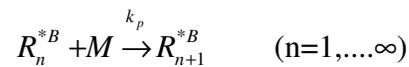
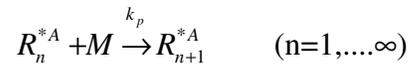
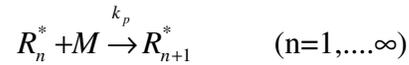
(nos polímeros temporários)

Iniciação

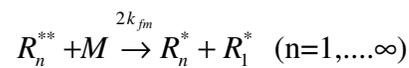
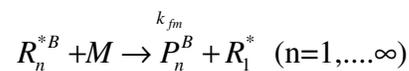
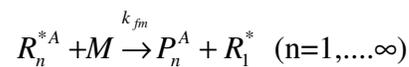
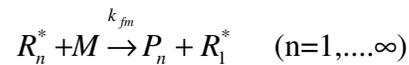




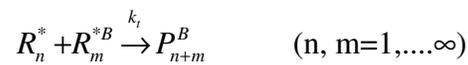
Propagação

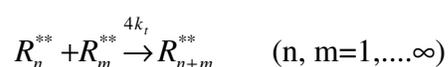
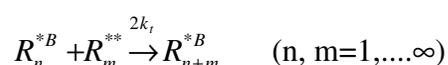
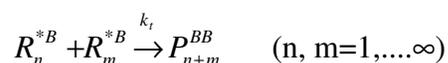
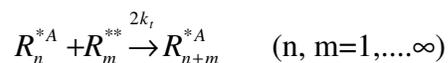
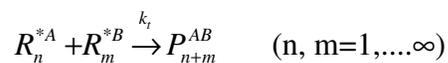
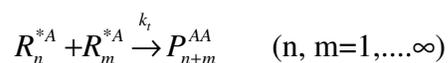


Transferência de cadeia para monômero



Terminação por combinação





Sendo:

I iniciador difuncional

R^* radical de iniciação

R_n^* macrorradical de comprimento de cadeia n

P_n polímero de comprimento de cadeia n

R_n^{**} macrorradical de comprimento de cadeia n com dois centros ativos em ambas extremidades da cadeia.

P_n^{AB} polímero de comprimento de cadeia n com grupos peróxidos não-decompostos A e B.

R_n^{*A} macrorradical de comprimento de cadeia n com um centro ativo em uma extremidade e com um grupo peróxido não-decomposto A.

R_n^{*B} macrorradical de comprimento de cadeia n com um centro ativo em uma extremidade e com um grupo peróxido não-decomposto B.

P_n^A polímero de comprimento de cadeia n com um grupo peróxido não-decomposto A.

P_n^B polímero de comprimento de cadeia n com um grupo peróxido não decomposto B.

P_n^{AA} polímero de comprimento de cadeia n com grupos peróxidos não decompostos A.

P_n^{BB} polímero de comprimento de cadeia n com grupos peróxidos não decompostos B.

O modelo prediz com boa concordância a taxa de reação e o desenvolvimento da distribuição do peso molecular em várias faixas de conversão sob diferentes condições.

Este trabalho tem grande potencial para estimar o MWD de polímeros obtidos através do mecanismo via radical livre utilizando iniciadores assimétricos. A utilidade do modelo foi constatada avaliando-se as diferentes condições de operação no MWD do produto. O modelo permite acompanhar a evolução do MWD no tempo, assim como sua resposta com mudanças na temperatura e na concentração, dando uma visão mais profunda do processo. Estudos futuros sobre empregar este modelo, simultaneamente, em projeto e controle de processos de polimerização de estireno em batelada, já estão sendo desenvolvidos.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM

Iniciadores monofuncionais são bastante conhecidos e utilizados na produção de polímeros. Vários estudos foram feitos a respeito destes iniciadores com polímeros lineares e alguns com polímeros ramificados como pode ser visto em Gao e Penlidis (1996) e Sanches e Myers (1996). Para se conseguir maiores pesos moleculares e velocidades de reação, pesquisas foram feitas para estudar e investigar o desempenho de iniciadores com mais de um grupo funcional (di, tri, tetra e multi).

As pesquisas desenvolvidas sobre iniciadores difuncionais, em sua maioria por Benbachir e Benjelloun (2001), apresentam estudos com poliestireno, por este ser um polímero linear bem conhecido e com vários dados disponíveis em literatura. Entretanto, nenhuma pesquisa abordou o uso de iniciadores difuncionais com o poli(acetato de vinila).

Além disso, os trabalhos até hoje disponíveis (Cavin et al., 2000 e Dhib e Al-Nidaway, 2002) não apresentam um detalhamento completo de todos os possíveis passos de mecanismo de reação da polimerização, como por exemplo, as transferências de cadeia para polímero.

Este trabalho apresentará duas fases:

- I. Estudo comparativo entre a reação de formação de um polímero linear com o uso de um iniciador monofuncional versus a reação de formação de um polímero linear com o uso de um iniciador difuncional.
- II. Estudo comparativo entre a reação de formação de um polímero ramificado com o uso de um iniciador monofuncional versus a reação de formação de um polímero ramificado com o uso de um iniciador difuncional.

Na seção 4.1, encontram-se o mecanismo da reação considerado neste projeto, assim como as equações do modelo para a polimerização utilizando iniciador

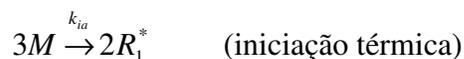
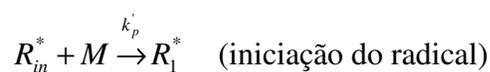
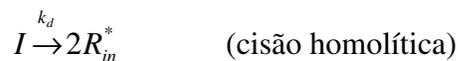
monofuncional. Na seção 4.2, apresenta-se o modelo para o caso da polimerização com iniciador difuncional, que consiste na inovação que este trabalho traz.

4.1. Iniciador Monofuncional

4.1.1. Mecanismo Cinético

Abaixo segue o mecanismo cinético considerado para formação de polímeros lineares e ramificados usando iniciadores monofuncionais.

Iniciação



$$R_I = 2fk_d[I] + 2k_{ia}M^3 \quad (4.1)$$

Propagação

O crescimento do polímero é devido a reações de propagação:



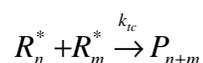
Taxa de propagação é dada por:

$$R_p = k_p[M][R^*] \quad (4.2)$$

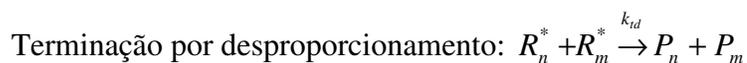
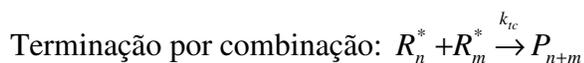
A concentração total de radical $[R^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]$, é a soma de todos os radicais com cadeia de 1 a infinito.

Terminação

A terminação química ocorre por combinação e desproporcionamento. Para o poliestireno, tem-se apenas a terminação por combinação:



Para o poliacetato de vinila, tem-se a terminação por combinação e por desproporcionamento:



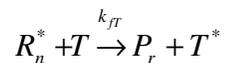
A taxa de terminação usada segue a Convenção Britânica (Gao e Penlidis, 1996):

$$R_t = k_t [R^*]^2 \quad (4.3)$$

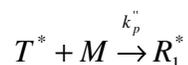
k_t é a constante da taxa de terminação, que no caso do poliestireno é dada por $k_t = k_{tc}$. No caso do poliacetato de vinila, ela é dada por $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

Transferência de Cadeia para Moléculas Pequenas

Escrevendo a reação de uma forma genérica e considerando T como uma molécula pequena, tem-se que a transferência de cadeia para T é dada por:

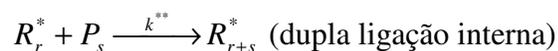
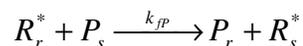


T pode ser monômero, iniciador, solvente, CTA, inibidor ou imprureza. T^* é o radical gerado dessa reação. Ele pode reiniciar uma nova cadeia e propagar.



Transferência de Cadeia para Polímeros

Esta etapa é apenas considerada na polimerização do acetato de vinila.



4.1.2. Equações do Modelo

Balanco de Massa para Cada Espécie.

O balanço de massa está escrito de maneira geral, podendo ser usado para reatores CSTR, semi-batelada ou batelada.

Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^e - k_p[M][R^*]V - F_M^s - 2k_{ia}[M]^3V - k_{fM}[M][R^*]V$$

(4.4)

Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^e - fk_d[I]V - F_M^s$$

(4.5)

Polímero:

$$\frac{d(V[P])}{dt} = F_P^e + k_p[M][R^*]V - F_P^s$$

$$\boxed{-k_p^*[R^*][P]V - k_p^{**}[R^*][P]V}$$

(4.6)

Solvente:

$$\frac{d(V[S])}{dt} = F_S^e - k_{fS}[S][R^*]V - F_S^s$$

(4.7)

Inibidor ou impureza:

$$\frac{d(V[Z])}{dt} = F_Z^e - k_{fZ}[Z][R^*]V - F_Z^s$$

(4.8)

CTA:

$$\frac{d(V[CTA])}{dt} = F_{CTA}^e - k_{fCTA}[CTA][R^*]V - F_{CTA}^s$$

(4.9)

Radical Livre:

$$\frac{d(V[R^*])}{dt} = 2fk_d[I]V + 2k_{ia}[M]^3V - k_{tc}[R^*]^2V - k_{fZ}[Z][R^*]V$$

$$\boxed{-k_{td}[R^*]^2V}$$

(4.10)

Modelo de reator batelada pode ser obtido considerando os fluxos de entrada e saída iguais a zero (F^e and $F^s = 0$).

Os termos envoltos no retângulo, são os termos que deverão ser adicionados à equação, quando se tratar do poliacetato de vinila. As equações sem os termos dos retângulos, são para o poliestireno.

Método dos Momentos

O procedimento utilizado para derivar as equações do momento consistiu em três etapas:

- formulação de balanços para as espécies de radicais livres e de cadeias de polímero morto,
- somatório dos balanços das espécies de todos os comprimentos de cadeia para a construção das expressões dos Momentos,
- desconsideração da hipótese do estado estacionário para os radicais (mas ela poderia ser considerada)

Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo (λ_0)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = 2fk_d[I] - k_{tc}\lambda_0\lambda_{to} - k_{fz}\lambda_0[Z] + 2k_{ia}[M]^3 - \frac{q\lambda_0}{V}$$

$$\boxed{-k_{td}\lambda_0\lambda_{to}}$$

(4.11)

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_1)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = & 2fk_d[I] - k_{fz}\lambda_1[Z] + 2k_{ia}[M]^3 + k_p[M]\lambda_0 - k_{tc}\lambda_0\lambda_1 + k_{fM}[M](\lambda_0 - \lambda_1) + \\ & k_{fS}[S](\lambda_0 - \lambda_1) + k_{fCTA}[CTA](\lambda_0 - \lambda_1) - \frac{q\lambda_1}{V} \end{aligned}$$

$$\boxed{-k_{id}\lambda_0\lambda_1 + k_{fp}(\lambda_0\mu_2 - \lambda_1\mu_1) + k_p^*(\lambda_0\mu_2 - \lambda_1\mu_1) + k_p^{**}\lambda_0\mu_2}$$

(4.12)

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_2)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = 2fk_d[I] - k_{fz}\lambda_2[Z] + 2k_{ia}[M]^3 + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{ic}\lambda_0\lambda_2 +$$

$$k_{fM}[M](\lambda_0 - \lambda_2) + k_{fS}[S](\lambda_0 - \lambda_2) + k_{fCTA}[CTA](\lambda_0 - \lambda_2) - \frac{q\lambda_2}{V}$$

$$\boxed{-k_{id}\lambda_0\lambda_2 + k_{fp}(\lambda_0\mu_3 - \lambda_2\mu_1) + k_p^*(\lambda_0\mu_3 - \lambda_2\mu_1) + k_p^{**}(\lambda_0\mu_3 + 2\lambda_1\mu_2)}$$

(4.13)

Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto (μ_0)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = \frac{1}{2}k_{ic}\lambda_0^2 + k_{fM}\lambda_0[M] + k_{fS}\lambda_0[S] + k_{fCTA}\lambda_0[CTA] + k_{fz}\lambda_0[Z] - \frac{q\mu_0}{V}$$

$$\boxed{+k_{id}\lambda_0^2 - k_p^*\lambda_0\mu_1 - k_p^{**}\lambda_0\mu_1}$$

(4.14)

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_1)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = k_{ic}\lambda_0\lambda_1 + k_{fM}\lambda_1[M] + k_{fS}\lambda_1[S] + k_{fCTA}\lambda_1[CTA] + k_{fz}\lambda_1[Z] - \frac{q\mu_1}{V}$$

$$\boxed{+k_{id}\lambda_0\lambda_1 + k_{fp}(\lambda_1\mu_1 - \lambda_0\mu_2) - k_p^*\lambda_0\mu_2 - k_p^{**}\lambda_0\mu_2}$$

(4.15)

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_2)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = k_{ic}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fM}\lambda_2[M] + k_{fS}\lambda_2[S] + k_{fCTA}\lambda_2[CTA] + k_{fz}\lambda_2[Z] - \frac{q\mu_2}{V}$$

$$\boxed{+k_{id}\lambda_0\lambda_2 + k_{fp}(\lambda_2\mu_1 - \lambda_0\mu_3) - k_p^*\lambda_0\mu_3 - k_p^{**}\lambda_0\mu_3}$$

(4.16)

Pode-se verificar que na expressão da taxa para o segundo momento de polímero morto existe o termo μ_3 . Se fosse feita a derivação da expressão da taxa para o terceiro momento, ele incluiria o termo μ_4 , e assim por diante para ordens de momento maiores.

Com isso, concluí-se que o conjunto de equações não se “fecha”. Segundo Gao e Penlidis, 1996, para conseguir resolver isso, os valores de momento de ordem maior devem ser aproximados usando valores de momento de ordem menor. Este método é conhecido como o *problema de fechamento do momento*. Kuindersma (1992) apresenta a resolução deste problema através da Distribuição do Peso Molecular usando polinômios de Laguerre, chegando à seguinte aproximação:

$$\mu_3 \cong \frac{\mu_2}{\mu_0 \mu_1} (2\mu_0 \mu_2 - \mu_1^2) \quad (4.17)$$

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\bar{M}_N = MW \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (4.18)$$

$$\bar{M}_W = MW \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (4.19)$$

Abaixo seguem as equações de Marten e Hamielec (1982) consideradas no modelo, que levam em conta os efeitos difusionais.

$$kt = kt_0 \cdot \left(\frac{\bar{M}_{w,crit}}{\bar{M}_w} \right)^m \cdot \exp \left[-A \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}} \right) \right] \quad (4.20)$$

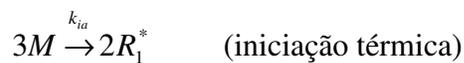
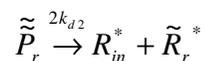
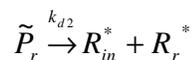
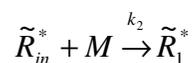
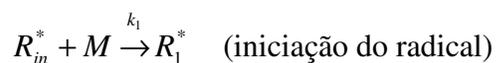
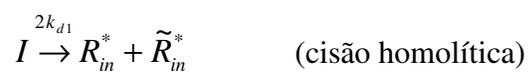
$$kp = kp_0 \cdot \exp \left[-B \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit,p}} \right) \right] \quad (4.21)$$

$$f = f_0 \cdot \exp \left[-C \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit,f}} \right) \right] \quad (4.22)$$

4.2 Iniciador Difuncional

4.2.1. Mecanismo Cinético

Iniciação

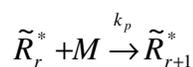
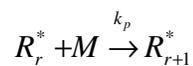


$$R_I = 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\tilde{\mu}}_0) + 2k_{ia}M^3 \quad (4.23)$$

$$\tilde{R}_I = 2f_1k_{d1}[I] \quad (4.24)$$

Propagação

O crescimento do polímero é devido a reações de propagação:



Taxa de propagação é dada por:

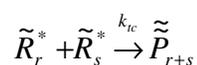
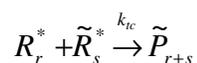
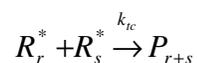
$$R_p = k_p [M] \lambda_{to} \quad (4.25)$$

A concentração total de radical é dada por:

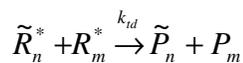
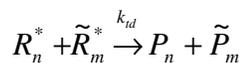
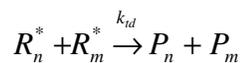
$$\lambda_{to} = \lambda_o + \tilde{\lambda}_o \quad (4.26)$$

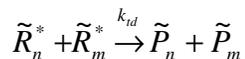
Terminação

A terminação química ocorre por combinação e desproporcionamento. Para poliestireno tem-se apenas terminação por combinação:



Para o poliacetato de vinila, além da terminação por combinação, haverá também a terminação por desproporcionamento:





A taxa de terminação usada segue a Convenção Britânica (Gao e Penlidis, 1996):

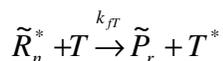
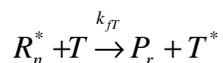
$$R_t = k_t [\lambda_{to}]^2 \quad (4.27)$$

k_t é a constante da taxa de terminação, que no caso do poliestireno é dada por:

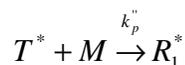
$k_t = k_{tc}$. No caso do poliacetato de vinila ela é dada por $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

Transferência de Cadeia para Moléculas Pequenas

Escrevendo a reação de uma forma genérica e considerando T como uma molécula pequena, tem-se que a transferência de cadeia para T é dada por:

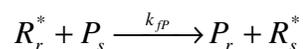


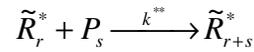
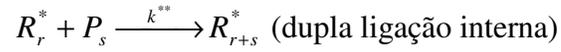
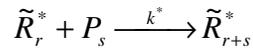
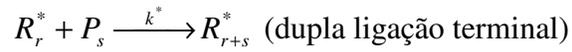
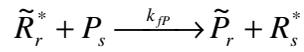
T pode ser monômero, iniciador, solvente, CTA, inibidor ou impureza. T^* é o radical gerado dessa reação. Ele pode reiniciar uma nova cadeia e propagar.



Transferência de Cadeia para Polímeros

Esta etapa é apenas considerada na polimerização do acetato de vinila.





4.2.2. Equações do Modelo

Balanco de Massa para Cada Espécie

O balanço de massa está escrito de maneira geral, podendo ser usado para reatores CSTR, semi-batelada ou batelada.

Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^e - k_p[M]\lambda_{io}V - F_M^s \quad (4.28)$$

Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^e - 2fk_{d1}[I]V - F_I^s \quad (4.29)$$

Solvente:

$$\frac{d(V[S])}{dt} = F_S^e - k_{js}[S]\lambda_{io}V - F_S^s \quad (4.30)$$

Inibidor ou impureza:

$$\frac{d(V[Z])}{dt} = F_Z^e - k_{fz}[Z]\lambda_{to}V - F_Z^s \quad (4.31)$$

CTA:

$$\frac{d(V[CTA])}{dt} = F_{CTA}^e - k_{fCTA}[CTA]\lambda_{to}V - F_{CTA}^s \quad (4.32)$$

Modelo de reator batelada pode ser obtido considerando os fluxos de entrada e saída iguais a zero (F^e and $F^s = 0$).

Método dos Momentos

O procedimento utilizado para derivar as equações do momento consistiu nas mesmas três etapas, que se apresentou para o caso do iniciador monofuncional (seção 4.1.2).

Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo (λ_0 e $\tilde{\lambda}_0$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(2\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}'_0) + 2k_{ia}M^3 + k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 + k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_0 + \\ &+ k_{fCTA}[CTA]\tilde{\lambda}_0 - k_{ic}\lambda_0\lambda_{to} - k_{fz}[Z]\lambda_0 - \frac{q\lambda_0}{V} \\ &\quad \boxed{-k_{td}\lambda_{to}\lambda_0} \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_0)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}'_0 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_0 - k_{fCTA}[CTA]\tilde{\lambda}_0 - \\ &- k_{ic}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_0 - k_{fz}[Z]\tilde{\lambda}_0 - \frac{q\tilde{\lambda}_0}{V} \\ &\quad \boxed{-k_{td}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_0} \end{aligned} \quad (4.34)$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_1 e $\tilde{\lambda}_1$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) + 2k_{ia}M^3 - k_{fz}[Z]\lambda_1 - k_{ic}\lambda_{io}\lambda_1 + \\ &k_{fM}[M](\lambda_{io} - \lambda_1) + k_{fS}(\lambda_{io} - \lambda_1) + k_{fCTA}[CTA](\lambda_{io} - \lambda_1) + k_p[M]\lambda_0 - \frac{q\lambda_1}{V} \\ &\boxed{-k_{id}\lambda_{io}\lambda_1 + k_{fp}(\lambda_0\mu_2 - \lambda_1\mu_1) + k_{fp}(\lambda_0\tilde{\mu}_2 - \lambda_1\tilde{\mu}_1) + k_p^*(\lambda_0\mu_1 - \lambda_1\mu_1 + \lambda_1\mu_0) \\ &+ k_p^*(\lambda_0\tilde{\mu}_1 - \lambda_1\tilde{\mu}_1 + \lambda_1\tilde{\mu}_0) + k_p^{**}\lambda_0(\mu_2 + \tilde{\mu}_2)} \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_1)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_1 - k_z\tilde{\lambda}_1[Z] + k_p[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{ic}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_1 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_1 - \\ &- k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_1 - k_{fCTA}[CTA]\tilde{\lambda}_1 - \frac{q\tilde{\lambda}_1}{V} \\ &\boxed{-k_{id}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_1 + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\mu_2 - \tilde{\lambda}_1\mu_1) + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\mu}_1) + k_p^*(\tilde{\lambda}_0\mu_1 - \tilde{\lambda}_1\mu_1 + \tilde{\lambda}_1\mu_0) \\ &+ k_p^*(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\mu}_1 + \tilde{\lambda}_1\tilde{\mu}_0) + k_p^{**}\tilde{\lambda}_0(\mu_2 + \tilde{\mu}_2)} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_2 e $\tilde{\lambda}_2$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) + 2k_{ia}M^3 - k_z\lambda_2[Z] + \\ &k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{ic}\lambda_{io}\lambda_2 + k_{fM}[M]\lambda_2 - k_{fS}[S]\lambda_2 - k_{fCTA}[CTA]\lambda_2 - \frac{q\lambda_2}{V} \\ &\boxed{-k_{id}\lambda_{io}\lambda_2 + k_{fp}(\lambda_0\mu_3 - \lambda_2\mu_1) + k_{fp}(\lambda_0\tilde{\mu}_3 - \lambda_2\tilde{\mu}_1) + k_p^*(\lambda_0\mu_2 + 2\lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_0 - \lambda_2\mu_1) \\ &+ k_p^*(\lambda_0\tilde{\mu}_2 + 2\lambda_1\tilde{\mu}_1 + \lambda_2\tilde{\mu}_0 - \lambda_2\tilde{\mu}_1) + k_p^{**}(\lambda_0\mu_3 + 2\lambda_1\mu_2) + k_p^{**}(\lambda_0\tilde{\mu}_3 + 2\lambda_1\tilde{\mu}_2)} \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_2)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_2 - k_z\tilde{\lambda}_2[Z] + k_p[M](2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_{ic}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_2 + \\ &- k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_2 - k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_2 - k_{fCTA}[CTA]\tilde{\lambda}_2 - \frac{q\tilde{\lambda}_2}{V} \\ &\boxed{-k_{id}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_2 + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\mu_3 - \tilde{\lambda}_2\mu_1) + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_3 - \tilde{\lambda}_2\tilde{\mu}_1) + k_p^*(\tilde{\lambda}_0\mu_2 + \tilde{\lambda}_1\mu_1 + \tilde{\lambda}_2\mu_0 - \tilde{\lambda}_2\mu_1) \\ &+ k_p^*(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_2 + \tilde{\lambda}_1\tilde{\mu}_1 + \tilde{\lambda}_2\tilde{\mu}_0 - \tilde{\lambda}_2\tilde{\mu}_1) + k_p^{**}(\tilde{\lambda}_0\mu_3 + 2\tilde{\lambda}_1\mu_2) + k_p^{**}(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_3 + 2\tilde{\lambda}_1\tilde{\mu}_2)} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto (μ_0)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = & \frac{1}{2} k_{ic} \lambda_0^2 + k_{fM} \lambda_0 [M] + k_{fS} \lambda_0 [S] + k_{fCTA} \lambda_0 [CTA] + k_{fZ} \lambda_0 [Z] - \frac{q\mu_0}{V} \\ & + k_{td} \lambda_0^2 - k_p^* \lambda_0 \mu_0 - k_p^{**} \lambda_0 \mu_1 \end{aligned} \quad (4.39)$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_1)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = & k_{ic} \lambda_0 \lambda_1 + k_{fM} \lambda_1 [M] + k_{fS} \lambda_1 [S] + k_{fCTA} \lambda_1 [CTA] + k_{fZ} \lambda_1 [Z] - \frac{q\mu_1}{V} \\ & + k_{td} \lambda_0 \lambda_1 + k_{fp} ((\lambda_1 + \tilde{\lambda})_1 \mu_1 - \lambda_{io} \mu_2) - k_p^* \lambda_0 \mu_1 - k_p^{**} \lambda_0 \mu_2 \end{aligned} \quad (4.40)$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_2)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = & k_{ic} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fM} \lambda_2 [M] + k_{fS} \lambda_2 [S] + k_{fCTA} \lambda_2 [CTA] + k_{fZ} \lambda_2 [Z] - \frac{q\mu_2}{V} \\ & + k_{td} \lambda_0 \lambda_2 + k_{fp} ((\lambda_2 + \tilde{\lambda}_2) \mu_1 - \lambda_{io} \mu_3) - k_p^* \lambda_0 \mu_2 - k_p^{**} \lambda_0 \mu_3 \end{aligned} \quad (4.41)$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = & -k_{d2} \tilde{\mu}_0 + k_{ic} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 + k_{fM} \tilde{\lambda}_0 [M] + k_{fS} \tilde{\lambda}_0 [S] + k_{fCTA} \tilde{\lambda}_0 [CTA] + \\ & k_{fZ} \tilde{\lambda}_0 [Z] - \frac{q\tilde{\mu}_0}{V} \\ & + k_{td} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 - k_p^* (\lambda_0 \tilde{\mu}_0 - \tilde{\lambda}_0 \tilde{\mu}_0) - k_p^{**} (\lambda_0 \tilde{\mu}_1 - \tilde{\lambda}_0 \tilde{\mu}_1) \end{aligned} \quad (4.42)$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = & -k_{d2} \tilde{\mu}_1 + k_{ic} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_1 \tilde{\lambda}_0) + k_{fM} \tilde{\lambda}_1 [M] + k_{fS} \tilde{\lambda}_1 [S] + k_{fCTA} \tilde{\lambda}_1 [CTA] + \\ & k_{fZ} \tilde{\lambda}_1 [Z] - \frac{q\tilde{\mu}_1}{V} \end{aligned}$$

$$\boxed{+k_{td}(\lambda_0\tilde{\lambda}_1 + \lambda_1\tilde{\lambda}_0) + k_{fp}((\lambda_1 + \tilde{\lambda}_1)\mu_1 - \lambda_{to}\tilde{\mu}_2) - k_p^*(\lambda_0\tilde{\mu}_1 - \tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_1) - k_p^{**}(\lambda_0\tilde{\mu}_2 - \tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_2)}$$

