



COPPE/UFRJ

ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DO
POLIBUTADIENO ALTO-CIS PRODUZIDO POR SISTEMAS CATALÍTICOS À
BASE DE NEODÍMIO

Luis Carlos Ferreira Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele Souza

Neusa Maria Tocchetto Pires

Rio de Janeiro
Dezembro de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DO
POLIBUTADIENO ALTO-CIS PRODUZIDO POR SISTEMAS CATALÍTICOS À
BASE DE NEODÍMIO

Luis Carlos Ferreira Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, DSc.

Prof. Márcio Nele de Souza, DSc.

Dr(a). Neusa Maria Tocchetto Pires, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, DSc.

Prof(a). Griselda Barrera Galand, Ph.D.

Prof. Marcos Lopes Dias, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2009

Ferreira Jr., Luis Carlos

Estudo Experimental e Simulação de Propriedades Finais do Polibutadieno Alto-Cis Produzido por Sistemas Catalíticos à Base de Neodímio/ Luis Carlos Ferreira Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XXII, 169 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 158-169.

1. Modelagem e Simulação. 2. Polibutadieno. 3. Processos Químicos. I Pinto, José Carlos C. da Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DO
POLIBUTADIENO ALTO-CIS PRODUZIDO POR SISTEMAS CATALÍTICOS À
BASE DE NEODÍMIO

Luis Carlos Ferreira Junior

Dezembro/2009

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Neusa Maria Tocchetto Pires

Programa: Engenharia Química

Essa tese teve como principal objetivo descrever e estudar a polimerização de 1,3-butadieno com catalisadores a base de neodímio. Foi dada ênfase ao entendimento das etapas cinéticas de polimerização, mostrando em particular a existência e importância da etapa de reincorporação de macromônmeros na formação de ramos longos. A dinâmica do processo foi descrita com ajuda de um modelo cinético, resolvido com o auxílio de técnicas numéricas baseadas na colocação ortogonal adaptativa e no método dos momentos. Além disso, foi empregada a técnica de caracterização de TRI-SEC (GPC com três detectores) capaz de quantificar a quantidade de ramos e RPA (rubber process analysis) para estudo da reologia do polímero. Essas técnicas foram importantes para caracterizar a existência de ramos longos e sua relação com o comportamento viscoelástico do polímero. Por fim, também foi realizada uma análise detalhada das curvas de distribuição de massa molar, por meio de técnicas de cálculo das distribuições acumuladas e desenvolvimento de um novo método de deconvolução baseado na estrutura particular dos catalisadores utilizados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EXPERIMENTAL STUDY AND SIMULATION OF FINAL PROPERTIES OF HI-CIS POLYBUTADIENE PRODUCED WITH NEODYMIUM BASED CATALYST SYSTEMS

Luis Carlos Ferreira Junior

Dezembro/2009

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Neusa Maria Tocchetto Pires

Department: Chemical Engineering

This work presents an experimental study and mathematical simulation of 1,3-butadiene polymerization with neodymium based catalyst. It was emphasized the kinetic of polymerization, showing that macromonomer reincorporation is an important step to long chain branches formation. The dynamic of the polymerization (monomer conversion and the polymer molar masses) was simulated with numerical models based on orthogonal collocation and moment method. The properties of cis-1,4 polybutadiene were evaluated with TRI-SEC (GPC with three detectors) equipment to obtain the molar masses and long chain branches distributions. In addition, it was used RPA (Rubber Process Analyser) to study rheology of the polymers. These techniques were important to determine the relationship between the long chain branches and viscoelastic properties of the polybutadiene. Finally, a detailed analysis of the molar mass distribution was made, using the Flory most probable accumulation curves and a new method of deconvoluion based on the particular catalyst structure was developed.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - APRESENTAÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – POLIMERIZAÇÃO POR COORDENAÇÃO DE DIENOS CONJUGADOS COM CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS	
2.1 OBJETIVO	3
2.2 INTRODUÇÃO	3
2.2.1 Borrachas à base de 1,3-butadieno (cis-1,4-polibutadieno)	4
2.2.