(4.43)

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{ic}(\lambda_0\tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1\tilde{\lambda}_1 + \lambda_0\tilde{\lambda}_2) + k_{fM}\tilde{\lambda}_2[M] + k_{fS}\tilde{\lambda}_2[S] +$$

$$k_{fCTA}\tilde{\lambda}_2[CTA] + k_{fZ}\tilde{\lambda}_2[Z] - \frac{q\tilde{\mu}_2}{V}$$

$$\boxed{+k_{td}(\lambda_2\tilde{\lambda}_0 + 2\lambda_1\tilde{\lambda}_1 + \lambda_0\tilde{\lambda}_2) + k_{fp}((\lambda_2 + \tilde{\lambda}_2)\mu_1 - \lambda_{to}\tilde{\mu}_3) - k_p^*(\lambda_0\tilde{\mu}_2 - \tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_2) - k_p^{**}(\lambda_0\tilde{\mu}_3 - \tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_3)}$$

(4.44)

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_0 + k_{ic}\tilde{\lambda}_0^2 - \frac{q\tilde{\mu}_0}{V}$$

$$\boxed{+k_{td}\tilde{\lambda}_0^2}$$

(4.45)

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_1 + k_{ic}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1 - \frac{q\tilde{\mu}_1}{V}$$

$$\boxed{+k_{td}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1}$$

(4.46)

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{ic}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + k_{ic}\tilde{\lambda}_1^2 - \frac{q\tilde{\mu}_2}{V}$$

$$\boxed{+k_{td}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + k_{td}\tilde{\lambda}_1^2}$$

(4.47)

Pode-se verificar que na expressão da taxa para o segundo momento de polímero morto existe o termo μ_3 e $\tilde{\mu}_3$. Se fosse feita a derivação da expressão da taxa para os terceiros momentos, ele incluiria o termo μ_4 e $\tilde{\mu}_4$, e assim por diante para ordens de momento maiores. Com isso, da mesma forma que foi visto anteriormente (seção 4.1.2), concluí-se que o conjunto de equações não se “fecha”. Segundo Gao e Penlidis, 1996, para conseguir resolver isso, os valores de momento de ordem maior devem ser aproximados usando valores de momento de ordem menor. Este método é conhecido como o *problema de fechamento do momento*. Kuindersma (1992) apresenta a resolução deste problema através da Distribuição do Peso Molecular usando polinômios de Laguerre, chegando às seguintes aproximações:

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_0\mu_1}(2\mu_0\mu_2 - \mu_1^2) \quad (4.48)$$

$$\tilde{\mu}_3 = \frac{\tilde{\mu}_2}{\tilde{\mu}_0\tilde{\mu}_1}(2\tilde{\mu}_0\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1^2) \quad (4.49)$$

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\bar{M}_N = \frac{MW\{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\tilde{\mu}}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1\}}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\tilde{\mu}}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0} \quad (4.50)$$

$$\bar{M}_W = \frac{MW\{\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\tilde{\mu}}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2\}}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\tilde{\mu}}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1} \quad (4.51)$$

Os termos envoltos no retângulo, são os termos que deverão ser adicionados à equação, quando se tratar do polímero ramificado (poliacetato de vinila). As equações sem estes termos são para um polímero linear. As equações consideradas no modelo que levam em conta os efeitos difusionais, são as mesmas apresentadas na seção 4.1.2.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quatro programas computacionais foram desenvolvidos para a polimerização via radical livre de polímeros lineares e ramificados usando iniciadores mono e difuncionais conforme mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Lista dos Programas Desenvolvidos

Programa	Polímero e Iniciador
LINMONO	Linear e Monofuncional
RAMONO	Ramificado e Monofuncional
LINDIFUN	Linear e Difuncional
RAMDIFUN	Ramificado e Difuncional

Para todos os casos, a polimerização ocorre em regime batelada, em um reator isotérmico, a pressão de 1atm e considerando-se a hipótese de mistura perfeita. Para se obter resultados mais precisos, não se considerou a hipótese do estado pseudo-estacionário. Os modelos descrevem as taxas de iniciação, propagação, terminação, taxas de transferência para moléculas pequenas (CTA, solvente, monômero...), taxas de transferência para polímero, difusão (efeito gaiola, efeito gel, efeito vítreo) e os momentos dos polímeros vivos e mortos. Os parâmetros cinéticos e difusionais das espécies presentes no reator serão apresentados nas Tabelas de 5.2 a 5.11.

Tabela 5.2:

Parâmetros do Poliestireno		
A_P	1,08E+00	kg/l
B_P	6,05E-04	kg/l.K
T_{gP}	3,78E+02	K
alphaP	4,80E-04	1/C

Tabela 5.4:

Parâmetros do Poli(acetato de vinila)		
A_P	1,21447	kg/l
B_P	0,000875	kg/l.K
T_{gP}	303	K
alphaP	0,00048	1/C

Tabela 5.3:

Parâmetros do Estireno		
A_M	9,24E-01	kg/l
B_M	9,18E-04	kg/l.K
k_{p00}	1,30E+09	l/mol.min
Ea_p	7,76E+03	cal/mol
k_{t00}	4,92E+11	l/mol.min
Ea_t	3,47E+03	cal/mol
k_{fM0}	6,58E+08	l/mol.min
Ea_{fM}	1,34E+04	cal/mol
k_{ia0}	1,35E+07	l ² /mol ² .min
Ea_i	2,74E+04	cal/mol
T_{gM}	1,85E+02	K
alphaM	1,00E-03	1/C
pre_ratio	0,00E+00	-
Ea_{ratio}	0,00E+00	cal/mol
Mw_M	1,04E+02	g/gmol

$$R \quad 1,987 \quad \text{cal/mol.K}$$

Tabela 5.5:

Parâmetros do Acetato de Vinila		
A_M	9,57E-01	kg/l
B_M	1,27E-03	kg/l.K
k_{p00}	7,80E+10	l/mol.min
Ea_p	8,40E+03	cal/mol
k_{t00}	9,84E+11	l/mol.min
Ea_t	3,40E+03	cal/mol
k_{fM0}	2,23E+08	l/mol.min
Ea_{fM}	9,90E+03	cal/mol
k_{ia0}	0,00E+00	l ² /mol ² .min
Ea_i	0,00E+00	cal/mol
T_{gM}	1,09E+02	K
alphaM	1,00E-03	1/C
pre_ratio	1,00E+00	-
Ea_{ratio}	0,00E+00	cal/mol
Mw_M	8,61E+01	g/gmol
k_{p0}*	5,48E+07	l/mol.min
Ea_p*	5,51E+03	cal/mol
k_{p0}**	0,00E+00	l/mol.min
Ea_p**	0,00E+00	cal/mol
k_{fP0}	8,51E+07	l/mol.min
Ea_{fP}	8,95E+03	cal/mol

Fonte: Instituto para Pesquisa em Polímeros (Universidade de Waterloo – Canadá)

Correlações que utilizam os valores das tabelas:

$$\rho_M = A_M - B_M \cdot (T - 273,15) \quad (5.1)$$

$$\rho_P = A_P - B_P \cdot (T - 273,15) \quad (5.2)$$

$$k_{ia} = k_{ia0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_i \cdot T}{R}\right) \quad (5.3)$$

$$k_{p0} = k_{p00} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_p \cdot T}{R}\right) \quad (5.4)$$

$$k_{t0} = k_{t00} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_t \cdot T}{R}\right) \quad (5.5)$$

$$k_{fM} = k_{fM0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{afM} \cdot T}{R}\right) \quad (5.6)$$

$$k_P^* = k_{P0}^* \cdot \exp\left(\frac{-E_{aP}^* \cdot T}{R}\right) \quad (5.7)$$

$$k_P^{**} = k_{P0}^{**} \cdot \exp\left(\frac{-E_{aP}^{**} \cdot T}{R}\right) \quad (5.8)$$

$$k_{fP} = k_{fP0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{afP} \cdot T}{R}\right) \quad (5.9)$$

$$ratio = pre_ratio \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_{ratio}} \cdot T}{R}\right) \quad (5.10)$$

$$k_{id0} = k_{i0} \cdot ratio \quad (5.11)$$

$$k_{ic0} = k_{i0} - k_{id0} \quad (5.12)$$

$$[M_0] = \frac{m_M}{Mw_M} \quad (5.13)$$

$$V_f = (0,025 + alphaP * (T - TgP)) * \left(1 - \frac{V_M}{V}\right) + (0,025 + alphaM * (T - TgM)) * \left(\frac{V_M}{V}\right) \quad (5.14)$$

Tabela 5.6:

Parâmetros do BPO(estireno)		
k_{d10}	6,43E+15	1/min
Ea_{d1}	3,01E+04	cal/mol
f₁₀	6,00E-01	-
Ea_{f1}	0,00E+00	cal/mol
Mw₁	2,42E+02	g/gmol
N	1,75E+00	-
A	3,48E-01	-
Ea_R	1,93E+03	cal/mol
k	9,44E+00	-
B	1,00E+00	-
Ea_{crit,p}	1,67E+03	cal/mol
V_{fcrit,p0}	3,11E-01	-
Ea_{crit,f}	0,00E+00	cal/mol
V_{fcrit,f0}	1,50E-01	-
C	0,25	-

Tabela 5.7:

Parâmetros do D162(estireno)		
k_{d10}	2,12E+14	1/min
Ea_{d1}	2,81E+04	cal/mol
k_{d20}	3,85E+20	1/min
Ea_{d2}	4,00E+04	cal/mol
f₁₀	6,00E-01	-
Ea_{f1}	0,00E+00	cal/mol
f₂₀	6,00E-01	-
Ea_{f2}	0,00E+00	cal/mol
Mw₁	3,16E+02	g/gmol
N	1,75E+00	-
A	3,48E-01	-
Ea_R	1,93E+03	cal/mol
k	9,44E+00	-
B	1,00E+00	-
Ea_{crit,p}	1,67E+03	cal/mol
V_{fcrit,p0}	3,11E-01	-
Ea_{crit,f}	0,00E+00	cal/mol
V_{fcrit,f0}	1,50E-01	-
C	0,25	-

Tabela 5.8:

Parâmetros do L256(estireno)		
k_{d10}	5,90E+17	1/min
Ea_{d1}	3,26E+04	cal/mol
k_{d20}	1,25E+31	1/min
Ea_{d2}	5,59E+04	cal/mol
f_{10}	6,00E-01	-
Ea_{f1}	0,00E+00	cal/mol
f_{20}	6,00E-01	-
Ea_{f2}	0,00E+00	cal/mol
Mw_I	4,31E+02	g/gmol
N	1,75E+00	-
A	3,48E-01	-
Ea_R	1,93E+03	cal/mol
k	9,44E+00	-
B	1,00E+00	-
$Ea_{crit,p}$	1,67E+03	cal/mol
$V_{fcrit,p0}$	3,11E-01	-
$Ea_{crit,f}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,f0}$	1,50E-01	-
C	2,50E-01	-

Tabela 5.10:

Parâmetros do D162(acetato de vinila)		
k_{d10}	2,12E+14	1/min
Ea_{d1}	2,81E+04	cal/mol
k_{d20}	3,85E+20	1/min
Ea_{d2}	4,00E+04	cal/mol
f_{10}	6,00E-01	-
Ea_{f1}	0,00E+00	cal/mol
f_{20}	6,00E-01	-
Ea_{f2}	0,00E+00	cal/mol
Mw_I	3,16E+02	g/gmol
N	1,75E+00	-
A	3,00E-01	-
Ea_R	-3,29E+03	cal/mol
k	5,06E+05	-
B	1,00E+00	-
$Ea_{crit,p}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,p0}$	5,00E-02	-
$Ea_{crit,f}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,f0}$	1,50E-01	-
C	0,25	-

Tabela 5.9:

Parâmetros do BPO (acetato de vinila)		
k_{d10}	6,43E+15	1/min
Ea_{d1}	3,01E+04	cal/mol
f_{10}	6,00E-01	-
Ea_{f1}	0,00E+00	cal/mol
Mw_I	2,42E+02	g/gmol
N	1,75E+00	-
A	3,00E-01	-
Ea_R	-3,29E+03	cal/mol
k	5,06E+05	-
B	1,00E+00	-
$Ea_{crit,p}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,p0}$	5,00E-02	-
$Ea_{crit,f}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,f0}$	1,50E-01	-
C	0,25	-

Fonte: Instituto para Pesquisa em Polímeros (Universidade de Waterloo – Canadá)

Tabela 5.11:

Parâmetros do L256 (acetato de vinila)		
k_{d10}	5,90E+17	1/min
Ea_{d1}	3,26E+04	cal/mol
k_{d20}	1,25E+31	1/min
Ea_{d2}	5,59E+04	cal/mol
f_{10}	6,00E-01	-
Ea_{f1}	0,00E+00	cal/mol
f_{20}	6,00E-01	-
Ea_{f2}	0,00E+00	cal/mol
Mw_I	4,31E+02	g/gmol
N	1,75E+00	-
A	3,00E-01	-
Ea_R	-3,29E+03	cal/mol
k	5,06E+05	-
B	1,00E+00	-
$Ea_{crit,p}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,p0}$	5,00E-02	-
$Ea_{crit,f}$	0,00E+00	cal/mol
$V_{fcrit,f0}$	1,50E-01	-
C	2,50E-01	-

Correlações que utilizam os valores das tabelas:

$$k_{d1} = k_{d1} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{d1} \cdot T}{R}\right) \quad (5.15)$$

$$f_2 = f_{20} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{f2}}{RT}\right) \quad (5.18)$$

$$k_{d2} = k_{d2} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{d2} \cdot T}{R}\right) \quad (5.16)$$

$$k_{crit} = k \cdot \exp\left(\frac{Ea_R}{T}\right) \quad (5.19)$$

$$f_1 = f_{10} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{f1}}{RT}\right) \quad (5.17)$$

$$[I_0] = \frac{m_I}{Mw_I} \quad (5.20)$$

$$k_t = k_{t0} \cdot \left(\left(\frac{\overline{Mw}_{crit}}{\overline{Mw}} \right)^N \right) \cdot \exp\left(-A * \left(\left(\frac{1}{V_f} \right) - \left(\frac{1}{V_{fcrit}} \right) \right) \right) \quad \text{(efeito gel)} \quad (5.21)$$

$$V_{fcrit,p} = V_{fcrit,p0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{crit,p}}{RT}\right) \quad \text{(efeito vítreo)} \quad (5.22)$$

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp\left(-B * \left(\left(\frac{1}{V_f} \right) - \left(\frac{1}{V_{fcrit,p}} \right) \right) \right) \quad (5.23)$$

$$V_{fcrit,f} = V_{fcrit,f0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{crit,f}}{RT}\right) \quad \text{(efeito gaiola)} \quad (5.24)$$

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-C * \left(\left(\frac{1}{V_f} \right) - \left(\frac{1}{V_{fcrit,f}} \right) \right) \right) \quad (5.25)$$

Os modelos para iniciador monofuncional foram integrados com o algoritmo Runge-Kutta em ambiente Fortran 6.1.

Já os modelos para iniciador difuncional foram integrados como o algoritmo BDF de Gear (utilizando jacobiano numérico), também em ambiente Fortran 6.1. Essa mudança no processo de integração foi necessária, pois tinha-se um problema rígido (“stiff”), e no começo da simulação, com determinados valores de temperatura, concentração de monômero e iniciador, os valores aumentaram muito rapidamente do primeiro tempo para o segundo. Devido ao método de Gear ser mais robusto que o Runge-Kutta, fez-se a troca de algoritmo, obtendo resultados mais consistentes, sem “saltos”. Talvez, o problema de rigidez para o caso difuncional tenha surgido, pela desconsideração da hipótese do estado pseudo-estacionário (cálculo de derivadas de valor muito próximo de zero). Entretanto, fez-se essa desconsideração tanto para o caso do iniciador monofuncional quanto para o iniciador difuncional. Talvez, o problema da rigidez tenha ocorrido devido aos altos valores de energia de ativação dos iniciadores difuncionais, que podem ter acentuado a variação nos perfis dos radicais livres.

O tempo computacional gasto para a execução do programa LINMONO para um tempo de simulação de reação de 500 minutos, com um intervalo de impressão de 10 em 10 minutos, considerando-se uma temperatura de 90°C e uma concentração de iniciador de 0,01 mol/l, foi de aproximadamente 4 segundos. Para o programa RAMONO, nas mesmas condições foi de 22 segundos. Para o programa LINDIFUN, nas mesmas condições, foi de 4 segundos. Finalmente, para o RAMDIFUN, também, nas mesmas condições foi de 4 segundos.

As margens de erro dos valores experimentais consideradas na construção dos gráficos, encontram-se na Tabela 5.12.

Os desvios na conversão, \overline{M}_n , \overline{M}_w e CR foram assumidos analisando-se os desvios considerados em Polic et al. (2004). Os demais valores, como não existem publicações a respeito, foram estimados baseando-se na margem de erro considerada para a concentração de radical livre em Polic et. al (2004).

Tabela 5.12: Margens de Erro das Variáveis apresentadas nos Gráficos

Variável	Desvio
Conversão	0,025
$\overline{M_n}$	10000
$\overline{M_w}$	10000
CR	25%
CI	25%
λ_0	25%
$\lambda_{0\sim}$	25%
μ_0	25%
$\mu_{0\sim}$	25%
$\mu_{0\sim\sim}$	25%
PDI	25%

5.1. Validação

5.1.1. Programa LINMONO

Primeiramente, foi desenvolvido o programa LINMONO, por ser o mais simples de todos e por já existir vários trabalhos relacionados a iniciador monofuncional e polímero linear, como Villalobos et al. (1991), Dhib et al. (2000), Cavin et al. (2000), Benbachir e Benjelloun (2001), entre outros.

O programa pode ser rodado para qualquer temperatura. A simulação e validação foram feitas em várias temperaturas, mas somente os resultados nas temperaturas de 90°C e 120°C serão apresentados nesta seção, em função deste sistema ser o mais conhecido dos quatro estudos. O monômero utilizado foi o estireno e o iniciador foi o BPO. Os parâmetros

de ambos componentes foram extraídos do banco de dados, DATABASE, Dhib et al. (2000).

Os dados experimentais escolhidos para a validação foram conversão, \overline{M}_n e \overline{M}_w , obtidos em Dhib et al. (2000) e Villalobos et al. (1991).

Como pode ser visto nas Figuras de 1 a 4, as previsões apresentaram boa concordância com os dados da literatura, validando assim, este programa.

Simulação da Polimerização do Estireno em Massa

Predição e Dados Experimentais

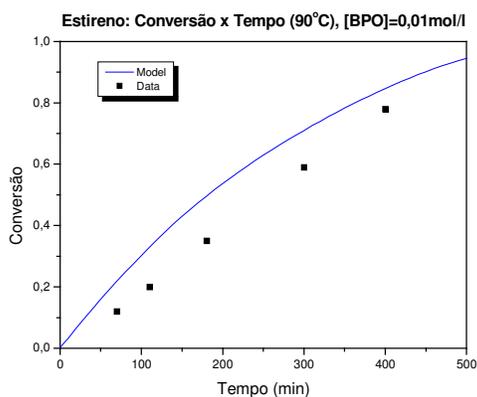


Figura 1: Conversão x Tempo, [BPO]=0,01 mol/L, 90°C

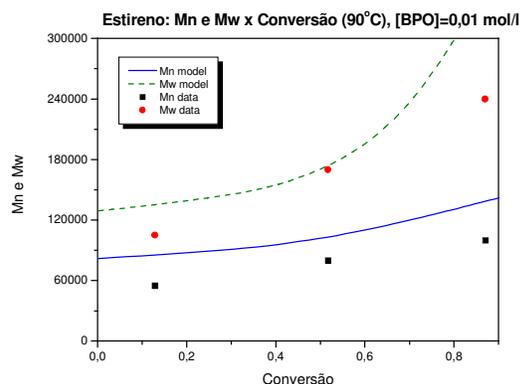


Figura 2: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão, [BPO]=0,01 mol/L, 90°C

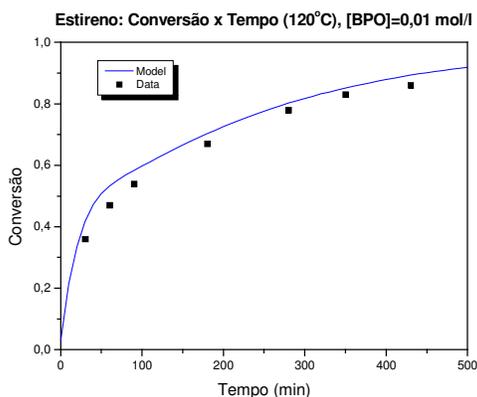


Figura 3: Conversão x Tempo, [BPO]=0,01 mol/L, 120°C

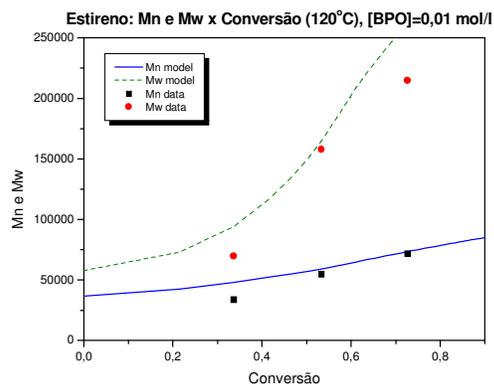


Figura 4: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão, [BPO]=0,01 mol/L, 120°C

5.1.2. Programa RAMONO

O programa RAMONO foi, em seguida, desenvolvido a partir do LINMONO, com algumas alterações e alguns termos introduzido em suas equações.

O monômero utilizado foi o acetato de vinila e o iniciador foi o BPO. Os parâmetros dos componentes foram extraídos do banco de dados, DATABASE, Dhib et al. (2000).

Existem muito poucos dados experimentais da polimerização do acetato de vinila disponíveis na literatura. Utilizou-se para validação um perfil de conversão versus tempo a 60°C cujos dados experimentais foram obtidos em Gao e Penlidis (1996).

Como pode ser observado na Figura 5, existe boa concordância entre os dados experimentais e o predito pelo modelo.

Simulação da Polimerização do Acetato de Vinila em Massa

Predição e Dados Experimentais

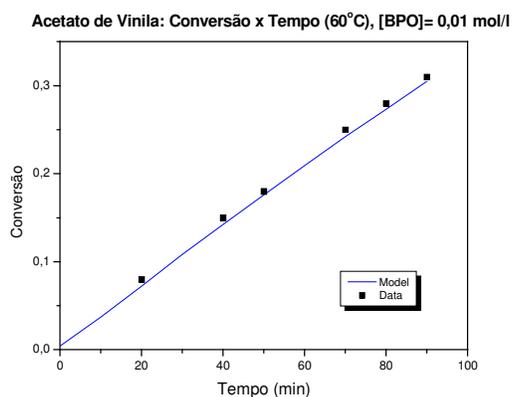


Figura 5: Conversão x Tempo, [BPO]=0,01 mol/L, 60°C

5.1.3. Programa LINDIFUN

O programa LINDIFUN foi, em seguida, desenvolvido a partir do LINMONO, com algumas alterações e alguns termos introduzido em suas equações. Em Dhib et al.

(2000) e Villalobos et al. (1991) encontram-se modelos para polímeros lineares e iniciadores difuncionais.

A simulação foi realizada a temperaturas de 80°C, 90°C, 100°C e 105°C. O monômero utilizado foi o estireno e os iniciadores foram o D162 e o L256 (Tabela 1, Apêndice A). Os parâmetros dos componentes foram extraídos do banco de dados, DATABASE e Dhib et al. (2000).

Os resultados de simulação foram comparados com gráficos encontrados em Dhib et al. (2000) e Villalobos et al. (1991) que trazem dados experimentais.

Como pode ser visto nas Figuras de 6 a 25, as predições apresentaram boa concordância com os dados da literatura, validando-se, então este programa.

Simulação da Polimerização do Estireno em Massa

Predição e Dados Experimentais

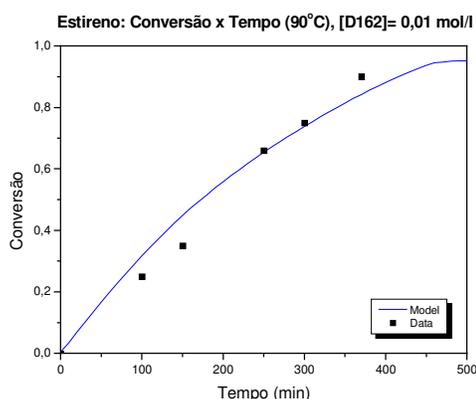


Figura 6: Conversão x Tempo, [D162]=0,01 mol/L, 90°C

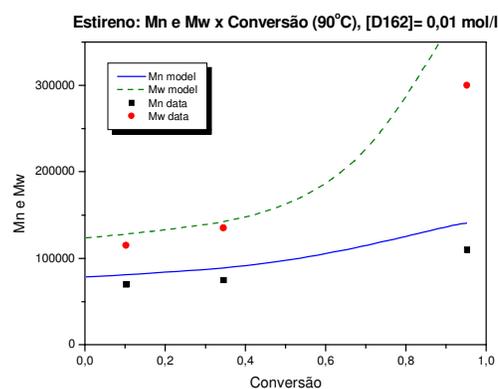


Figura 7: Peso Molecular Médio Numérico e Médio Mássico x Conversão, [D162]=0,01 mol/L, 90°C

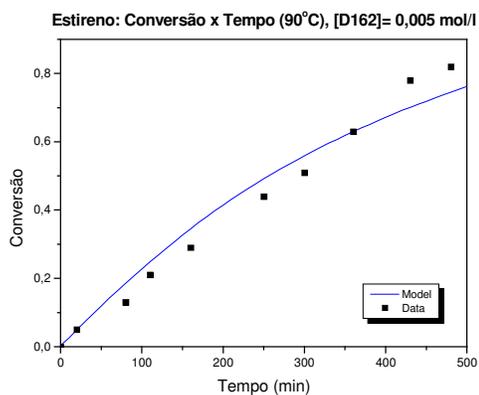


Figura 8: Conversão x Tempo,
[D162]=0,005 mol/L, 90°C

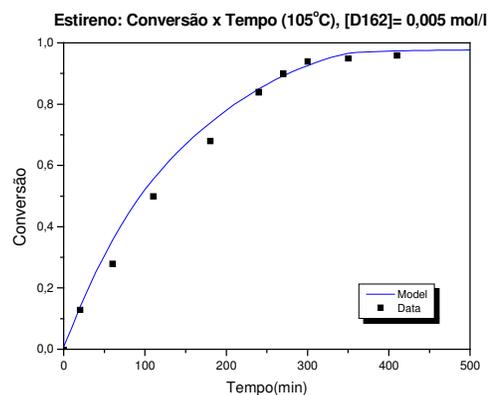


Figura 9: Conversão x Tempo,
[D162]=0,005 mol/L, 105°C

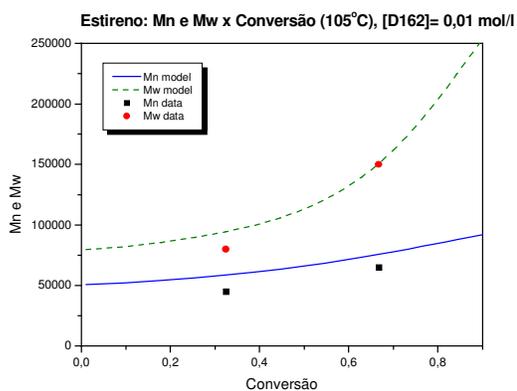


Figura 10: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico
x Conversão, [D162]=0,01 mol/L, 105°C

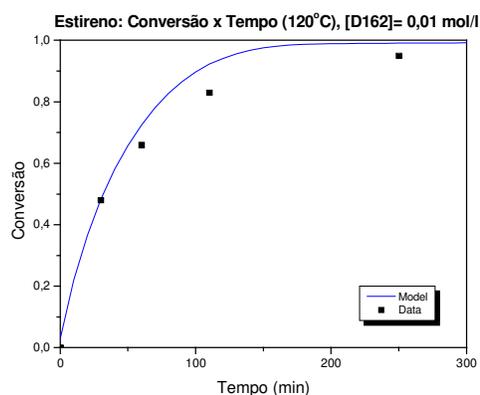


Figura 11: Conversão x Tempo,
[D162]=0,01 mol/L, 120°C

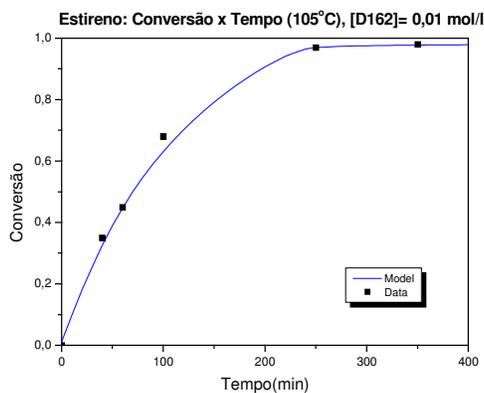


Figura 12: Conversão x Tempo,
[D162]=0,01 mol/L, 105°C

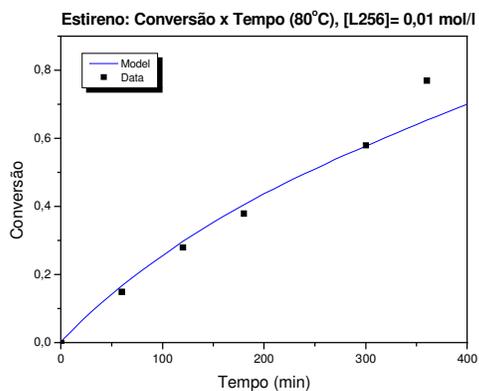


Figura 13: Conversão x Tempo, [L256]=0,01 mol/L, 80°C

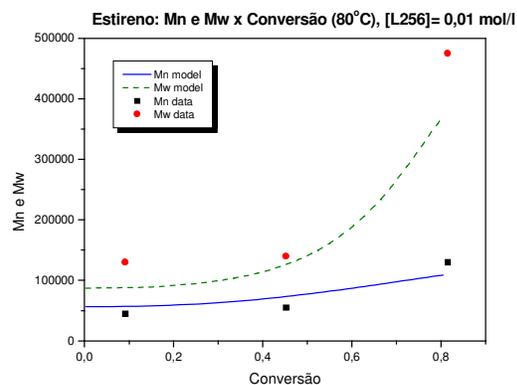


Figura 14: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão, [L256]=0,01 mol/L, 80°C

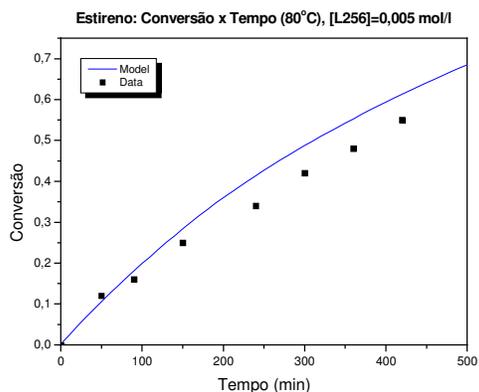


Figura 15: Conversão x Tempo, [L256]=0,005 mol/L, 80°C

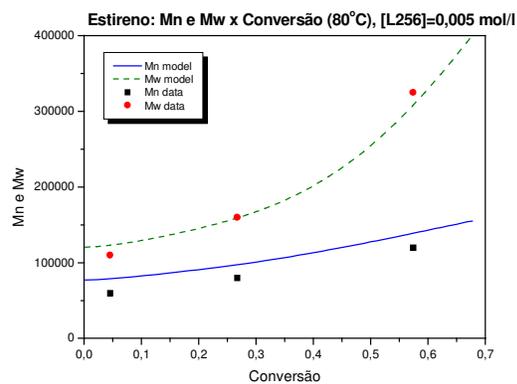


Figura 16: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão, [L256]=0,005 mol/L, 80°C

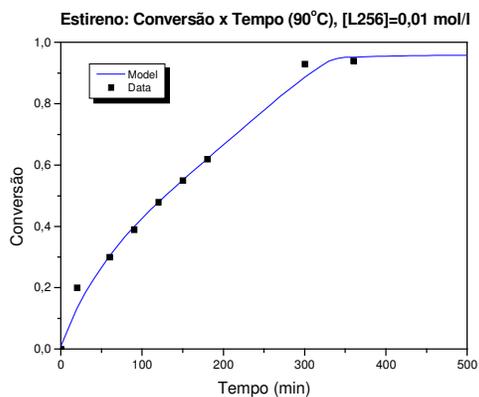


Figura 17: Conversão x Tempo, [L256]=0,01 mol/L, 90°C

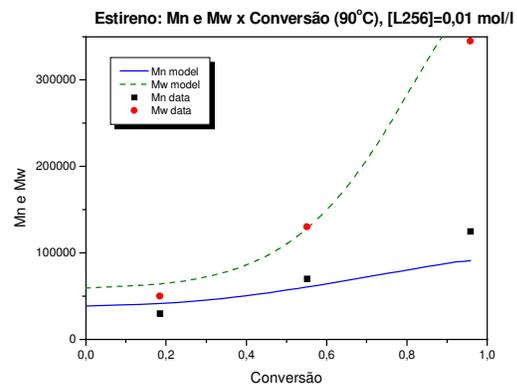


Figura 18: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão, [L256]=0,01 mol/L, 90°C

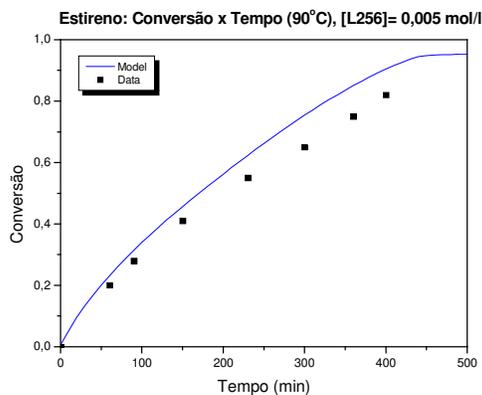


Figura 19: Conversão x Tempo,
[L256]=0,005 mol/L, 90°C

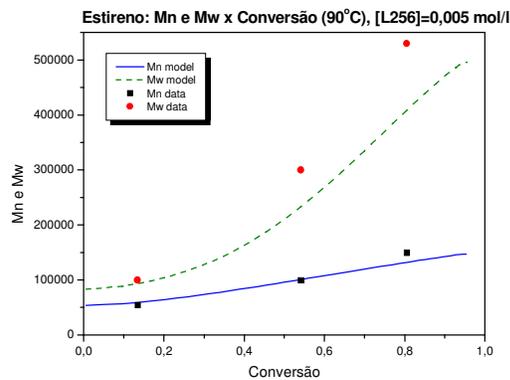


Figura 20: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico
x Conversão, [L256]=0,005 mol/L, 90°C

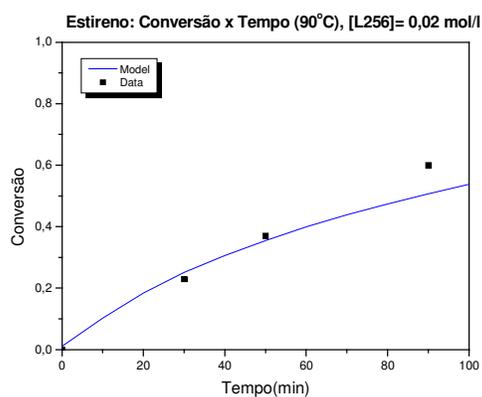


Figura 21: Conversão x Tempo,
[L256]=0,02 mol/L, 90°C

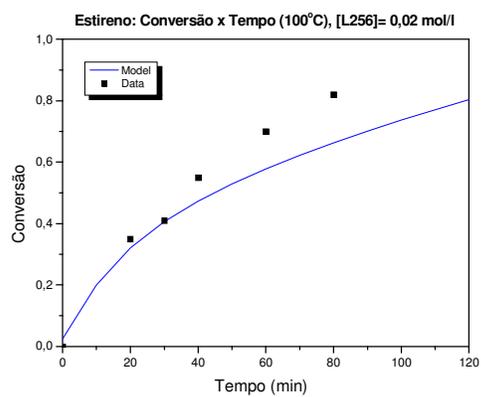


Figura 22: Conversão x Tempo,
[L256]=0,02 mol/L, 100°C

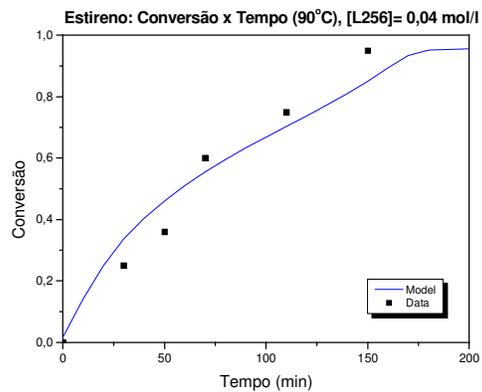


Figura 23: Conversão x Tempo,
[L256]=0,04 mol/L, 90°C

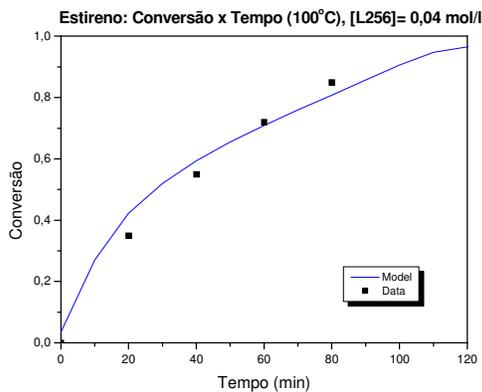
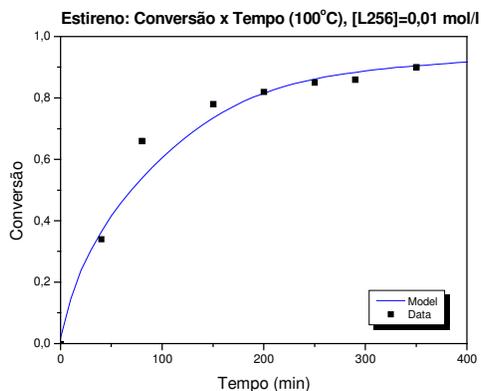


Figura 24: Conversão x Tempo,
[L256]=0,04 mol/L, 100°C



**Figura 25: Conversão x Tempo,
[L256]=0,01 mol/L, 100°C**

5.1.4. Programa RAMDIFUN

Este programa foi desenvolvido, baseado nas equações da seção 4.2 e também a partir do programa LINDIFUN e RAMONO.

Por este sistema ser a grande inovação desta pesquisa, não se têm dados experimentais em literatura para comparação e validação. Portanto, os gráficos referentes a este programa só serão apresentados nas seções seguintes de simulação.

A seção 5.2 traz os gráficos obtidos através da simulação da polimerização do estireno e seção 5.3 traz os gráficos obtidos através da simulação da polimerização do acetato de vinila.

5.2. Simulação para polímero linear: Difuncional x Monofuncional.

5.2.1. Efeito da Concentração de Iniciador

Primeiramente fez-se as simulações da polimerização em massa do estireno utilizando dois iniciadores difuncionais, D162 e L256 (Programa LINDIFUN) e um iniciador monofuncional, BPO (Programa LINMONO), à mesma temperatura (90°C) e a três diferentes concentrações de iniciador: $[I] = 0,01 \text{ mol/l}$ (alta); $[I] = 0,005 \text{ mol/l}$ (média); $[I] = 0,00125 \text{ mol/l}$ (baixa).

Comparação entre Iniciadores Difuncionais e Monofuncional

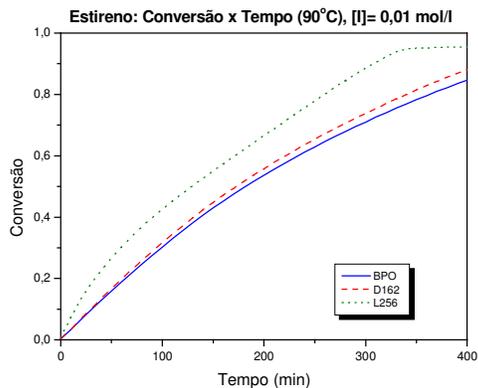


Figura 26: Conversão x Tempo,
[I]=0,01 mol/L, 90°C

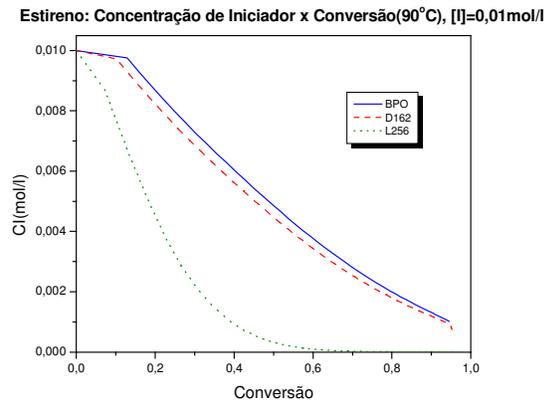


Figura 27: Concentração de Iniciador x Conversão,
[I]=0,01 mol/L, 90°C

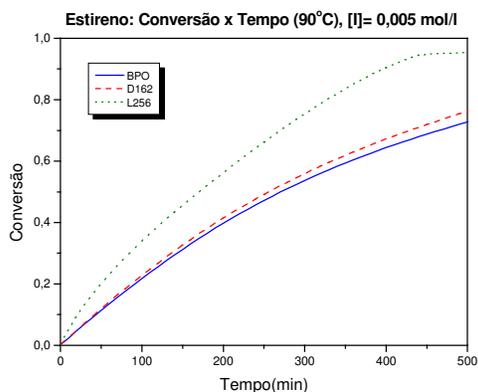


Figura 28: Conversão x Tempo,
[I]=0,005 mol/L, 90°C

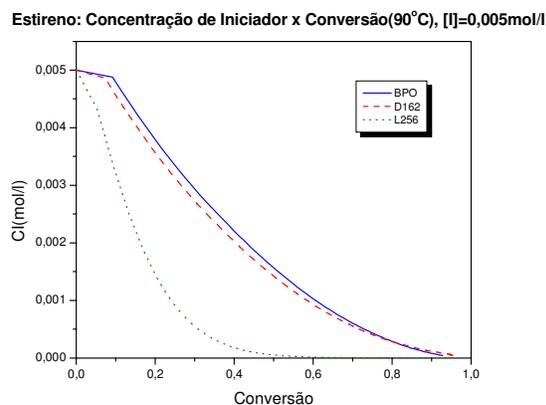


Figura 29: Concentração de Iniciador x Conversão,
[I]=0,005 mol/L, 90°C

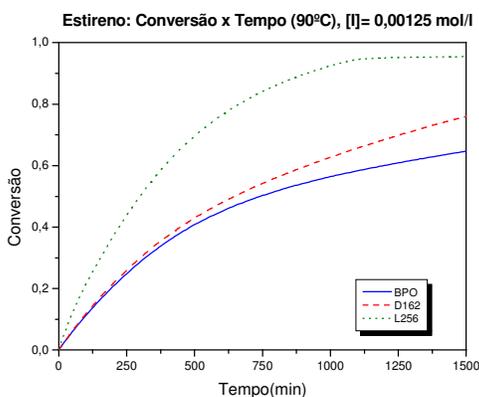


Figura 30: Conversão x Tempo,
[I]=0,00125 mol/L, 90°C

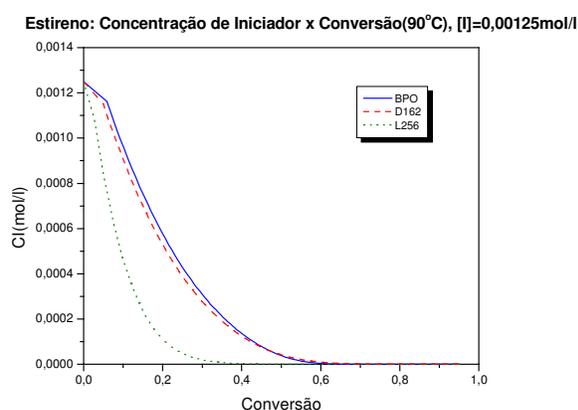


Figura 31: Concentração de Iniciador x Conversão,
[I]=0,00125 mol/L, 90°C

Nos gráficos acima, observa-se o comportamento da conversão em relação ao tempo e da concentração de iniciador em relação à conversão.

Pode-se observar nos gráficos apresentados nas Figuras 26, 28 e 30 que em relação à conversão, os iniciadores difuncionais, D162 e L256, superam o monofuncional, BPO, nas três concentrações de iniciadores usados, mostrando realmente a potencialidade do iniciador difuncional. Percebe-se um distanciamento maior na curvas de conversão obtidas com os iniciadores BPO e D162 à medida que a concentração inicial de iniciador é reduzida.

Isto pode ser explicado observando-se os perfis de consumo de iniciador com o tempo (Figuras 27, 29 e 31). Observa-se que para concentrações iniciais altas e médias ($[I_0] = 0,01$ e $0,005$ mol/l), ainda tem-se iniciador (BPO e D162) no meio, mesmo a altas conversões (Figuras 27 e 29). Somente quando se usa concentrações iniciais baixas de iniciador ($[I_0] = 0,00125$ mol/l) é que consegue-se um consumo total de iniciador (BPO e D162) antes do final da polimerização (note na Figura 31 que os iniciadores BPO e D162 são consumidos totalmente à conversão de 60%).

Sabe-se que o iniciador BPO tem uma ligação oxigênio-oxigênio (O-O) que é quebrada durante a etapa de iniciação e que o iniciador D162 apresenta duas ligações O-O.

Sabe-se, ainda que, é mais fácil quebrar a primeira ligação O-O de iniciadores difuncionais do que a segunda. Segundo Dhib et al. (2000), a segunda ligação O-O em um macrorradical se decompõe mais lentamente que a primeira ligação, pois sua taxa de decomposição é menor.

Quando se tem excesso de iniciador no meio (Figuras 27 e 29), provavelmente apenas as primeiras ligações O-O do iniciador difuncional são quebradas, sendo que este acaba se comportando como um iniciador monofuncional, uma vez que os radicais com peróxidos não-decompostos gerado pelo iniciador D162 não sofrem quebra da ligação O-O.

Isto justifica os perfis de conversão, obtidos com iniciadores BPO e D162, muito próximos (Figuras 26 e 28), quando existe excesso de iniciador (Figuras 27 e 29).

Já a baixas concentrações de iniciador ($[I] = 0,00125$ mol/l), como os iniciadores são totalmente consumidos a $X=0,6$, tem-se a quebra da segunda ligação O-O do iniciador difuncional a partir deste ponto, fazendo com que exista uma maior diferença entre os perfis de conversão obtidos com o BPO e o D162 (Figura 30).

Comparando-se as curvas de conversão obtidas com o iniciador difuncional L256 e com os iniciadores BPO (monofuncional) e D162 (difuncional), percebe-se um distanciamento entre elas em todos os gráficos. Isto se deve à quebra precoce da segunda ligação O-O do iniciador L256, uma vez que este é rapidamente consumido, não estando em excesso em nenhuma das três concentrações iniciais de iniciadores usadas. Observa-se que conforme a concentração de iniciador diminui, a distância entre as curvas de conversão para os três iniciadores aumenta, evidenciando a quebra da segunda ligação O-O para os iniciadores difuncionais L256 e D162.

Portanto o fato da diferença entre os perfis de conversão, obtidos com iniciadores mono e difuncionais, ficar maior quanto menor a concentração de iniciador, mostra que a segunda ligação O-O é preferencialmente quebrada quando a concentração de iniciador está baixa. Isto evidencia que os iniciadores difuncionais atingem conversões altas mesmo com baixa concentração de iniciador. O mesmo não ocorre para o iniciador monofuncional.

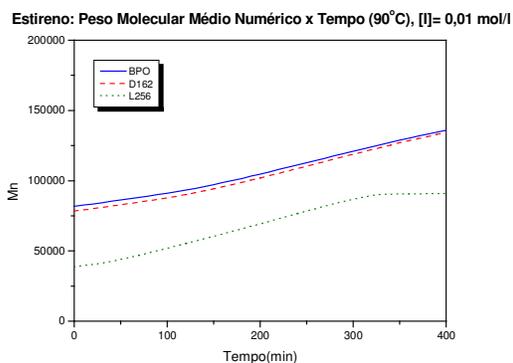


Figura 32: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 90°C

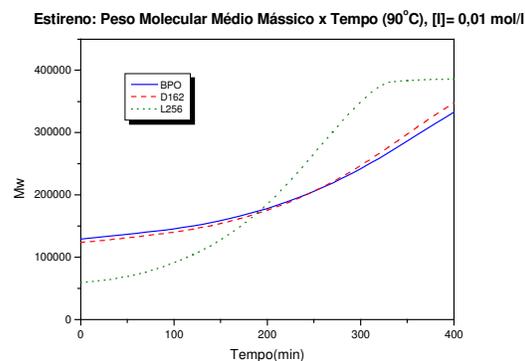


Figura 33: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 90°C

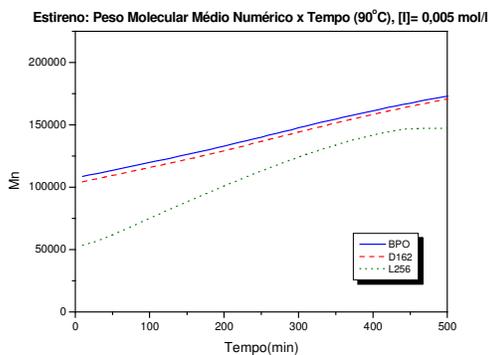


Figura 34: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,005 mol/L, 90°C

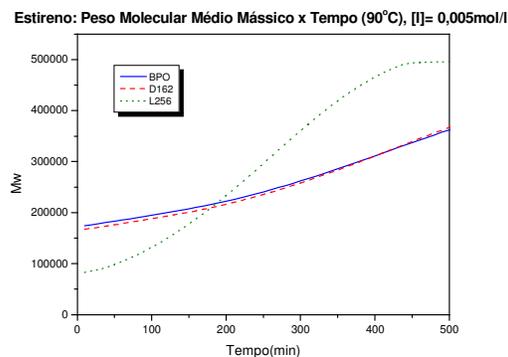


Figura 35: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,005 mol/L, 90°C

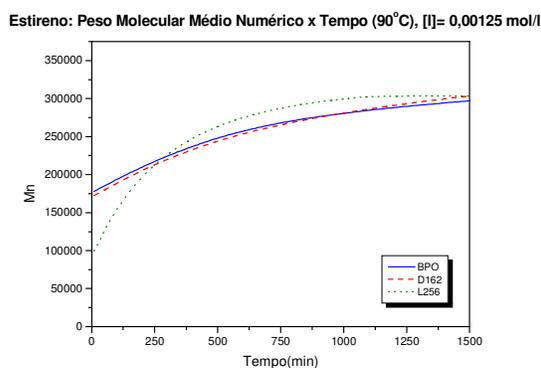


Figura 36: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,00125 mol/L, 90°C

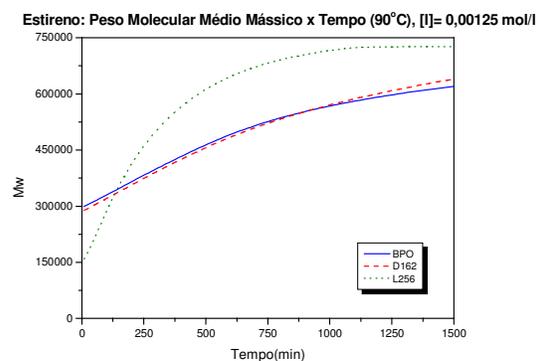


Figura 37: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,00125 mol/L, 90°C

Observando-se os gráficos das Figuras de 32 a 37, pode-se analisar o comportamento dos pesos moleculares médios mássico e numérico em relação ao tempo, com três concentrações de iniciador diferentes, a uma temperatura de 90°C.

Pode-se verificar que nos gráficos de peso molecular médio numérico (Figuras 32, 34 e 36) para os iniciadores BPO e D162 nas três concentrações escolhidas ($[I]=0,01$ mol/l; $[I]=0,005$ mol/l; $[I]=0,00125$ mol/l), as curvas apresentam-se bastante próximas. Isto pode ser explicado pelo fato de que no início da reação, os radicais do iniciador difuncional D162 comportam-se como se fossem de um iniciador monofuncional, pois as ligações O-O (peróxido não-decomposto na estrutura do radical) não se quebraram. O número de cadeias, então, não difere muito de um iniciador para outro e por isso as curvas dos pesos moleculares médios numéricos são próximas.

Para as concentrações de iniciador de 0,01 mol/l e 0,005 mol/l (Figuras 32 e 34), percebe-se que o peso molecular médio numérico para o iniciador difuncional L256 é menor. Isso ocorre pois o consumo deste iniciador é mais rápido (Figuras 27 e 29), favorecendo a formação de uma maior quantidade de radicais e, portanto, gerando um maior número de cadeias. Como o peso molecular médio numérico é dado pela relação entre o peso total do polímero e pelo número de cadeias, quanto maior o número de cadeias, menor o peso molecular médio numérico.

Já para a concentração de iniciador de 0,00125 mol/l (Figura 36), pode-se verificar que o pesos moleculares médios numéricos obtidos com os três iniciadores aumenta bastante em relação às outras duas concentrações de iniciador apresentadas, sendo que a curva do iniciador difuncional D162 começa a ultrapassar a do iniciador monofuncional BPO. Isto ocorre pois como a quantidade de iniciador é pequena, não há excesso de iniciador, e então, as ligações O-O do radical começam a ser quebradas (não há aumento do número de cadeias), começam a ser formados os macrorradicais que crescem nas duas extremidades ($\sim\sim\sim\text{O-R-O-O-R} \xrightarrow{\text{quebra}} \sim\sim\sim\text{O-R-O}\sim\sim\sim$) e então o peso molecular total do polímero aumenta, aumentando assim, o peso molecular médio numérico.

Analisando agora os gráficos de peso molecular médio mássico (Figuras 33, 35 e 37) percebe-se um aumento do peso molecular num tempo menor em relação ao peso molecular médio numérico. Depois da quebra da ligação O-O do radical, ocorre a formação dos macrorradicais, já descrito acima, que terão alto peso molecular.

Então, quanto menor a quantidade de iniciador em reação, mais rápido o iniciador se consome (não há excesso) e então mais rápido há a quebra das ligações O-O do radical. Consequentemente existem mais macrorradicais com grandes cadeias (crescimento em ambos os lados do “dirradical”) em reação, favorecendo o aumento do peso molecular médio mássico.

Observando todos os gráficos de peso molecular médio mássico, verifica-se que o iniciador difuncional L256 apresenta os maiores valores. Isto ocorre, como já foi dito anteriormente, pois o consumo deste iniciador é mais rápido e, portanto, ele tem mais macrorradicais sendo formados (num tempo menor que o do BPO e do D162), por isso seu peso molecular médio mássico é maior. Percebe-se também que as curvas de peso molecular usando iniciadores D162 e BPO continuam próximas. Isso acontece talvez pois o

alto k_d do iniciador monofuncional BPO (que será visto adiante) compense o efeito da quebra das ligações O-O do iniciador difuncional D162.

Percebe-se que os gráficos de peso molecular médio mássico para concentrações maiores de iniciador são parecidos (Figuras 33 e 35) e o de concentração baixa se apresenta bem diferente e com pesos moleculares mais altos. Isto evidencia a quebra das segundas ligações O-O nos iniciadores difuncionais, D162 e L256 e a presença dos macrorradicais.

Analisando-se os gráficos de \overline{M}_n e \overline{M}_w , pode-se verificar que utilizando o iniciador difuncional L256, com uma concentração igual à concentração utilizada do iniciador monofuncional BPO, consegue-se conversões maiores, pesos moleculares médios numérico menores (devido a presença de maior quantidade de radicais para o difuncional, como já foi explicado) do que os conseguidos com o BPO e pesos moleculares médios mássicos maiores do que os conseguidos com o BPO, num mesmo tempo. Além disso, ainda, pode-se verificar que com o iniciador difuncional L256, com uma concentração igual à metade da concentração utilizada do iniciador monofuncional BPO, consegue-se conversões maiores, pesos moleculares médios numéricos um pouco maiores (como a concentração de iniciador é menor, a quantidade de radicais é menor, por isso \overline{M}_n é maior) do que os conseguidos com o BPO e pesos moleculares médios mássicos maiores do que os conseguidos com o BPO, num mesmo tempo.

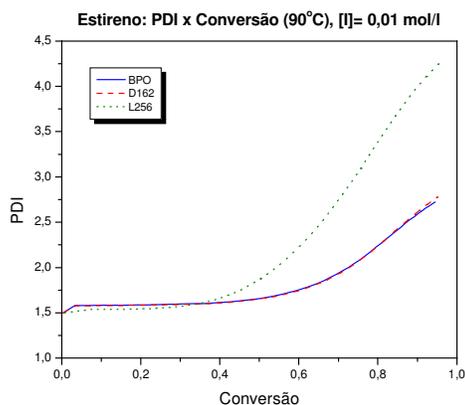


Figura 38: Polidispersidade Acumulada x Conversão, [I]=0,01 mol/L, 90°C

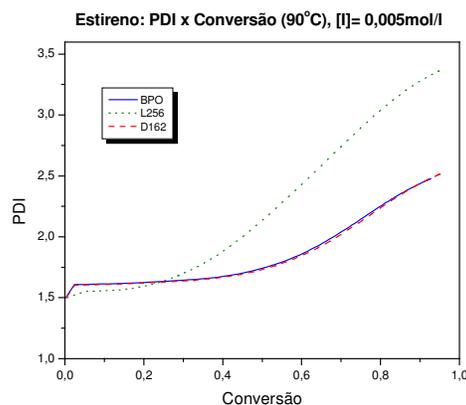


Figura 39: Polidispersidade Acumulada x Conversão, [I]=0,005 mol/L, 90°C

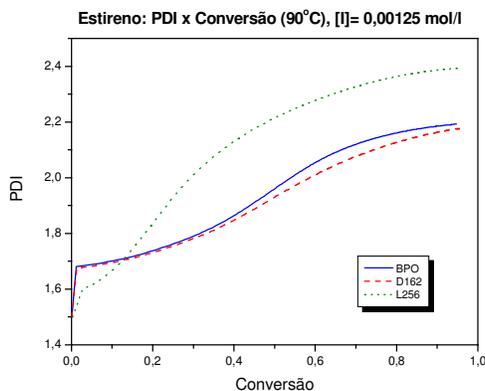


Figura 40: Polidispersidade Acumulada x Conversão, [I]=0,00125 mol/L, 90°C

Observando-se os gráficos das Figuras de 38 a 40, pode-se verificar o comportamento das polidispersidades acumuladas em relação à conversão, com três concentrações de iniciador diferentes, a uma temperatura de 90°C. Os perfis de polidispersidade são consequência dos perfis de \overline{M}_n e \overline{M}_w apresentados anteriormente.

Nas Figuras de 41 a 46, estão apresentados mais alguns gráficos que os programas LINMONO e LINDIFUN podem fornecer para se poder estudar a reação de polimerização do estireno a uma certa temperatura e concentração de iniciador (no caso 90°C e [I]= 0,01 mol/l).

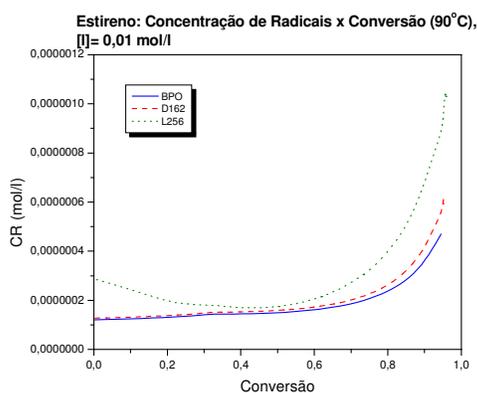


Figura 41: Concentração de Radicais x Conversão, [I]=0,01 mol/L, 90°C

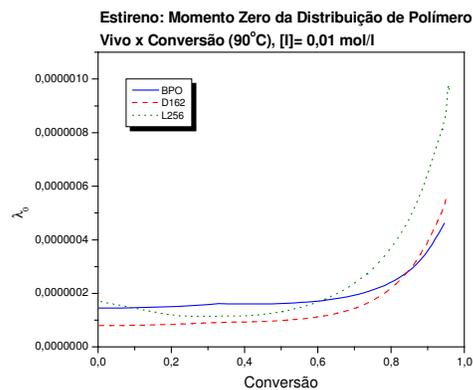


Figura 42: Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo, λ_0 , x Conversão, [I]=0,01 mol/L, 90°C

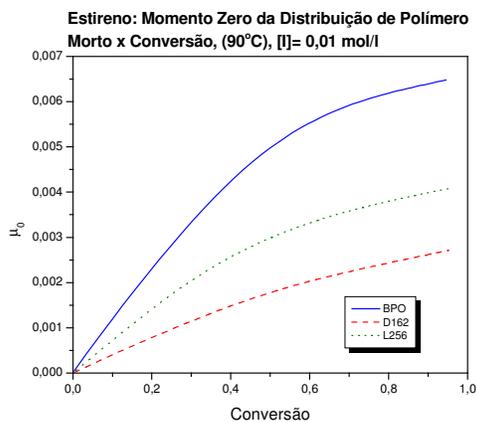


Figura 43: Momento Zero da Distribuição de Polímero Morto, μ_0 , x Conversão, $[I]=0,01$ mol/L, 90°C

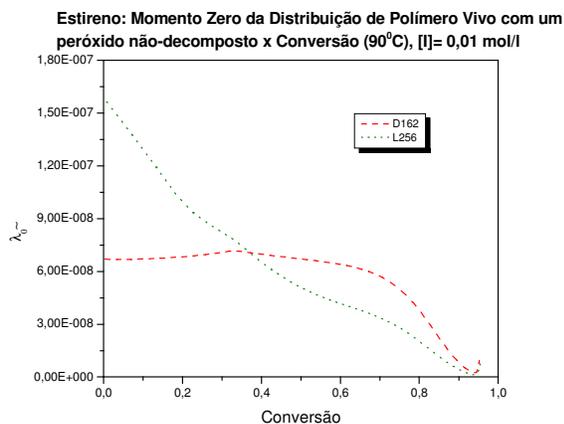


Figura 44: Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo com um peróxido não-decomposto, $\tilde{\lambda}_0$, x Conversão, $[I]=0,01$ mol/L, 90°C

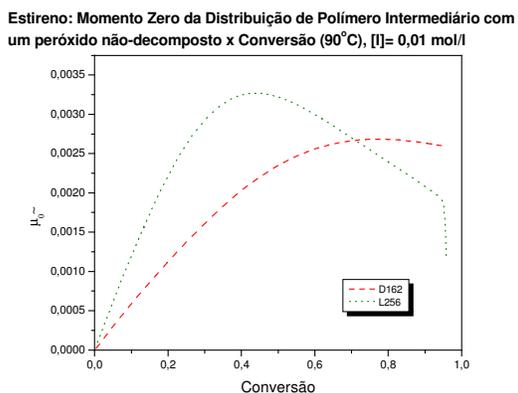


Figura 45: Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário com um peróxido não-decomposto, $\tilde{\mu}_0$, x Conversão, $[I]=0,01$ mol/L, 90°C

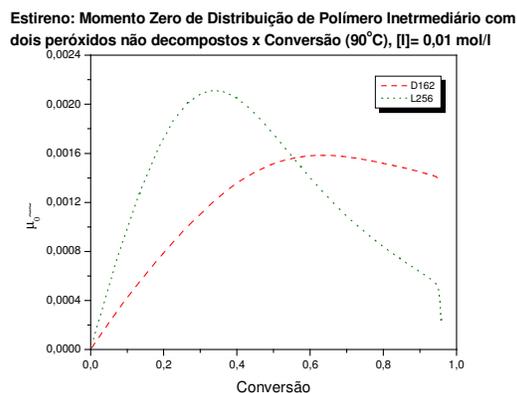


Figura 46: Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário com dois peróxidos não-decomposto, $\tilde{\mu}_0$, x Conversão, $[I]=0,01$ mol/L, 90°C

Pode-se observar que as curvas das Figuras 41 e 42, que apresentam os gráficos de concentração de radicais totais versus conversão e λ_0 versus conversão, são as mesmas para o iniciador monofuncional BPO, já que o Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo, λ_0 , representa a Concentração de Radicais Totais, $[R^*]$. Já para os iniciadores difuncionais, D162 e L256, as curvas não são as mesmas, aparecendo um acréscimo nos gráficos de concentração de radicais totais. Isso ocorre pois para os iniciadores difuncionais, a concentração de radicais totais ($[R^* + \tilde{R}^*]$) é representada pela soma do

Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo com o Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo com um peróxido não-decomposto ($\lambda_{to} = \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0$).

Ainda pode-se verificar no gráfico de $\tilde{\lambda}_0$ a uma alta concentração de iniciador ([I]= 0,01 mol/l) para os iniciadores difuncionais (Figura 44), que a presença de radicais com ligações O-O é bem pequena, pois os gráficos de CR e λ_0 (Figuras 41 e 42) são muito parecidos.

A Figura 43 apresenta o Momento Zero da Distribuição de Polímero Morto, μ_0 , versus a conversão. Observa-se que o iniciador BPO possui maior quantidade de polímero morto em relação às quantidades que dois iniciadores difuncionais, D162 e L256, possuem. Isso acontece pois como o iniciador BPO não possui radicais com peróxidos não-decompostos, todos os seu radicais são do tipo R^* , então na terminação apenas se tem polímeros mortos e não existe a possibilidade de formação de qualquer outro tipo de polímero, como por exemplo os polímeros intermediários no caso da utilização dos iniciadores difuncionais.

Como já foi dito acima, então, o motivo de μ_0 para os iniciadores difuncionais D162 e L256 não ser tão grande se deve ao fato de existir a possibilidade de formação de polímeros mortos (μ_0) e de polímeros intermediários ($\tilde{\mu}_0$ e $\tilde{\tilde{\mu}}_0$). Estes polímeros intermediários, são macromoléculas com ligações O-O ainda não quebradas. Ao longo do tempo, conforme vai havendo o consumo de iniciador estas macromoléculas com peróxidos não-decompostos, começam a sofrer quebra na ligação O-O. Isto favorece, novamente, um crescimento da cadeia na nova extremidade do que era antes um polímero intermediário e aí, então, começa a se ter polímeros mortos de peso molecular bem alto.

Então, por isso, devido à quebra das ligações O-O, pode-se verificar nas Figuras 44, 45 e 46, que os valores de $\tilde{\lambda}_0$, $\tilde{\mu}_0$ e $\tilde{\tilde{\mu}}_0$ vão diminuindo, conforme a conversão vai aumentando. Em relação a estas Figuras percebe-se, ainda, uma rápida queda nas curvas do iniciador L256 em relação ao D162. Isto ocorre pois o consumo de iniciador L256 é mais rápido e então se tem uma produção dos radicais com peróxidos não-decompostos mais rápida, conseqüentemente tem-se uma formação mais rápida de polímeros intermediários com um crescimento de cadeia mais rápido aliado a quantidade mínima de iniciador (já foi consumido). Isso favorece a quebra, então, mais rápida da ligação O-O, favorecendo a

formação do polímero morto (macrorradical com “dirradical” no meio) mais rapidamente em relação iniciador D162.

Analisando as Figuras 43, 45 e 46, verifica-se que as curvas de μ_0 , $\tilde{\mu}_0$ e $\tilde{\mu}_0$ em relação a conversão tem a mesma ordem de grandeza, demonstrando que para os iniciadores difuncionais existe uma quantidade significativa de polímeros com peróxidos não decompostos (ligações O-O). Aparentemente, as ligações O-O dos polímeros intermediários só começam a ser quebradas em maior quantidade quando a concentração de iniciador fica baixa.

5.2.2. Efeito da Temperatura

Foram feitas simulações de polimerização com o estireno utilizando os iniciadores difuncionais, D162 e L256 (Programa LINDIFUN) e o iniciador monofuncional, BPO, (Programa LINMONO) a três temperaturas diferentes (80°C, 90°C e 100°C) e a uma mesma concentração de iniciador, $[I]= 0,01 \text{ mol/l}$. Os três iniciadores trabalham dentro das seguintes faixas de temperatura: BPO (80°C-102°C), D162 (80°C-120°C) e L256 (80°C-115°C). É interessante mostrar o comportamento da constante de dissociação, k_d , para o três iniciadores em função da temperatura. As Figuras 47a e 47b apresentam estas curvas. Pode-se verificar que o L256 se decompõe muito mais rápido que o BPO e o D162.

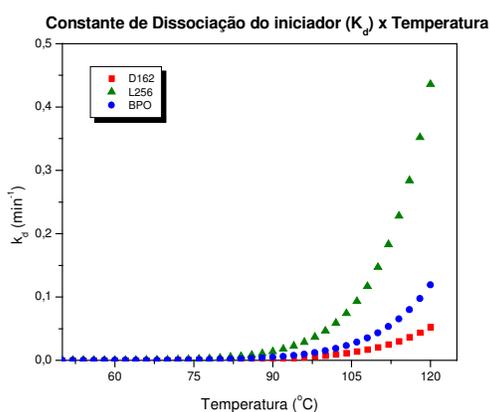


Figura 47a: k_d x Temperatura, para os três iniciadores

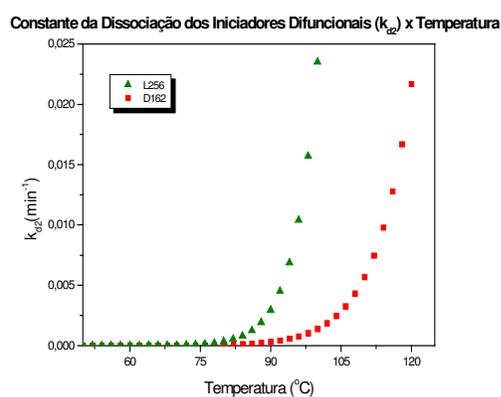


Figura 47b: k_d x Temperatura, para os difuncionais, quebra da 2ª ligação O-O

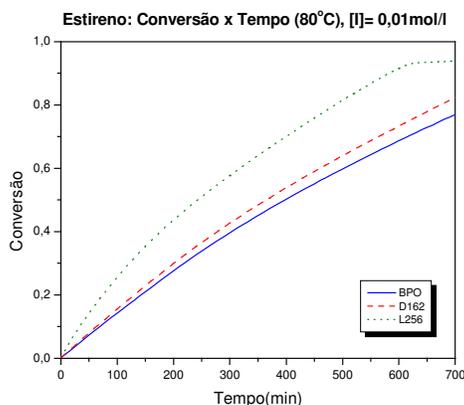


Figura 48: Conversão x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 80°C

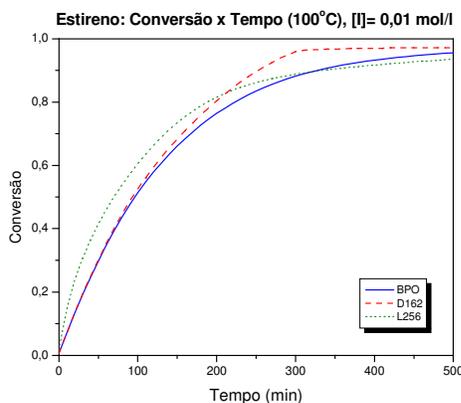


Figura 49: Conversão x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 100°C

As Figuras com os dados obtidos à temperatura de 90°C, Figuras 26, 27, 32 e 33, já foram apresentadas e estão na seção 5.2.1.

As Figuras 48, 26 e 49 apresentam o comportamento da conversão em função do tempo nas temperaturas de 80°C, 90°C e 100°C, respectivamente.

Pode-se verificar que o aumento da temperatura favorece o aumento da conversão. Isso era esperado pois aumentando-se a temperatura consegue-se aumentar a velocidade da reação. Este fato promove a formação de uma grande quantidade de radicais iniciais, e conseqüentemente causa um aumento na conversão de monômero (monômeros começam a se ligar ao radicais iniciais formando cadeias, R-O-M-M-M~~~~).

Para a temperatura mais alta, 100°C, a conversão usando iniciador difuncional D162 é mais favorecida que a obtida para o iniciador monofuncional BPO e para o iniciador difuncional L256. Isto talvez possa ser explicado fazendo a seguinte análise. A 100°C, até aproximadamente 50% de conversão de monômero, o perfil de conversão obtido com o iniciador L256 é mais rápido que os obtidos com os iniciadores D162 e BPO e a partir deste ponto, as curvas de conversão obtidas com os três iniciadores começam a ficar mais próximas. Observando a Figura 51, nota-se que o iniciador L256 se esgota justamente à conversão de 50%. Isto significa que, até 50% de conversão, tem-se a quebra da primeira ligação O-O do L256 e a partir daí, tem-se a quebra da segunda, cujo $k_d = 2,26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, é menor que o $k_d = 4,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ da primeira ligação, é próximo do $k_d = 1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

do BPO e é ainda maior que o $k_d = 7,40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ da quebra da primeira ligação O-O do D162.

Portanto, a partir deste ponto, a conversão obtida com o iniciador L256 começa a ficar mais lenta.

Comparando-se as curvas de conversão obtidas com os iniciadores D162 e BPO, pode-se dizer que a curva de conversão obtida com o D162 supera a curva obtida com o BPO no final da polimerização, pois neste ponto tem-se esgotados os dois iniciadores, mas o D162 ainda tem a segunda ligação O-O para ser quebrada, fazendo com que a conversão fique maior que a obtida com o iniciador do BPO no final da reação.

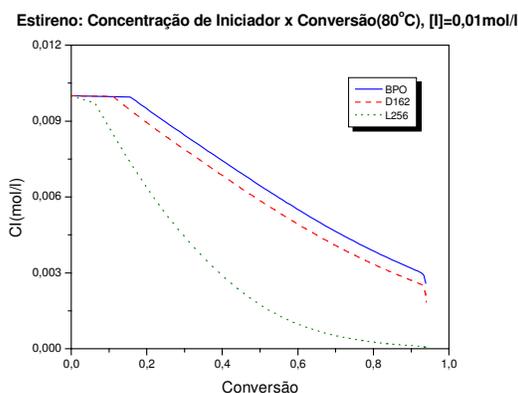


Figura 50: Concentração de Iniciador x Conversão, [I]=0,01 mol/L, 80°C

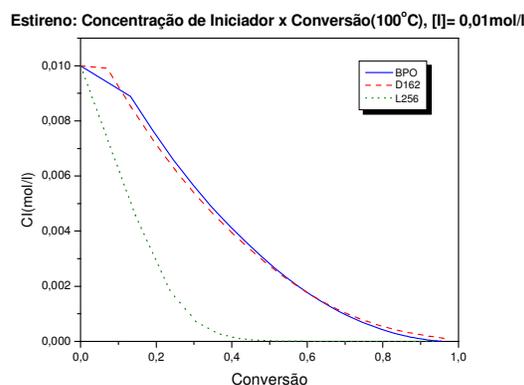


Figura 51: Concentração de Iniciador x Conversão, [I]=0,01 mol/L, 100°C

As Figuras 50, 27 e 51 apresentam o comportamento da concentração de iniciador em função da conversão nas temperaturas de 80°C, 90°C e 100°C, respectivamente. Pode-se verificar que o aumento da temperatura favorece o consumo de iniciador. Isso era esperado pois aumentando-se a temperatura consegue-se aumentar a velocidade da reação de dissociação do iniciador. Este fato promove a formação de uma grande quantidade de radicais iniciais, e conseqüentemente causa o consumo mais rápido de iniciador (o iniciador se dissocia mais rápido e começa formar os radicais iniciais). Pode-se observar na Figura 51 que a 100°C, quase que não há mais iniciador, foi todo consumido, para o caso dos três iniciadores ([L256]=0 em $X \cong 0,50$; [D162]=0 em $X \cong 0,96$ e [BPO]= 0 em $X \cong 0,94$).

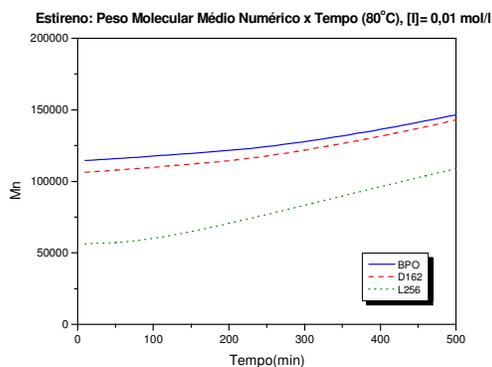


Figura 52: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 80°C

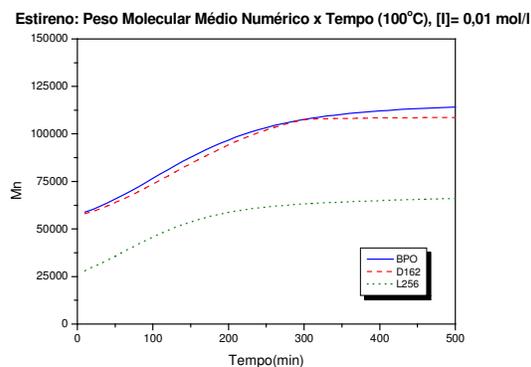


Figura 53: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 100°C

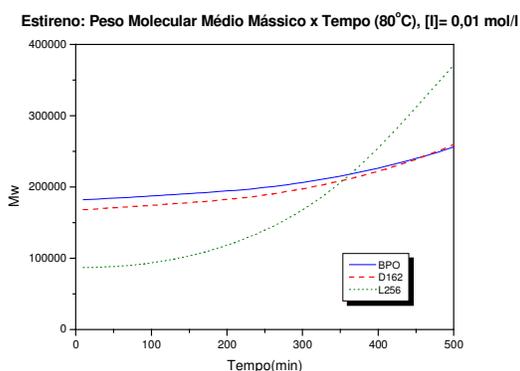


Figura 54: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 80°C

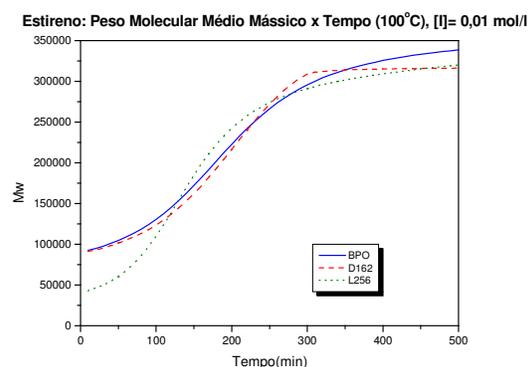


Figura 55: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,01 mol/L, 100°C

As Figuras 52, 54, 32, 33, 53 e 55 apresentam o comportamento dos pesos moleculares médios numérico e mássico em função do tempo nas temperaturas de 80°C, 90°C e 100°C.

Pode-se verificar nos gráficos de peso molecular médio numérico (Figuras 52, 32 e 53) que o aumento da temperatura favorece o distanciamento das curvas do BPO e do D162 em relação ao L256. O maior distanciamento acontece a temperaturas mais altas, pois o k_d do L256 é mais sensível à temperatura (Figura 47), gerando mais radicais. Também percebe-se o decréscimo no peso molecular com o aumento da temperatura. Isso acontece pois, com o aumento da temperatura, mais radicais são formados, então o número de cadeias aumenta e portanto o peso molecular médio numérico (que é função do número de cadeias) diminui, como já foi explicado anteriormente. Pode-se verificar na Figura 53 que o peso molecular médio numérico com o BPO ultrapassa o peso molecular com o D162, ficando maior que ambos os iniciadores difuncionais, D162 e L256. Isso, realmente, era

esperado pois os iniciadores difuncionais produzem um maior número de cadeias, fazendo com que seus pesos moleculares médios numéricos sejam menores.

Pode-se verificar nos gráficos de peso molecular médio mássico (Figuras 54, 33 e 55) que o aumento da temperatura faz com que a distância entre curvas dos três iniciadores diminua. Percebe-se que no início da polimerização, o M_w obtido usando-se o iniciador L256 é menor que o obtido com os outros dois iniciadores (maior kd). O ponto onde as curvas se cruzam (a partir do qual M_w para o L256 fica maior) ocorre quando o iniciador L256 se esgota, começando a haver quebra da segunda ligação O-O. Para a temperatura de 100°C deve haver quebra de todas as ligações O-O antes do final da polimerização (provavelmente num tempo de 250 min), o que faz com que as curvas de \overline{M}_w para os três iniciadores fiquem próximas no final da polimerização. Também percebe-se o decréscimo no peso molecular com o aumento da temperatura. Isso acontece pois, com o aumento da temperatura, mais radicais são formados, então o número de cadeias aumenta e, portanto, a competição pelo monômero aumenta entre radicais iniciais, radicais que estão crescendo e, no caso dos difuncionais, macrorradicais com peróxidos não-decompostos que começam a se quebrar (rompimento da ligação O-O). Então se tem cadeias com comprimento menor e portanto um peso molecular médio mássico menor.

Além disso, analisando-se os gráficos de \overline{M}_n e \overline{M}_w , pode-se verificar que utilizando o iniciador difuncional L256, com uma temperatura menor do que a utilizada com o iniciador monofuncional BPO, consegue-se conversões maiores, pesos moleculares médios numérico próximos do que os conseguidos com o BPO e pesos moleculares médios mássicos maiores do que os conseguidos com o BPO, num tempo maior.

5.3. Simulação para polímero ramificado: Difuncional x Monofuncional.

Em um segundo momento fez-se as simulações de polimerização em massa do acetato de vinila utilizando os mesmos dois iniciadores difuncionais utilizados no caso linear, D162 e L256 (Programa RAMDIFUN) e o iniciador monofuncional, BPO (Programa RAMONO), também utilizado no caso linear. As simulações, primeiro, foram realizadas a uma mesma temperatura e depois a uma mesma concentração de iniciador.

5.3.1. Efeito da Concentração de Iniciador

Primeiramente fez-se as simulações da polimerização em massa do acetato de vinila, a uma temperatura de 70°C, em três diferentes concentrações de iniciador: $[I]=6,250 \times 10^{-4}$ mol/l (alta); $[I]=3,125 \times 10^{-4}$ mol/l (média); $[I]=1,563 \times 10^{-4}$ mol/l (baixa).

Comparação entre Iniciadores Difuncionais e Monofuncional

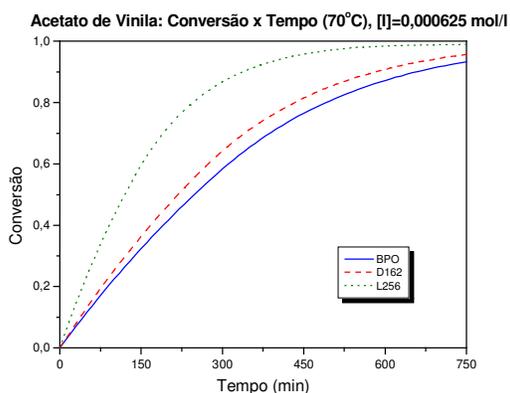


Figura 56: Conversão x Tempo,
 $[I]=0,000625$ mol/L, 70°C

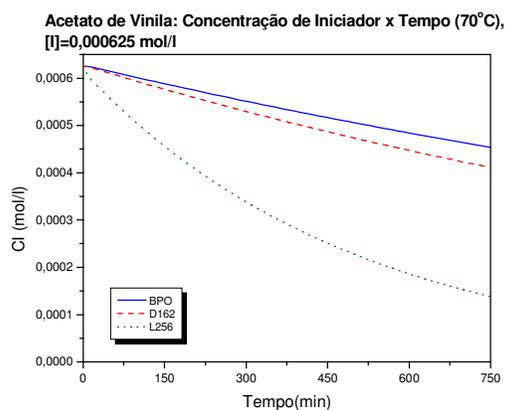


Figura 57: Concentração de Iniciador x Conversão,
 $[I]=0,000625$ mol/L, 70°C

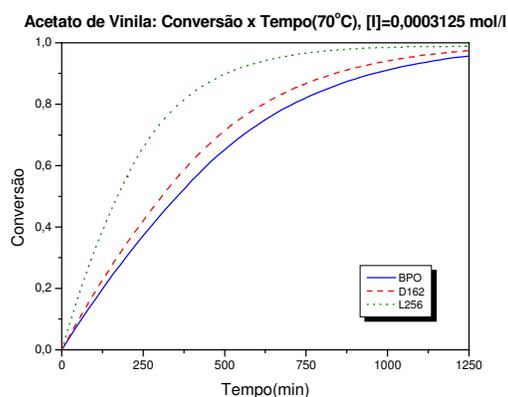


Figura 58: Conversão x Tempo,
 $[I]=0,0003125$ mol/L, 70°C

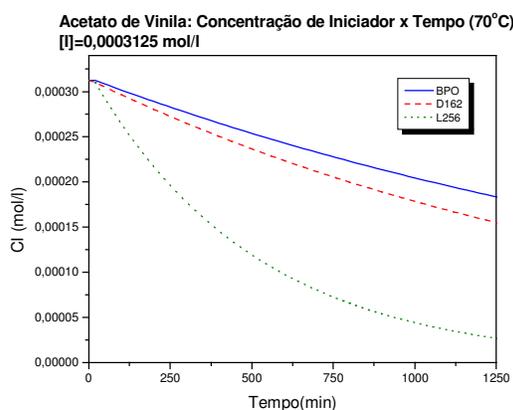


Figura 59: Concentração de Iniciador x Conversão,
 $[I]=0,0003125$ mol/L, 70°C

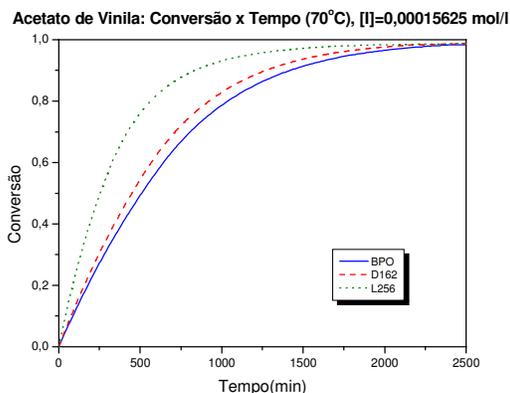


Figura 60: Conversão x Tempo,
[I]=0,00015625 mol/L, 70°C

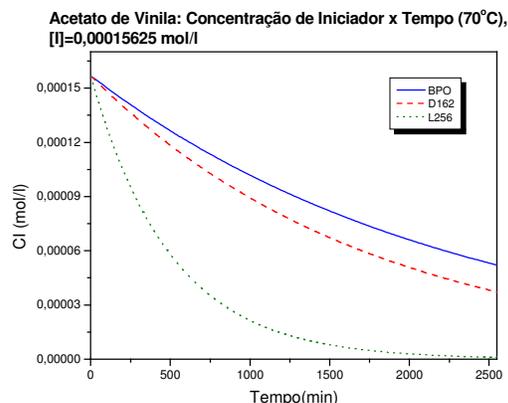


Figura 61: Concentração de Iniciador x Conversão,
[I]=0,00015625 mol/L, 70°C

Nos gráficos acima, observa-se o comportamento da conversão e da concentração de iniciador em relação ao tempo.

Pode-se observar nos gráficos apresentados nas Figuras 56, 58 e 60 que em relação à conversão, os iniciadores difuncionais, D162 e L256, superam o monofuncional, BPO, nas três concentrações de iniciadores usados, mostrando realmente a potencialidade do iniciador difuncional. Percebe-se um distanciamento, levemente, maior nas curvas de conversão obtidas com os iniciadores BPO e D162 à medida que a concentração inicial de iniciador é reduzida (Figuras 57, 59 e 61). O mesmo foi obtido para o caso do polímero linear com a diferença que naquele caso os perfis de consumo de concentração de iniciador eram bem mais acentuados (as curvas “caiam” muito mais rapidamente) do caso do polímero ramificado.

Isto pode ser explicado analisando a reação de polimerização para os dois casos. No caso do polímero linear, estireno, no início da reação, tem-se o iniciador, os radicais (iniciador que sofreu quebra) e monômeros. Tanto para o iniciador monofuncional quanto para o difuncional, o monômero só poderá se ligar aos radicais quem vem direto da decomposição do iniciador, ou às pequenas cadeias que começam a crescer, só existem estas possibilidades. Mais para o final da reação, é que para o iniciador difuncional, vai haver quebra da ligação O-O de um polímero vivo com um peróxido não decomposto. Mas isto como já vimos na seção 5.2, só acontecerá, preferencialmente, depois que todo iniciador for consumido.

No caso do polímero ramificado, poli(acetato de vinila), no início da reação, assim como no caso do estireno, as mesmas três espécies estarão presentes, entretanto na polimerização do acetato de vinila existem também as reações de transferência de cadeia para monômero e para polímero, ambas significantes, as quais poderão gerar outros tipos de radicais. Isso quer dizer que, na verdade, o monômero pode reagir com os radicais que vem direto da decomposição do iniciador, com as cadeias que estão crescendo via propagação e transferência de cadeia para monômero e também via transferência de cadeia para polímero formando ramificações (que não são da estrutura do próprio monômero), isto, tanto para o iniciador mono funcional quanto para o difuncional. Pode-se ver então, que no caso do poli(acetato de vinila), o consumo dos radicais iniciais vai ser mais lento, já que a competição pelo monômero é maior que no caso do estireno (reações paralelas: de transferência de cadeia para monômero e de transferência de cadeia para polímero). As Figuras 57, 59 e 61, estão bem de acordo com isso. Para o iniciador difuncional, pode-se observar que a quebra da ligação O-O de um polímero vivo com um peróxido não decomposto, talvez não ocorra, pois o consumo de radicais iniciais é bem lento e, talvez, não seja total. No caso da concentração mais baixa ($[I]=1,523 \times 10^{-4}$), observa-se que praticamente todo o iniciador é consumido, entretanto isso se dá apenas quando se atinge a conversão próxima de 1,0. Neste ponto, praticamente, todo o monômero foi consumido, e então, a reação tem seu fim. Então, pode-se concluir que, para o caso do poli(acetato de vinila), mesmo com o consumo total de iniciador, é provável que não haja a quebra da ligação O-O do polímero vivo não decomposto.

Analisando este fato, então, para o poli(acetato de vinila), pode-se esperar que os iniciadores difuncionais comportem-se como iniciadores monofuncionais, não apresentando as mesmas vantagens que foram conseguidas para o caso do poliestireno. Para realmente, verificar isso a análise de outros dados será realizada, assim como foi feito para o caso do poliestireno.

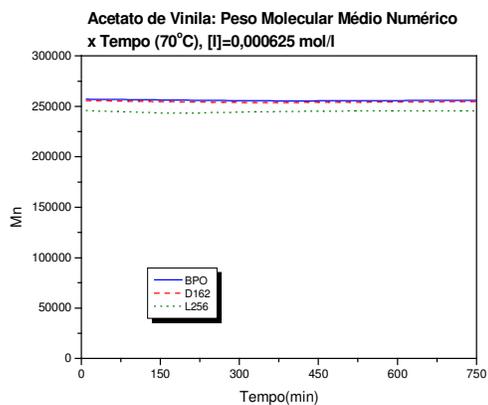


Figura 62: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,000625 mol/L, 70°C

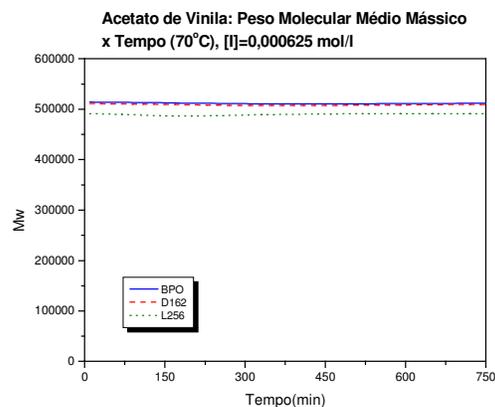


Figura 63: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,000625 mol/L, 70°C

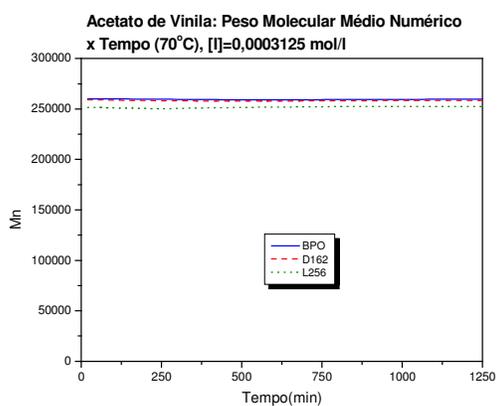


Figura 64: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

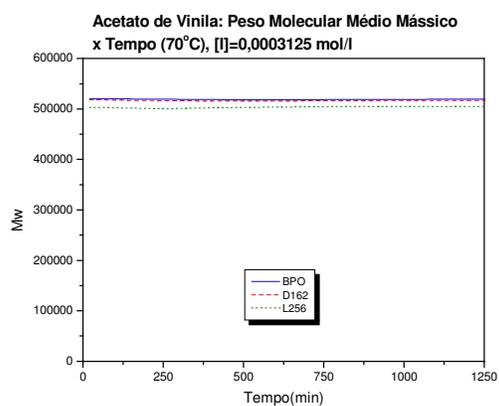


Figura 65: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

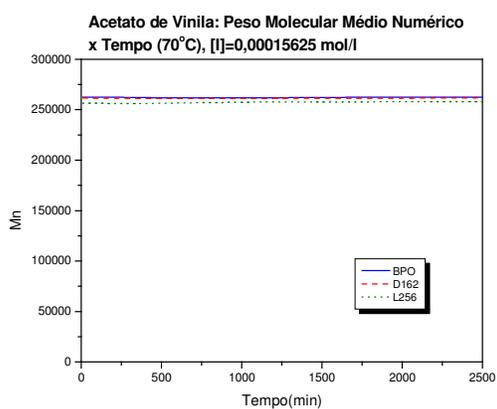


Figura 66: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, [I]=0,00015625 mol/L, 70°C

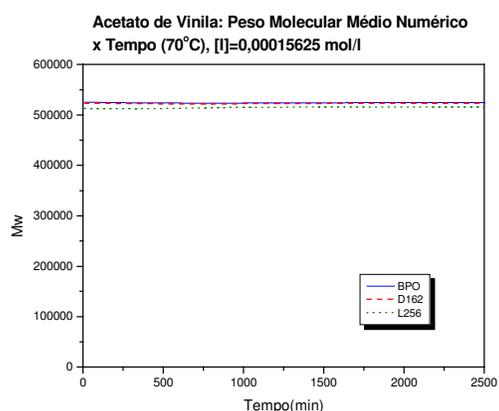


Figura 67: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, [I]=0,00015625 mol/L, 70°C

Observando-se os gráficos das Figuras de 62 a 67, pode-se analisar o comportamento dos pesos moleculares médios mássico e numérico em relação ao tempo, com três concentrações de iniciador diferentes, a uma temperatura de 70°C.

Pode-se verificar que nos gráficos de peso molecular médio numérico (Figuras 62, 64 e 66) para os três iniciadores, BPO (mono), D162 (di) e L256(di), as curvas apresentam-se bastante próximas. Isto pode ser explicado, como já foi falado anteriormente, pelo fato de que no caso do acetato de vinila, os iniciadores difuncionais D162 e L256 vão se comportar como se fossem um iniciador monofuncional, pois as ligações O-O (peróxido não-decomposto na estrutura do radical) não vão se quebrar. O número de cadeias, então, não difere muito de um iniciador para outro e por isso as curvas dos pesos moleculares médios numéricos são próximas.

Analisando as Figuras 63, 65 e 67, verifica-se que as curvas de peso molecular médio mássico são todas muito próximas. Isto era esperado, em virtude do comportamento do D162 e do L256, nesta temperatura e nestas concentrações, ser o de um iniciador monofuncional.

Seria interessante ressaltar, em relação aos pesos moleculares do poli(acetato de vinila), que suas curvas são bem diferentes em relação ao apresentado para o poliestireno. Para o poli(acetato de vinila), os pesos atingem um alto valor num tempo bem reduzido, e deste ponto em diante vão crescendo com uma variação muito pequena, deixando a curva praticamente num valor constante. Gao e Penlidis (1996) apresentam dados de peso molecular que também evidenciam esta pequena variação e este perfil para o peso molecular, a uma temperatura próxima da temperatura de operação aqui utilizada.

Além disso, os valores de pesos moleculares mais altos são conseguidos com o poliestireno, e não com o poli(acetato de vinila) (Figuras 36 e 37 e Figuras 88 e 89). Isto será explicado, mais detalhadamente, nos gráficos de $\tilde{\mu}_0$ e $\tilde{\mu}_0$.

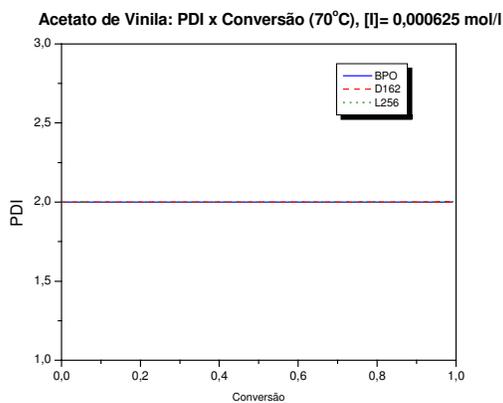


Figura 68: Polidispersidade Acumulada x Conversão, [I]=0,000625 mol/L, 70°C

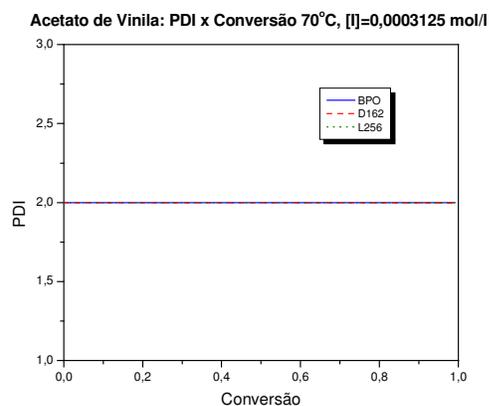


Figura 69: Polidispersidade Acumulada x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

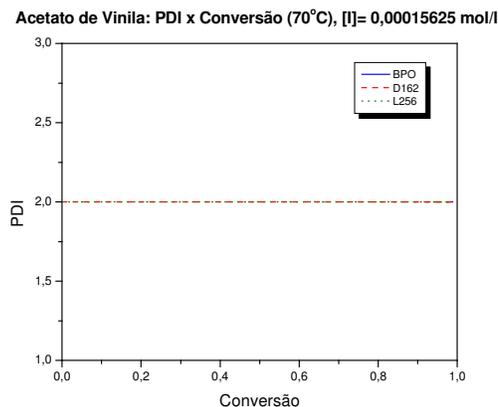


Figura 70: Polidispersidade Acumulada x Conversão, [I]=0,00015625 mol/L, 70°C

Observando-se os gráficos das Figuras de 68 a 70, pode-se verificar o comportamento das polidispersidades acumuladas em relação à conversão, com três concentrações de iniciador diferentes, a uma temperatura de 70°C.

Nas Figuras de 71 a 76, estão apresentados mais alguns gráficos que os programas RAMONO e RAMDIFUN podem fornecer para se poder estudar a reação de polimerização do acetato de vinila a uma certa temperatura e concentração de iniciador (no caso, 70°C e [I]= 0,0003125 mol/l).

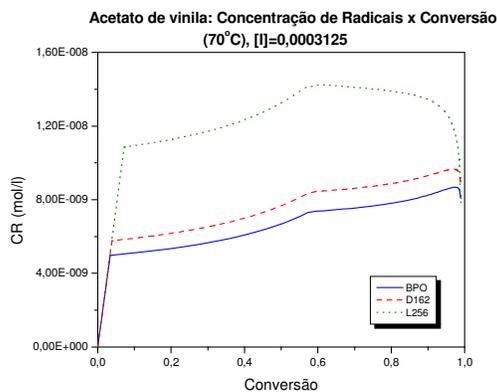


Figura 71: Concentração de Radicais x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

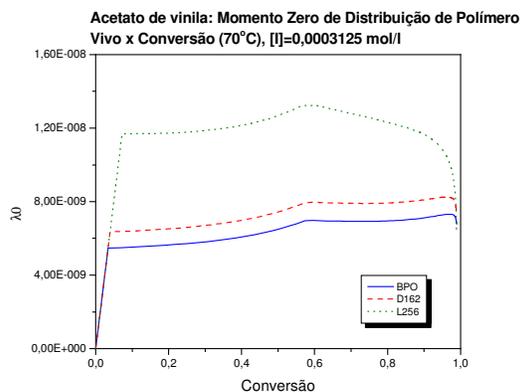


Figura 72: Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo, λ_0 , x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

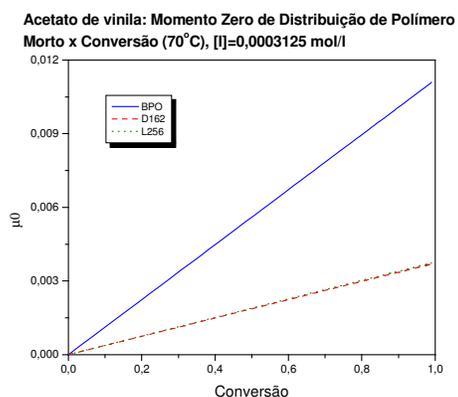


Figura 73: Momento Zero da Distribuição de Polímero Morto, μ_0 , x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

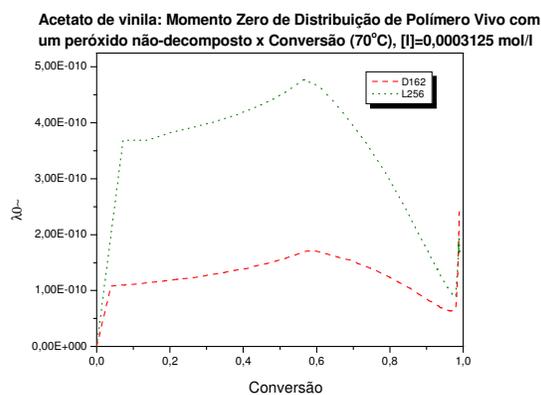


Figura 74: Momento Zero da Distribuição de Polímero Vivo com um peróxido não-decomposto, $\tilde{\lambda}_0$, x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

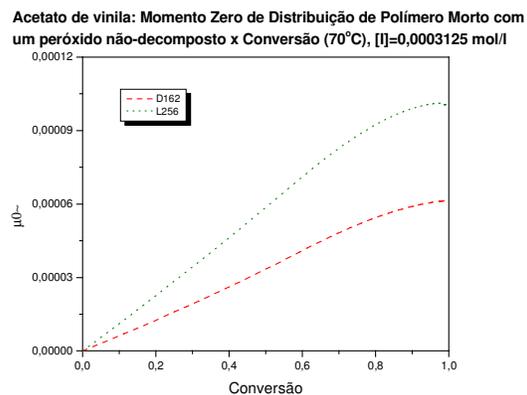


Figura 75: Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário com um peróxido não-decomposto, $\tilde{\mu}_0$, x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

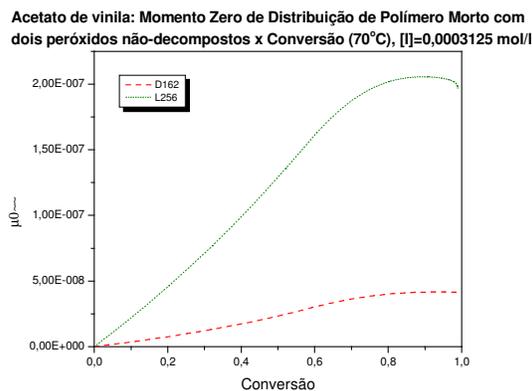
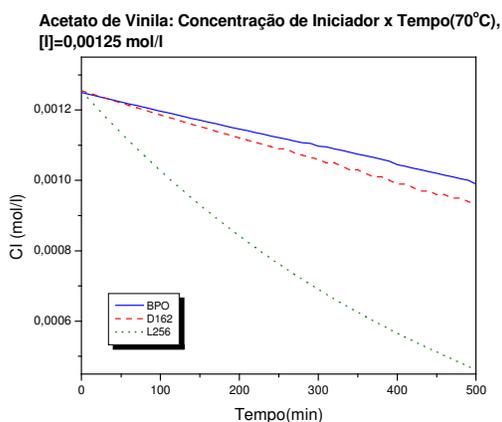
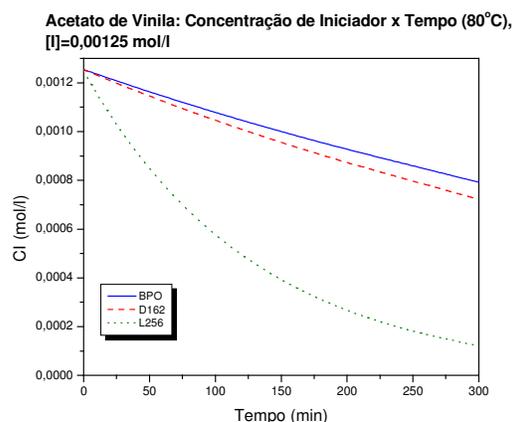


Figura 76: Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário com dois peróxido não-decomposto, $\tilde{\tilde{\mu}}_0$, x Conversão, [I]=0,0003125 mol/L, 70°C

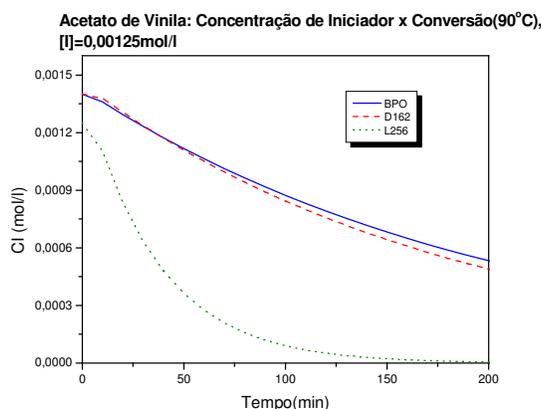
As Figuras 78, 79 e 80 apresentam o comportamento da conversão em função do tempo nas temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C, respectivamente. Pode-se verificar que o aumento da temperatura favorece o aumento da conversão. Isso era esperado pois aumentando-se a temperatura consegue-se aumentar a velocidade da reação. Este fato promove a formação de uma grande quantidade de radicais iniciais, e consequentemente causa um aumento na conversão de monômero. O resultado semelhante foi encontrado para o poliestireno.



**Figura 81: Concentração de Iniciador x Conversão,
[I]=0,00125 mol/L, 70°C**



**Figura 82: Concentração de Iniciador x
Conversão, [I]=0,00125 mol/L, 80°C**



**Figura 83: Concentração de Iniciador x Conversão,
[I]=0,00125 mol/L, 90°C**

As Figuras 81, 82 e 83 apresentam o comportamento da concentração de iniciador em função da conversão nas temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C, respectivamente. Pode-se

verificar que o aumento da temperatura favorece o consumo de iniciador. Isso era esperado pois aumentando-se a temperatura consegue-se aumentar a velocidade da reação de dissociação do iniciador. Este fato promove a formação de uma grande quantidade de radicais iniciais, e conseqüentemente causa o consumo mais rápido de iniciador (o iniciador se dissocia mais rápido e começa formar os radicais iniciais). Pode-se observar na Figura 83 que a 90°C quase que não há mais iniciador, foi todo consumido, para o caso do iniciador L256. ($[L256]=0$ em $x \cong 1,0$).

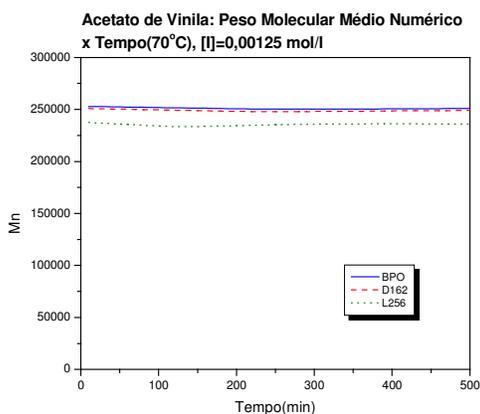


Figura 84 Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, $[I]=0,00125$ mol/L, 70°C

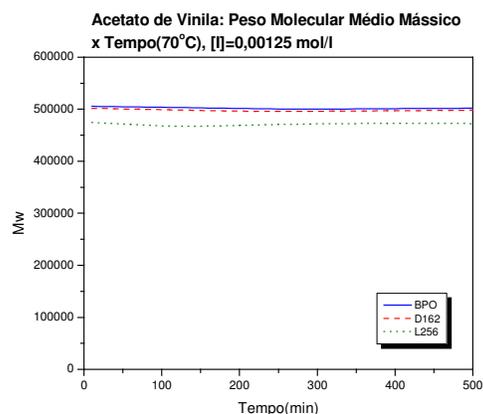


Figura 85 : Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, $[I]=0,00125$ mol/L, 70°C

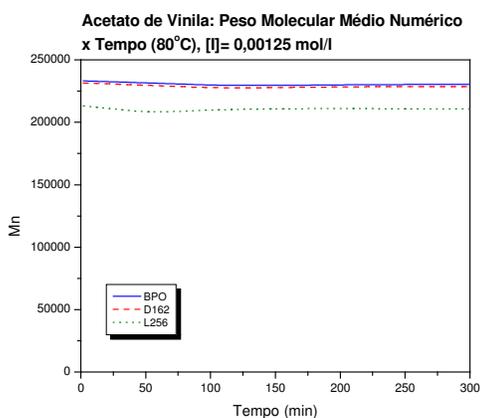


Figura 86: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, $[I]=0,00125$ mol/L, 80°C

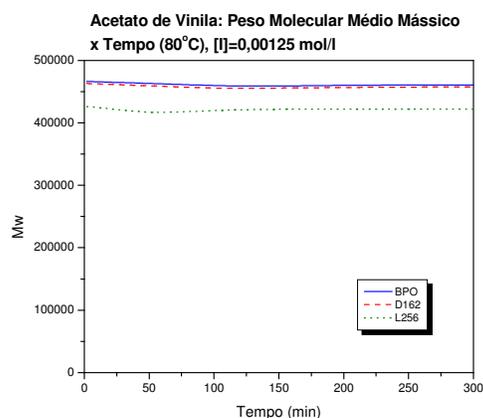


Figura 87: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, $[I]=0,00125$ mol/L, 80°C

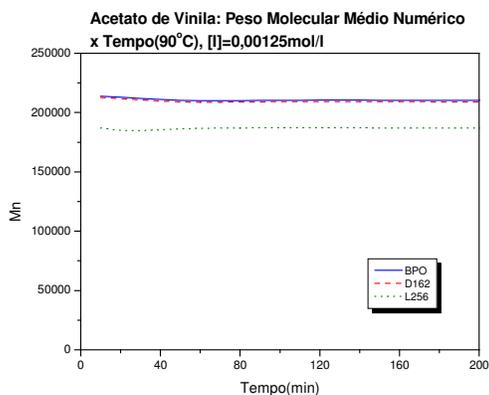


Figura 88: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo, $[I]=0,00125$ mol/L, 90°C

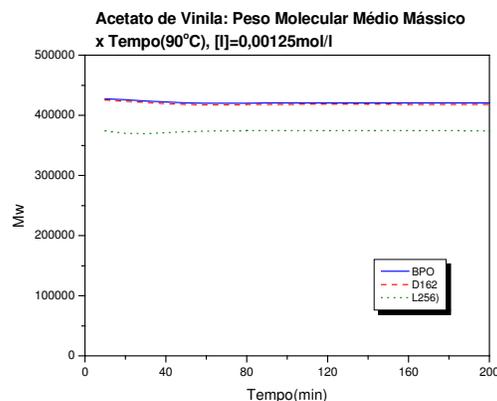


Figura 89: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo, $[I]=0,00125$ mol/L, 90°C

As Figuras 84, 85, 86, 87, 88 e 89 apresentam o comportamento dos pesos moleculares médios numérico e mássico em função do tempo nas temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C. Pode-se verificar nos gráficos de peso molecular médio numérico (Figuras 84, 86 e 88) que o aumento da temperatura favorece o distanciamento das curvas do BPO e do D162 em relação ao L256. O maior distanciamento acontece a temperaturas mais altas, pois o k_d do L256 é mais sensível à temperatura (Figura 77), gerando mais radicais. Também percebe-se o decréscimo no peso molecular com o aumento da temperatura. Isso acontece pois, com o aumento da temperatura, mais radicais são formados, então o número de cadeias aumenta e portanto o peso molecular médio numérico (que é função do número de cadeias) diminui, como já foi explicado anteriormente para o caso do poliestireno.

Pode-se verificar nos gráficos de peso molecular médio mássico (Figuras 85, 87 e 89) o decréscimo no peso molecular com o aumento da temperatura. Isso acontece pois, com o aumento da temperatura, mais radicais são formados, então o número de cadeias aumenta e, portanto, a competição pelo monômero aumenta entre radicais iniciais, radicais que estão crescendo. Então se tem cadeias com comprimento menor e portanto um peso molecular médio mássico menor. O mesmo pode ser observado para o caso do poliestireno.

Além disso, analisando-se os gráficos de \overline{M}_n e \overline{M}_w , pode-se verificar que utilizando o iniciador difuncional L256, com uma temperatura menor do que a utilizada com o iniciador monofuncional BPO, consegue-se conversões maiores, pesos moleculares médios numérico próximos do que os conseguidos com o BPO e pesos moleculares médios mássicos maiores do que os conseguidos com o BPO, num mesmo tempo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O desenvolvimento do presente trabalho foi apresentado, juntamente com os resultados obtidos. A partir da análise e discussão realizada com base nestes resultados, as seguintes conclusões e sugestões foram realizadas:

- Os programas LINMONO, LINDIFUN, RAMONO e RAMDIFUN foram finalizados. Conseguiu-se validar os três primeiros programas, pois existem na literatura dados experimentais publicados de estudos com iniciadores mono e difuncional na polimerização do estireno e com iniciador monofuncional na polimerização do acetato de vinila. Houve grande concordância entre o modelo de predição e os dados experimentais. Os programas LINMONO e LINDIFUN foram bastante explorados, variando temperatura, concentração de iniciador e tipos de iniciadores. A comparação entre os resultados do iniciador monofuncional BPO com os do iniciador difuncional L256 foi bastante abordada. Os programas RAMONO e RAMDIFUN foram também explorados, da mesma forma que o LINMONO e LINDIFUN, só que mais voltado para o fato de que nenhum estudo com polímero ramificado e iniciador difuncional foi feito até hoje. A discussão feita em cima destes gráficos foi baseada nos resultados obtidos através da polimerização do estireno.
- A polimerização do estireno sofre a influência dos efeitos difusionais, gel, gaiola e vítreo, tanto no estudo do efeito da concentração de iniciador, quanto no estudo do efeito da temperatura. As temperaturas de operação escolhidas estão abaixo da temperatura de transição vítrea do poliestireno ($T_g = 105^\circ\text{C}$). A polimerização do acetato de vinila sofre apenas a influência dos efeitos difusionais gel e gaiola, nos dois casos de estudo. Isso acontece porque as temperaturas de operação escolhida estão bem acima da temperatura de transição vítrea do poli(acetato de vinila) ($T_g = 30^\circ\text{C}$), por isso não se tem o efeito vítreo. Pode se verificar que as temperaturas de operação escolhidas para a polimerização dos dois monômeros utilizados neste trabalho são diferentes. Assim foi feito, baseando-se nas diferentes temperaturas de transição vítrea que cada

um tem e nas temperaturas de operação geralmente usadas para a produção de cada um dos polímeros.

- As concentrações de iniciador utilizadas no caso das duas polimerizações também são diferentes. Assim foi feito, pois a velocidade de polimerização do acetato de vinila é bem maior que a do estireno, então pode-se trabalhar com uma concentração de iniciador bem menor que no caso do polímero linear.
- Nas simulações da polimerização do estireno verificou-se o efeito do iniciadores difuncionais L256 e D162 em comparação com o monofuncional BPO. No caso do efeito da concentração de iniciador, verificou-se a vantagem do uso do iniciador difuncional L256 frente ao monofuncional BPO, analisando-se a conversão e os pesos moleculares. É importante ressaltar que obteve-se melhores resultados quando se consegue o consumo total de iniciador (na concentração mais baixa). No caso do efeito da temperatura, comparou-se o uso do iniciador difuncional L256 frente ao monofuncional BPO, verificando-se a vantagem do uso do iniciador difuncional L256 frente ao monofuncional BPO, analisando-se a conversão e os pesos moleculares. É importante ressaltar que obteve-se melhores resultados quando se trabalhou nas temperaturas de 80°C e 90°C (temperatura baixa e média). Então, de acordo com os gráficos apresentados verifica-se que os polímeros produzidos pelo sistema com iniciador difuncional L256 apresentaram maiores pesos moleculares, em certos valores de concentração de iniciador e temperatura. Além disso, altas conversões de monômero e altos pesos moleculares foram conseguidos simultaneamente num tempo de reação reduzido no sistema com o iniciador difuncional L256. No caso dos dois efeitos estudados, comparou-se o uso do iniciador difuncional D162 frente ao monofuncional BPO, e verificou-se que os resultados conseguidos com ambos iniciadores são muito próximos. Isto acontece por estar se trabalhando ainda numa concentração onde há excesso de iniciador (só para o BPO e o D162). Então, as ligações peróxidos do D162 não são rompidas. Além disso, segundo Dhib et al. (2000), o D162 é o substituto mais adequado para o BPO, com a vantagem única de conseguir trabalhar numa faixa de temperatura maior.
- Nas simulações da polimerização do acetato de vinila verificou-se o efeito do iniciadores difuncionais L256 e D162 em comparação com o monofuncional BPO. No caso do efeito da concentração de iniciador, verificou-se a vantagem do uso do

iniciador difuncional L256 frente ao monofuncional BPO, analisando-se a conversão. Já analisando-se os pesos moleculares, as curvas com os três iniciadores são todas muito próximas. No caso do efeito da temperatura, comparou-se o uso do iniciador difuncional L256 frente ao monofuncional BPO e verificou-se a vantagem do uso do iniciador difuncional L256 frente ao monofuncional BPO, no caso da conversão. Já analisando-se os pesos moleculares, verifica-se que numa mesma temperatura e concentração de iniciador, o difuncional L256, não trouxe benefício. Entretanto, utilizando uma temperatura de operação menor na simulação com o L256, em relação à temperatura utilizada na simulação com o iniciador BPO, verifica-se pesos moleculares maiores que os conseguidos com o BPO. Então, neste caso, houve vantagem utilizando o iniciador L256. No caso dos dois efeitos estudados, comparou-se o uso do iniciador difuncional D162 frente ao monofuncional BPO, e verificou-se que os resultados conseguidos com ambos iniciadores são muito próximos. Isto acontece pelos mesmos motivos já citados no caso do poliestireno.

- No caso da polimerização do acetato de vinila, pode-se constatar a presença de reações paralelas, que geram a formação das ramificações, de transferência de cadeia para monômero e de transferência de cadeia para polímero, em virtude do lento consumo de iniciador.
- Este trabalho é o primeiro a apresentar resultados de simulações de polimerizações utilizando iniciadores mono e difuncionais, juntos, no mesmos gráficos. Os estudos até hoje realizados não apresentam um estudo comparativo entre estes dois tipos de iniciadores, assim de maneira tão clara e objetiva.
- Com este estudo, pode-se verificar, realmente, o efeito dos iniciadores difuncionais L256 e D162 frente ao monofuncional BPO, na medida em que constatou-se que os iniciadores difuncionais forneceram melhores resultados apenas em determinadas condições de concentração de iniciador e temperatura, e também, dependendo do tipo de polímero que se está trabalhando, podendo o tipo de iniciador promover ou não valores mais altos de pesos moleculares. Portanto, o uso de um iniciador difuncional é uma alternativa para melhorar a produtividade dos polímeros e suas propriedades, desde que se tenham condições de temperatura e concentração de iniciador que favoreçam o seu desempenho, não esquecendo de verificar o comportamento das constantes de

dissociação dos iniciadores com a temperatura e, também, de conciliar, o tipo de monômero com que se vai trabalhar.

- Este trabalho apresentou um estudo da polimerização do estireno que é mais completo em relação aos trabalhos existentes atualmente na literatura, no sentido que ele apresenta o estudo de várias variáveis para a melhor compreensão do processo de formação poliestireno com iniciadores monofuncionais e difuncionais. Os trabalhos até hoje realizados apresentam estudos com ambos iniciadores que mostram resultados, geralmente só de conversão e de peso molecular.
- Este trabalho, também, apresentou um estudo da polimerização do acetato de vinila que é inédito, no sentido que ele apresenta o estudo de várias variáveis para a melhor compreensão do processo de formação do poli(acetato de vinila) com iniciadores monofuncionais e em relação à formação do poli(acetato de vinila) através da polimerização com iniciadores difuncionais que é totalmente nova, não havendo nenhum estudo, de nenhuma natureza. Os trabalhos até hoje realizados apresentam estudos pouco detalhados com o iniciador monofuncional BPO, que mostram pouquíssimos resultados, geralmente só de conversão e às vezes com um ou outro gráfico de peso molecular.
- Os resultados aqui apresentados mostram o estudo de várias variáveis, que os programas aqui desenvolvidos, LINMONO, LINDIFUN, RAMONO E RAMDIFUN, fornecem. Estas variáveis são: Conversão, Pesos Moleculares, PDI, CI, CR, λ_0 , $\tilde{\lambda}_0$, μ_0 , $\tilde{\mu}_0$ e $\tilde{\tilde{\mu}}_0$, além de outros valores que são calculados mas que não foram aqui apresentados (gel, gaiola, vítreo, kp e kt). Os estudos até hoje realizados, existentes a respeito da polimerização com iniciadores mono e difuncionais, só apresentam dados de conversão e peso molecular.
- Considerou-se neste trabalho o caso de polimerização em massa, sem a presença portanto de solvente, CTA e inibidor. Entretanto, os quatro programas estão preparados para simular em condições que considerem a presença destas espécies.

- Os monômeros considerados neste estudo foram o estireno e o acetato de vinila, mas os programas estão preparados para utilizar quaisquer outros monômeros.
- Os iniciadores escolhidos, que foram utilizados neste estudo, foram o monofuncional BPO e os difuncionais D162 e L256, mas podem ser utilizados quaisquer outros iniciadores desde que sejam monofuncional ou difuncional.
- Observou-se que o efeito dos iniciadores difuncionais é potencializado na polimerização do estireno, se comparado com a polimerização do acetato de vinila. Isto provavelmente se deve ao fato da polimerização do acetato de vinila contar com reações de terminação por desproporcionamento e reações de transferência de cadeia para monômero, ambas praticamente inexistentes no caso da polimerização do estireno. Estas duas reações contribuem com a redução do peso molecular do polímero final.
- Finalizando, este estudo forneceu quatro boas ferramentas computacionais, com boa confiabilidade, para se poder predizer o comportamento de polimerizações utilizando iniciadores mono e difuncionais. Com elas, antes de se fazer um estudo experimental, pode-se fazer uma predição dos dados escolhidos para serem estudados, para ver se é interessante ou não realizar o experimento.
- Este projeto teve como base de comparação dados da literatura, no entanto, visa-se, como próximos passos, a realização deste trabalho experimentalmente, pois já se tem um laboratório equipado para a validação da pesquisa.
- Também, a partir deste projeto, visa-se num futuro o estudo de iniciadores trifuncionais (e, depois tetrafuncionais), que nada mais será do que uma expansão do estudo de iniciadores difuncionais.

BIBLIOGRAFIA

Asteasuain, M., Brandolin, A., Sarmoria, C., Molecular Weight Distributions in Styrene Polymerization with Asymmetric Bifunctional Initiators, *Polymer* 45, p. 321-335, 2004

Benbachir, M., Benjelloun, D., "Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators", *Polymer* 42, p. 7727-7738, 2001

Cavin, L., Rouge, A., Meyer, T., Renken, A., Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane, *Polymer* 41, p. 3925-3935, 2000.

Dais, V.A., Drumright, R.E., Ellington, E., Kastl, P.E., Priddy, D.B., Cycloalkane Perketal Initiators for Styrene Polymerization 3, *Macromolecules*, v.26, p. 2259-2263, 1993

Dhib, R., Gao, J. e Penlidis, A., Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono-and bifunctional initiators, *Polymer Reaction Engineering*, v.8, n.4, p. 299-464, 2000

Dhib, R., Al-Nidaway, N., Modelling of free radical Polymerization of ethylene using difunctional initiators, *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 2735-2746, 2002

Gao, J., Penlidis, A., A Comprehensive Simulator/Database Package for Reviewing Free-Radical Homopolymerizations, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys.*, v. C36, n.2, p. 199-404, 1996

Kim, K.J., Department of Chemical Engineering, University of Maryland, USA, 1991. PhD Thesis.

Kim, K.J., Choi K.Y., Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by unsymmetrical Bifunctional Initiators, *Chem. Eng. Sci.*; v.44, n.2, p. 297-312, 1989.

Kuindersma, E.M., Chemical Engineering, University of Waterloo, CAN, 1992. M. A. Sc. Thesis

Lona, L.M.F., *Identification of Kinetic and Diffusional Parameters related to Polymerization Reactions*, University of Waterloo, School of Chemical Engineering, 2002. Projeto de Pós-doutorado.

Lona, L.M.F., Fernandes, F.A.N., *Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização*, 1ª ed, 2002. 116 p.

Marten, F.L., Hamielec, A.E, High-conversion diffusion-controlled polymerization of Styrene, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, p. 489-505, 1982

Nogueira, A. L., *Modelagem Matemática e Simulação Numérica de um Sistema Reacional Composto por Reatores Tipo Tanque Agitado e Tubular em Processos de Polimerização*, Faculdade de Engenharia Química, Universidade estadual de Campinas, 2001. 202 p. Tese (Mestrado)

Polic, A., Lona, L.M.F., Dueve, T., Penlidis, A., A Protocol for the Estimation of Parameters in Process Models: Case Studies with Polymerization Scenarios, *Macromolecular Theory and Simulations*, v.13, n.2, p.115-132, 2004

Prisyazhnyuk, A.I., Ivanchev, S.S., Diperoxides with Differing Thermal Stabilities of the Peroxide Groups as Initiators of Radical polymerization and Block Copolymerization, *Polymer Science USSR*, v.12, n.12, p. 514-524, 1970

Sanchez, J., Myers, T., *Peroxides and Peroxide Compounds: Organic Peroxides*, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. ,Wiley, vol. 18, 1996

Suyama, S., Sugihara, Y., Watanabe, Y., Nakamura, T., Initiation Mechanism for Polymerization of Styrene and Methacrylate with 1,1-Bis(t-butyldioxy)cyclohexane, *Polymer Journal*, v. 24. n.9, p. 971-977, 1992

Villalobos, M.A., Hamielec, A.E., Wood, P.E., Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators, *Journal of Applied Polymer Science*, v.42, p. 629-641, 1991

APÊNDICE A

Tabela 3.1: Iniciadores Mono e Difuncionais (* iniciadores utilizados no projeto)

Iniciador (nomes em inglês e código comercial)	Funcionalidade	Grupo Funcional	Peso Molecular (g/mol)	1 hora $T_{1/2}$ (°C)
*BPO: Peróxido de Dibenzoíla	Mono	Peróxido	242	92
Luperox TBEC: 00-t-Butil-0-(2-etil hexil) monoperóxido carbonato	Mono	Monoperóxido carbonato	246	121
*Luperox 256: 2,5-dimetil-2,5-di(etil hexanoil peroxi) hexano	Di	Peroxicetal	431	91
*D-162 (TBPCC): 1,4-di(t-butil-peroxicarbo) ciclo hexano	Di	Peróxido carbonato	316	104
Luperox 531M80: 1,1-di-(t-amil-peroxi) ciclo hexano	Di	Peroxicetal	288	112

Fonte: Dhib et al. 2000

Tabela 3.2.: Espécies Presentes em Polimerizações com iniciadores mono e difuncionais.

Espécies	Estrutura
Iniciador Monofuncional	$R-O-O-R$
R^* (radical)	$R-O-$
P^* (polímero)	$R-O- \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim -O-R$
Iniciador Difuncional	$R-O-O-R'-O-O-R$
\tilde{R}^* (radical)	$R-O-O-R'-O-$
\tilde{P}^* (polímero)	$R-O-O-R'-O- \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim -O-R$
$\tilde{\tilde{P}}^*$ (polímero)	$R-O-O-R'-O- \sim \sim \sim \sim \sim \sim -O-R'-O-O-R$
Radical com crescimento de cadeia nas duas extremidades	$\sim \sim \sim \sim \sim \sim -O-R'-O- \sim \sim \sim \sim \sim \sim$

APÊNDICE B

Neste apêndice encontram-se as equações do modelo dos principais trabalhos realizados sobre iniciadores difuncionais, usados como referência nesta pesquisa.

Villalobos et al. (1991)

Modelo Matemático

O modelo proposto foi desenvolvido considerando-se o processo em batelada e utilizando as equações de balanço de massa de cada espécie e o método dos momentos para polímero vivo, temporário e morto.

Balanço de Massa

Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = -k_p [M] \lambda_{to} V$$

Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = -2fk_{d1}[I]V$$

Método dos Momentos

Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo (λ_0 e $\tilde{\lambda}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0) + 2k_{ia}M^3 + k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{tc}\lambda_0\lambda_{to}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_0)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_0 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_0$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_1 e $\tilde{\lambda}_1$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) + 2k_{ia}[M]^3 - k_{tc}\lambda_{to}\lambda_1 + k_{fM}[M](\lambda_{to} - \lambda_1) \\ &+ k_p[M]\lambda_0 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_1)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_1 + k_p[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_1 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_1$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_2 e $\tilde{\lambda}_2$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) + 2k_{ia}[M]^3 + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{tc}\lambda_{to}\lambda_2 + \\ &- k_{fM}[M](\lambda_2 - \lambda_{to}) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_2)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_p[M](2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_2 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_2$$

Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto (μ_0)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0^2 + k_{fM}\lambda_0[M]$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_1)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = k_{ic} \lambda_0 \lambda_1 + k_{fM} \lambda_1 [M]$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_2)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = k_{ic} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fM} \lambda_2 [M]$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = +k_{ic} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 + k_{fM} \tilde{\lambda}_0 [M] + k_{d2} \tilde{\mu}_0$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -k_{d2} \tilde{\mu}_1 + k_{ic} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_1 \tilde{\lambda}_0) + k_{fM} \tilde{\lambda}_1 [M]$$

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -k_{d2} \tilde{\mu}_2 + k_{ic} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_0 \tilde{\lambda}_2) + k_{fM} \tilde{\lambda}_2 [M]$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_0 + \frac{1}{2}k_{tc}\tilde{\lambda}_0^2$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_1 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1$$

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_1^2$$

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\bar{M}_N = MW \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{MW \{ \mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1 \}}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0}$$

$$\bar{M}_W = MW \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{MW \{ \mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\mu}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2 \}}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1}$$

Dhib et al. (2000)

Modelo Matemático

O modelo proposto foi desenvolvido considerando-se reator tanque contínuo com mistura perfeita, utilizando as equações de balanço de massa de cada espécie e o método dos momentos para polímero vivo, temporário e morto.

Balanço de Massa

Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^{in} - k_p [M] \lambda_{to} V - F_M^{out}$$

Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^{in} - 2fk_{d1}[I]V - F_I^{out}$$

Solvente:

$$\frac{d(V[S])}{dt} = F_S^{in} - k_{fs}[S] \lambda_{to} V - F_S^{out}$$

Inibidor ou impureza:

$$\frac{d(V[Z])}{dt} = F_Z^{in} - k_{fz}[Z] \lambda_{to} V - F_Z^{out}$$

Método dos Momentos

Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo (λ_0 e $\tilde{\lambda}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0) + 2k_{ia}[M]^3 + k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 + k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_0 - k_{ic}\lambda_0\lambda_{io} - k_{fZ}[Z]\lambda_0$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_0)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_0 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_0 - k_{ic}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_0 - k_{fZ}[Z]\tilde{\lambda}_0$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_1 e $\tilde{\lambda}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) + 2k_{ia}[M]^3 - k_{fZ}[Z]\lambda_1 - k_{ic}\lambda_{io}\lambda_1 + k_{fM}[M](\lambda_{io} - \lambda_1) + k_{fS}(\lambda_{io} - \lambda_1) + k_p[M]\lambda_0$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_1)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_1 - k_Z\tilde{\lambda}_1[Z] + k_p[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{ic}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_1 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_1 - k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_1$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_2 e $\tilde{\lambda}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) + 2k_{ia}[M]^3 - k_Z\lambda_2[Z] + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{ic}\lambda_{io}\lambda_2 - k_{fM}[M]\lambda_2 - k_{fS}[S]\lambda_2$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_2)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_2 - k_Z\tilde{\lambda}_2[Z] + k_p[M](2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_{ic}\lambda_{io}\tilde{\lambda}_2 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_2 - k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_2$$

Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto (μ_0)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = \frac{1}{2} k_{ic} \lambda_0^2 + k_{fM} \lambda_0 [M] + k_{fS} \lambda_0 [S] + k_{fZ} \lambda_0 [Z] - \frac{q\mu_0}{V}$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_1)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = k_{ic} \lambda_0 \lambda_1 + k_{fM} \lambda_1 [M] + k_{fS} \lambda_1 [S] + k_{fZ} \lambda_1 [Z] - \frac{q\mu_1}{V}$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_2)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = k_{ic} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fM} \lambda_2 [M] + k_{fS} \lambda_2 [S] + k_{fZ} \lambda_2 [Z] - \frac{q\mu_2}{V}$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -k_{d2} \tilde{\mu}_0 + k_{ic} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 + k_{fM} \tilde{\lambda}_0 [M] + k_{fS} \tilde{\lambda}_0 [S] + k_{fZ} \tilde{\lambda}_0 [Z] - \frac{q\tilde{\mu}_0}{V}$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -k_{d2} \tilde{\mu}_1 + k_{ic} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_1 \tilde{\lambda}_0) + k_{fM} \tilde{\lambda}_1 [M] + k_{fS} \tilde{\lambda}_1 [S] + k_{fZ} \tilde{\lambda}_1 [Z] - \frac{q\tilde{\mu}_1}{V}$$

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{tc}(\lambda_0\tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1\tilde{\lambda}_1 + \lambda_0\tilde{\lambda}_2) + k_{fM}\tilde{\lambda}_2[M] + k_{fS}\tilde{\lambda}_2[S] + k_{fZ}\tilde{\lambda}_2[Z] - \frac{q\tilde{\mu}_2}{V}$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_0 + \frac{1}{2}k_{tc}\tilde{\lambda}_0^2$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_1 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1$$

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_1^2$$

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\bar{M}_N = MW \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{MW \{ \mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1 \}}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0}$$

$$\bar{M}_w = MW \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{MW \{ \mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\mu}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2 \}}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1}$$

Vários diferentes iniciadores difuncionais comerciais foram utilizados para uma larga faixa de temperatura de polimerização e concentrações de iniciador.

Cavin et al. (2000)

Modelo Matemático

O modelo de equações completo deste estudo é apresentado abaixo.

Balço de Massa

$$R_I = -2k_d I$$

$$R_M = -k_p M (P_i + Q_i + 2S_i)$$

Método dos Momentos

$$R_{\lambda_{P,0}} = R_{P_i} = k_i R_M + f k_d Z_i - k_i P_i (P_i + Q_i)$$

$$R_{\lambda_{P,1}} = k_i R_M + f k_d \lambda_{Z,1} + k_p M P_i + k_i (2P_i \lambda_{S,1} - (P_i + Q_i) \lambda_{P,1})$$

$$R_{\lambda_{P,2}} = k_i R_M + f k_d \lambda_{Z,2} + k_p M (2\lambda_{P,1} + P_i) + k_i (4\lambda_{S,1} \lambda_{P,1} + 2\lambda_{S,2} P_i - (P_i + Q_i) \lambda_{P,2})$$

$$R_{\lambda_{Q,0}} = R_{Q_i} = k_i R_M + k_d (2f U_i - Q_i) - k_i Q_i (P_i + Q_i)$$

$$R_{\lambda_{Q,1}} = k_i R_M + k_d (2f \lambda_{U,1} - \lambda_{Q,1}) + k_p M Q_i + k_i (2\lambda_{S,1} Q_i - (P_i + Q_i) \lambda_{Q,1})$$

$$R_{\lambda_{Q,2}} = k_i R_M + k_d (2f \lambda_{U,2} - \lambda_{Q,2}) + k_p M (2\lambda_{Q,1} + Q_i) + k_i (4\lambda_{S,1} \lambda_{Q,1} + 2\lambda_{S,2} Q_i - (P_i + Q_i) \lambda_{Q,2})$$

$$R_{\lambda_{S_0}} = R_{S_i} = 2k_i R' M + f k_d Q_i - 2k_t (S_i (P_i + Q_i) + S_i^2)$$

$$R_{\lambda_{S_1}} = 2k_i R' M + f k_d \lambda_{Q,1} + 2k_p M S_i - 2k_t (P_i + Q_i) \lambda_{S,1}$$

$$R_{\lambda_{S_2}} = 2k_i R' M + f k_d \lambda_{Q,2} + 2k_p M (2\lambda_{S,1} + S_i) + k_t (4\lambda_{S,1}^2 - 2(P_i + Q_i) \lambda_{S,2})$$

$$R_{\lambda_{U_0}} = R_{U_i} = -2k_d U_i + \frac{k_t}{2} Q_i^2$$

$$R_{\lambda_{U_1}} = -2k_d \lambda_{U,1} + k_t \lambda_{Q,1} Q_i$$

$$R_{\lambda_{U_2}} = -2k_d \lambda_{U,2} + k_t (\lambda_{Q,2} Q_i + \lambda_{Q,1}^2)$$

$$R_{\lambda_{Z_0}} = R_{Z_i} = -k_d Z_i + k_t P_i Q_i$$

$$R_{\lambda_{Z_1}} = -k_d \lambda_{Z,1} + k_t (\lambda_{P,1} Q_i + \lambda_{Q,1} P_i)$$

$$R_{\lambda_{Z_2}} = -k_d \lambda_{Z,2} + k_t (\lambda_{P,2} Q_i + 2\lambda_{P,1} \lambda_{Q,1} + \lambda_{Q,2} P_i)$$

$$R_{\lambda_{M',0}} = R_{M_i} = \frac{k_t}{2} P_i^2$$

$$R_{\lambda_{M',1}} = k_t P_i \lambda_{P,1}$$

$$R_{\lambda_{M',2}} = k_t (P_i \lambda_{P,2} + \lambda_{P,1}^2)$$

Benbachir e Benjelloun (2001)

Modelo Matemático

Balanco de Massa

Monômero:

$$\frac{d(V_n v)}{v dt} = -k_{d_2} V_n + k_{j_m} M A_n + k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} A_m \quad (n \geq 2)$$

Iniciador e Radicais Primários:

$$\frac{d(Iv)}{vdt} = -2k_{d_1}I$$

$$\frac{d(R_1v)}{vdt} = 2f_1k_{d_1}I - k_{i_1}R_1M + k_{d_2}f_1(A + 2U + V)$$

$$\frac{d(R_2v)}{vdt} = 2f_2k_{d_1}I - k_{i_2}R_2M$$

Moléculas em crescimento:

$$\begin{aligned} \frac{d(P_1v)}{vdt} = & k_{i_1}R_1M - k_pMP_1 + k_{fm}M(P - P_1 + A + 2B \\ & + 2B_1) - k_tP_1(P + A + 2B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(P_nv)}{vdt} = & k_pM(P_{n-1} - P_n) + k_{d_2}V_n + k_{fm}M(2B_n - P_n) \\ & - k_tP_n(P + A + 2B) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m}B_m \end{aligned}$$

$$(n \geq 2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(A_1v)}{vdt} = & k_{i_2}R_2M - k_pMA_1 - k_{d_2}A_1 - k_{fm}MA_1 \\ & - k_tA_1(P + A + 2B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(A_nv)}{vdt} = & -k_{d_2}A_n + 2k_{d_2}U_n + k_pM(A_{n-1} - A_n) - k_{fm}MA_n \\ & - k_tA_n(P + A + 2B) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} A_{n-m}B_m \end{aligned}$$

$$(n \geq 2)$$

$$\frac{d(B_1 v)}{v dt} = k_{d_2} A_1 - 2k_p M B_1 - 2k_{fm} M B_1 - 2k_t B_1 (P + A + 2B)$$

$$\frac{d(B_n v)}{v dt} = k_{d_2} A_n + 2k_p M (B_{n-1} - B_n) - 2k_{fm} M B_n - 2k_t B_n (P + A + 2B) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} B_{n-m} B_m$$

$$(n \geq 2)$$

Polímeros reiniciadores

$$\frac{d(U_n v)}{v dt} = -2k_{d_2} U_n + \frac{k_t}{2} \sum_{m=1}^{n-1} A_{n-m} A_m \quad (n \geq 2)$$

$$\frac{d(V_n v)}{v dt} = -k_{d_2} V_n + k_{fm} M A_n + k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} A_m$$

Polímero morto

$$\frac{d(M_n v)}{v dt} = k_{fm} M P_n + \frac{k_t}{2} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} P_m \quad (n \geq 2)$$

Método dos Momentos

Espécies Macromolecular P_n^*

$$\frac{d(\lambda_{p,0}v)}{vdt} = \frac{d(Pv)}{vdt} = k_{i_1}R_1M + k_{d_2}V + k_{fm}M(A + 4B) \\ - k_rP(P + A)$$

$$\frac{d(\lambda_{p,1}v)}{vdt} = k_{i_1}R_1M + k_{d_2}\lambda_{v,1} + k_pMP + k_{fm}M(P - \lambda_{p,1} + A \\ + 2B + 2\lambda_{B,1}) + k_i[2P\lambda_{B,1} - (P + A)\lambda_{p,1}]$$

$$\frac{d(\lambda_{p,2}v)}{vdt} = k_{i_1}R_1M + k_{d_2}\lambda_{v,2} + k_pM(P + 2\lambda_{p,1}) \\ + k_{fm}M(P - \lambda_{p,2} + A + 2B + 2\lambda_{B,2}) \\ + k_i[4\lambda_{B,1}\lambda_{p,1} + 2P\lambda_{B,2} - (P + A)\lambda_{p,2}]$$

*Espécies macromolecular A_n^**

$$\frac{d(\lambda_{A,0}v)}{vdt} = \frac{d(Av)}{vdt} \\ = k_{i_2}R_2M + k_{d_2}(2U - A) - k_{fm}MA - k_rA(P + A)$$

$$\frac{d(\lambda_{A,1}v)}{vdt} = k_{i_2}R_2M + k_{d_2}(2\lambda_{U,1} - \lambda_{A,1}) \\ + k_pMA - k_{fm}M\lambda_{A,1} \\ + k_i[2A\lambda_{B,1} - (P + A)\lambda_{A,1}]$$

$$\frac{d(\lambda_{A,2}v)}{vdt} = k_{i_2}R_2M + k_{d_2}(2\lambda_{U,2} - \lambda_{A,2}) + k_pM(A + 2\lambda_{A,1}) \\ - k_{fm}M\lambda_{A,2} + k_i[4\lambda_{B,1}\lambda_{A,1} + 2A\lambda_{B,2} \\ - (P + A)\lambda_{A,2}]$$

*Espécies Macromolecular B_n^**

$$\frac{d(\lambda_{B,0}v)}{vdt} = \frac{d(Bv)}{vdt} = k_{d_1}A - 2k_iB(P+A) - 2k_{fm}MB - 2k_tB^2$$

$$\frac{d(\lambda_{B,1}v)}{vdt} = k_{d_2}\lambda_{A,1} + 2k_pMB - 2k_{fm}M\lambda_{B,1} - 2k_t(P+A)\lambda_{B,1}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{B,2}v)}{vdt} &= k_{d_2}\lambda_{A,2} + 2k_pM(B + 2\lambda_{B,1}) - 2k_{fm}M\lambda_{B,2} \\ &\quad + k_t[4\lambda_{B,1}^2 - 2(P+A)\lambda_{B,2}] \end{aligned}$$

Espécies poliméricas U_m

$$\frac{d(\lambda_{U,0}v)}{vdt} = \frac{d(Uv)}{vdt} = -2k_{d_2}U + \frac{k_t}{2}A^2$$

$$\frac{d(\lambda_{U,1}v)}{vdt} = -2k_{d_2}\lambda_{U,1} + k_t\lambda_{A,1}A$$

$$\frac{d(\lambda_{U,2}v)}{vdt} = -2k_{d_2}\lambda_{U,2} + k_t(\lambda_{A,2}A + \lambda_{A,1}^2)$$

Espécies Poliméricas V_n

$$\frac{d(\lambda_{V,0}v)}{vdt} = \frac{d(Vv)}{vdt} = -2k_{d_2}V + k_{fm}MA + k_tPA$$

$$\frac{d(\lambda_{V,1}v)}{vdt} = -k_{d_1}\lambda_{V,1} + k_{fm}M\lambda_{A,1} + k_t(\lambda_{P,1}A + \lambda_{A,1}P)$$

$$\frac{d(\lambda_{V,2}v)}{vdt} = -k_{d_1}\lambda_{V,2} + k_{fm}M\lambda_{A,2}$$

$$+ k_t(\lambda_{P,2}A + 2\lambda_{P,1}\lambda_{A,1} + \lambda_{A,2}P)$$

Polímero Morto M_n

$$\frac{d(\mu_0 v)}{v dt} = k_{fm} M (P - P_1) + \frac{k_t}{2} P^2$$

$$\frac{d(\mu_1 v)}{v dt} = k_{fm} M (\lambda_{P,1} - P_1) + k_t P \lambda_{P,1}$$

$$\frac{d(\mu_2 v)}{v dt} = k_{fm} M (\lambda_{P,2} - P_1) + k_t (P \lambda_{P,2} + \lambda_{P,1}^2)$$

Dhib e Al-Nidawy (2002)

Modelo Matemático

Balanzo de Massa

Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^{in} - k_p [M] \lambda_{to} V - F_M^{out}$$

Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^{in} - 2fk_{d1}[I]V - F_M^{out}$$

Método dos Momentos

Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo (λ_0 e $\tilde{\lambda}_0$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} &= 2f_1 k_{d1} [I] + f_2 k_{d2} (\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0) + 2k_{ia} [M]^3 + k_{fM} [M] \tilde{\lambda}_0 + k_{\beta} \tilde{\lambda}_0 \\ &- k_{tc} \lambda_0 \lambda_{to} - k_b \tilde{\lambda}_0 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_0)}{dt} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_0 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{\beta}\tilde{\lambda}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_0 - k_b\tilde{\lambda}_0$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_1 e $\tilde{\lambda}_1$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) + 2k_{ia}[M]^3 - k_{tc}\lambda_{to}\lambda_1 + k_{fM}[M](\lambda_{to} - \lambda_1) \\ &+ k_{\beta}(\lambda_{to} - \lambda_1) + k_b(\lambda_{to} - \lambda_1) + k_p[M]\lambda_0 + k_{fp}(\lambda_0\mu_2 - \lambda_1\mu_1) + k_{fp}(\lambda_0\tilde{\mu}_2 - \lambda_1\tilde{\mu}_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_1)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_1 - k_{\beta}\tilde{\lambda}_1 + k_p[M]\tilde{\lambda}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_1 - k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_1 - \\ &- k_b\tilde{\lambda}_1 + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\mu_2 - \tilde{\lambda}_1\mu_1) + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\mu}_1) \end{aligned}$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo (λ_2 e $\tilde{\lambda}_2$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) + 2k_{ia}[M]^3 - k_{\beta}\lambda_2 + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) \\ &- k_t\lambda_{to}\lambda_2 - k_{fM}[M]\lambda_2 - k_b\lambda_2 + k_{fp}(\lambda_0\mu_3 - \lambda_2\mu_1) + k_{fp}(\lambda_0\tilde{\mu}_3 - \lambda_2\tilde{\mu}_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_2)}{dt} &= 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_2 - k_Z\tilde{\lambda}_2[Z] + k_p[M](2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_t\lambda_{to}\tilde{\lambda}_2 + \\ &- k_{fM}[M]\tilde{\lambda}_2 - k_{fS}[S]\tilde{\lambda}_2 + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\mu_3 - \tilde{\lambda}_2\mu_1) + k_{fp}(\tilde{\lambda}_0\tilde{\mu}_3 - \tilde{\lambda}_2\tilde{\mu}_1) \end{aligned}$$

Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto (μ_0)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0^2 + k_{fM}\lambda_0[M] + k_{fS}\lambda_0[S] + k_{fZ}\lambda_0[Z] - \frac{q\mu_0}{V}$$

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_1)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = k_{ic} \lambda_0 \lambda_1 + k_{fM} \lambda_1 [M] + k_{fS} \lambda_1 [S] + k_{fZ} \lambda_1 [Z] + k_{fP} (\lambda_1 \mu_1 - \lambda_0 \mu_2) - \frac{q\mu_1}{V}$$

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto (μ_2)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = k_{ic} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fM} \lambda_2 [M] + k_{fS} \lambda_2 [S] + k_{fZ} \lambda_2 [Z] + k_{fP} (\lambda_2 \mu_1 - \lambda_0 \mu_3) - \frac{q\mu_2}{V}$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -k_{d2} \tilde{\mu}_0 + k_{ic} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 + k_{fM} \tilde{\lambda}_0 [M] + k_{fS} \tilde{\lambda}_0 [S] + k_{fZ} \tilde{\lambda}_0 [Z] - \frac{q\tilde{\mu}_0}{V}$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = & -k_{d2} \tilde{\mu}_1 + k_{ic} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_1 \tilde{\lambda}_0) + k_{fM} \tilde{\lambda}_1 [M] + k_{fS} \tilde{\lambda}_1 [S] + k_{fZ} \tilde{\lambda}_1 [Z] \\ & + k_{fP} ((\lambda_1 + \tilde{\lambda}_1) \mu_1 - \lambda_{io} \tilde{\mu}_2) - \frac{q\tilde{\mu}_1}{V} \end{aligned}$$

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = & -k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{tc}(\lambda_0\tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1\tilde{\lambda}_1 + \lambda_0\tilde{\lambda}_2) + k_{fM}\tilde{\lambda}_2[M] + k_{fS}\tilde{\lambda}_2[S] \\ & + k_{fZ}\tilde{\lambda}_2[Z] + k_{fp}((\lambda_2 + \tilde{\lambda}_2)\tilde{\mu}_1 - \lambda_{io}\tilde{\mu}_3) - \frac{q\tilde{\mu}_2}{V} \end{aligned}$$

Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_0$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_0 + \frac{1}{2}k_{tc}\tilde{\lambda}_0^2$$

Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_1$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_1 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1$$

Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ($\tilde{\mu}_2$)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -2k_{d2}\tilde{\mu}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_1^2$$

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\bar{M}_N = MW \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{MW \{ \mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1 \}}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0}$$

$$\bar{M}_w = MW \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{MW \{ \mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\mu}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2 \}}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1}$$

Asteasuain et al. (2004)

Modelo Matemático

O modelo de equações completo deste estudo é apresentado abaixo.

Balço de Massa

Iniciadores

$$\frac{1}{V} \frac{d(IV)}{dt} = -(k_{d_A} + k_{d_B})I$$

Radicais de Iniciação

$$\frac{1}{V} \frac{d(R^A V)}{dt} = f k_{d_B} I - k_{d_A} R^A - k_i R^A M$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(R^B V)}{dt} = f k_{d_A} I - k_{d_B} R^B - k_i R^B M$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(R^{\cdot} V)}{dt} = & f[(k_{d_A} + k_{d_B})I + k_{d_A} R^A + k_{d_B} R^B \\ & + k_{d_A}(Y_0^A + M_0^A + M_0^{AB} + 2M_0^{AA}) \\ & + k_{d_B}(Y_0^B + M_0^B + M_0^{AB} + 2M_0^{BB})] \\ & - k_i R^{\cdot} M \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(R^{\cdot\cdot} V)}{dt} = f(k_{d_A} R^A + k_{d_B} R^B) - 2k_i R^{\cdot\cdot} M$$

Monômero

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(MV)}{dt} = & -3k_{dm}M^3 - k_j(R' + R'^A + R'^B + 2R''^{\cdot})M \\ & -k_{fm}M(Y_0' + Y_0'^A + Y_0'^B + 2Y_0''^{\cdot}) \\ & -k_pM(Y_0' + Y_0'^A + Y_0'^B + 2Y_0''^{\cdot}) \end{aligned}$$

Método dos Momentos

Este modelo foi desenvolvido para sistemas em batelada e ele permite a predição correta do peso molecular médio.

Macrorradicais

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(R_n' V)}{dt} = & 2k_{dm}M^3 \delta_{n,1} + k_i R' M \delta_{n,1} + k_{da} P_n^{A\cdot} \\ & + k_{db} P_n^{B\cdot} + k_p M R_{n-1}' (1 - \delta_{n,1}) \\ & - k_p M R_n' + k_{fm} M (Y_0' + Y_0'^A + Y_0'^B + 2Y_0''^{\cdot}) \delta_{n,1} \\ & + k_{fm} M (2R_n''^{\cdot} - R_n') - k_t R_n' (Y_0' + Y_0'^A + Y_0'^B \\ & + 2Y_0''^{\cdot}) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}' R_m''^{\cdot} (1 - \delta_{n,1}) \\ & n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(R_n'^A V)}{dt} = & k_i R'^A M \delta_{n,1} - k_{da} R_n'^A + (k_{db} P_n^{AB\cdot} + 2k_{da} P_n^{AA\cdot}) \\ & (1 - \delta_{n,1}) + k_p M R_{n-1}'^A (1 - \delta_{n,1}) - k_p M R_n'^A \\ & - k_{fm} M R_n'^A - k_t R_n'^A (Y_0' + Y_0'^A + Y_0'^B + 2Y_0''^{\cdot}) \\ & + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}'^A R_m''^{\cdot} (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(R_n^B V)}{dt} &= k_i R^{B*} M \delta_{n,1} - k_{db} R_n^B + (k_{da} P_n^{AB} + 2k_{db} P_n^{BB}) \\ &\quad (1 - \delta_{n,1}) + k_p M R_{n-1}^B (1 - \delta_{n,1}) - k_p M R_n^B \\ &\quad - k_{tm} M R_n^B - k_i R_n^B (Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0^C) \\ &\quad + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^B R_m^B (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(R_n^- V)}{dt} &= 2k_i R^- M \delta_{n,1} + k_{da} R_n^A + k_{db} R_n^B \\ &\quad + 2k_p M R_{n-1}^- (1 - \delta_{n,1}) - 2k_p M R_n^- - 2k_{tm} M R_n^- \\ &\quad - 2k_i R_n^- (Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0^C) \\ &\quad + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^- R_m^- (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

Polímeros Temporários

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(P_n^A V)}{dt} &= -k_{da} P_n^A + k_{tm} M R_n^A \\ &\quad + k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^A R_m^A (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(P_n^B V)}{dt} &= -k_{db} P_n^B + k_{tm} M R_n^B \\ &\quad + k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^B R_m^B (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(P_n^{AB} V)}{dt} &= \left(- (k_{da} + k_{db}) P_n^{AB} + k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^A R_m^B \right) \\ &\quad (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(P_n^{AA} V)}{dt} = \left(-2k_{dA} P_n^{AA} + \frac{1}{2} k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^A R_m^A \right) (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(P_n^{BB} V)}{dt} = \left(-2k_{dB} P_n^{BB} + \frac{1}{2} k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m}^B R_m^B \right) (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty$$

Polímero Permanente

$$\frac{1}{V} \frac{d(P_n V)}{dt} = k_{tm} M R_n + \frac{1}{2} k_t \sum_{m=1}^{n-1} R_{n-m} R_m (1 - \delta_{n,1}) \quad n = 1, \dots, \infty$$

Momentos para um caso geral

$$Y_n^\gamma = \sum_{m=1}^{\infty} m^\gamma R_m^\gamma$$

$$M_n^\lambda = \sum_{m=1}^{\infty} m^\lambda P_m^\lambda$$

Taxa de reação

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{\epsilon}{M_{r=0} + \epsilon M} \frac{dM}{dt}$$

Eficiência do modelo

$$f = 0.6807 - 18.2I_0$$

Cálculo do MWD

Balanços pgf (probability generating function)

$$\varphi_a^\gamma(z) = \sum_{n=1}^{\infty} z^n \frac{n^{\alpha} R_n^\gamma}{Y_a^\gamma} \quad \gamma = \cdot, \cdot A, \cdot B, \cdot$$

$$\phi_a^\lambda(z) = \sum_{n=1}^{\infty} z^n \frac{n^{\alpha} P_n^\lambda}{M_a^\lambda} \quad \lambda = A, B, AB, AA, BB,$$

$$\bar{\phi}_a(z) = \frac{\sum_{\gamma} Y_a^\gamma \varphi_a^\gamma(z) + \sum_{\lambda} M_a^\lambda \phi_a^\lambda(z)}{\sum_{\gamma} Y_a^\gamma + \sum_{\lambda} M_a^\lambda}$$

Pgf dos Macrorradicais

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d((Y_a \varphi_a^\cdot(z))V)}{dt} &= 2k_{dm} M^3 z + k_r R M z + k_{dA} (M_a^\lambda \phi_a^\lambda(z)) \\ &+ k_{dB} (M_a^B \phi_a^B(z)) \\ &+ k_p M z \sum_{j=0}^{\alpha} \binom{\alpha}{j} (Y_j \varphi_j^\cdot(z)) - k_p M (Y_a \varphi_a^\cdot(z)) + k_{tm} M \\ &(Y_0^\cdot + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0^\cdot) z + k_{tm} M \\ &(2(Y_a \varphi_a^\cdot(z)) - (Y_a \varphi_a^\cdot(z))) \\ &- k_t (Y_a \varphi_a^\cdot(z)) (Y_0^\cdot + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0^\cdot) \\ &+ 2k_t \sum_{j=0}^{\alpha} \binom{\alpha}{j} (Y_{a-j} \varphi_{a-j}^\cdot(z)) (Y_j \varphi_j^\cdot(z)) \end{aligned}$$

$\alpha = 0, 1, 2$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d((Y_a^A \phi_a^A(z))V)}{dt} &= k_i R^A Mz - k_{d_A} (Y_a^A \phi_a^A(z)) \\
&+ k_{d_B} (M_a^{AB} \phi_a^{AB}(z)) + 2k_{d_A} \\
&(M_a^{AA} \phi_a^{AA}(z)) \\
&+ k_p Mz \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_j^A \phi_j^A(z)) - k_p M (Y_a^A \phi_a^A(z)) \\
&- k_{im} M (Y_a^A \phi_a^A(z)) - k_t (Y_a^A \phi_a^A(z)) \\
&(Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0^C) \\
&+ 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^A \phi_{a-j}^A(z)) (Y_j^C \phi_j^C(z)) \\
a &= 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d((Y_a^B \phi_a^B(z))V)}{dt} &= k_i R^B Mz - k_{d_B} (Y_a^B \phi_a^B(z)) \\
&+ k_{d_A} (M_a^{AB} \phi_a^{AB}(z)) \\
&+ 2k_{d_B} (M_a^{BB} \phi_a^{BB}(z)) \\
&+ k_p Mz \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_j^B \phi_j^B(z)) - k_p M (Y_a^B \phi_a^B(z)) \\
&- k_{im} M (Y_a^B \phi_a^B(z)) - k_t (Y_a^B \phi_a^B(z)) \\
&(Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0^C) \\
&+ 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^B \phi_{a-j}^B(z)) (Y_j^C \phi_j^C(z)) \\
a &= 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d((Y_a^- \varphi_a^-(z))V)}{dt} &= 2k_t R^* M z + k_{d_A} (Y_a^A \varphi_a^A(z)) \\
&+ k_{d_B} (Y_a^B \varphi_a^B(z)) \\
&+ 2k_p M z \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_j^- \varphi_j^-(z)) - 2k_p M (Y_a^- \varphi_a^-(z)) \\
&- 2k_{tm} M (Y_a^- \varphi_a^-(z)) - 2k_t (Y_a^- \varphi_a^-(z)) \\
&(Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0) \\
&+ 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^- \varphi_{a-j}^-(z)) (Y_j^- \varphi_j^-(z)) \\
&\alpha = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

Pgf dos Polímeros Temporários

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d((M_a^A \phi_a^A(z))V)}{dt} &= -k_{d_A} (M_a^A \phi_a^A(z)) + k_{tm} M (Y_a^A \varphi_a^A(z)) \\
&+ k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^- \varphi_{a-j}^-(z)) (Y_j^A \varphi_j^A(z)) \\
&\alpha = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d((M_a^B \phi_a^B(z))V)}{dt} &= -k_{d_B} (M_a^B \phi_a^B(z)) \\
&+ k_{tm} M (Y_a^B \varphi_a^B(z)) \\
&+ k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^- \varphi_{a-j}^-(z)) (Y_j^B \varphi_j^B(z)) \quad \alpha = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d((M_a^{AB} \phi_a^{AB}(z))V)}{dt} &= -(k_{d_A} + k_{d_B}) (M_a^{AB} \phi_a^{AB}(z)) \\
&+ k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^- \varphi_{a-j}^-(z)) \\
&(Y_j^B \varphi_j^B(z)) \quad \alpha = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d((M_a^{AA} \phi_a^{AA}(z))V)}{dt} &= -2k_{dA}(M_a^{AA} \phi_a^{AA}(z)) \\ &+ \frac{1}{2} k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^A \phi_{a-j}^A(z)) \\ &(Y_j^A \phi_j^A(z)) \quad a = 0, 1, 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d((M_a^{BB} \phi_a^{BB}(z))V)}{dt} &= -2k_{dB}(M_a^{BB} \phi_a^{BB}(z)) \\ &+ \frac{1}{2} k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j}^B \phi_{a-j}^B(z)) (Y_j^B \phi_j^B(z)) \\ &a = 0, 1, 2 \end{aligned}$$

Pgf de Polímero Permanente

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d((M_a \phi_a(z))V)}{dt} &= k_{tm} M (Y_a \phi_a(z)) \\ &+ \frac{1}{2} k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} (Y_{a-j} \phi_{a-j}(z)) (Y_j \phi_j(z)) \quad a = 0, 1, 2 \end{aligned}$$

Momentos dos Macrorradicais

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(Y_a V)}{dt} &= 2k_{dm} M^3 + k_i R M + k_{dA} M_a^A + k_{dB} M_a^B \\ &+ k_p M \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_j - k_p M Y_a + k_{tm} M \\ &(Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0) + k_{tm} M (2Y_a - Y_a) \\ &- k_t Y_a (Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0) \\ &+ 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j} Y_j \quad a = 0, 1, 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d(Y_a^A V)}{dt} &= k_1 R^A M - k_{d_A} Y_a^A + k_{d_B} M_a^{AB} + 2k_{d_A} M_a^{AA} \\
&\quad + k_p M \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_j^A - k_p M Y_a^A - k_{im} M Y_a^A \\
&\quad - k_t Y_a^A (Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0) \\
&\quad + 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j}^A Y_j \quad a = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d(Y_a^B V)}{dt} &= k_1 R^B M - k_{d_A} Y_a^B + k_{d_A} M_a^{AB} + 2k_{d_B} M_a^{BB} \\
&\quad + k_p M \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_j^B - k_p M Y_a^B - k_{im} M Y_a^B \\
&\quad - k_t Y_a^B (Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0) \\
&\quad + 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j}^B Y_j \quad a = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d(Y_a^- V)}{dt} &= 2k_1 R^- M + k_{d_A} Y_a^- + k_{d_B} Y_a^- \\
&\quad + 2k_p M \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_j^- - 2k_p M Y_a^- - 2k_{im} M Y_a^- - 2k_t Y_a^- \\
&\quad (Y_0 + Y_0^A + Y_0^B + 2Y_0) \\
&\quad + 2k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j}^- Y_j^- \quad a = 0, 1, 2
\end{aligned}$$

Momentos de Polímeros Temporários

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_a^A V)}{dt} = -k_{d_A} M_a^A + k_{tm} M Y_a^A + k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j} Y_j^A \quad a = 0, 1, 2$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_a^B V)}{dt} = -k_{d_B} M_a^B + k_{tm} M Y_a^B + k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j} Y_j^B \quad a = 0, 1, 2$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_a^{AB} V)}{dt} = -(k_{d_A} + k_{d_B}) M_a^{AB} + k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j}^A Y_j^B \quad a = 0, 1, 2$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_a^{AA} V)}{dt} = -2k_{d_A} M_a^{AA} + \frac{1}{2} k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j}^A Y_j^A \quad a = 0, 1, 2$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_a^{BB} V)}{dt} = -2k_{d_B} M_a^{BB} + \frac{1}{2} k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j}^B Y_j^B \quad a = 0, 1, 2$$

Momento do Polímero Permanente

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_a V)}{dt} = k_{tm} M Y_a + \frac{1}{2} k_t \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} Y_{a-j} Y_j \quad a = 0, 1, 2$$

Mn e Mw

$$M_n = M_{mon} \frac{\sum Y_1^* + \sum M_1^*}{\sum Y_0^* + \sum M_0^*}$$

$$M_w = M_{mon} \frac{\sum Y_2^* + \sum M_2^*}{\sum Y_1^* + \sum M_1^*}$$

$$\gamma = \cdot, \cdot A, \cdot B, \cdot$$

$$\lambda = A, B, AB, AA, BB.$$

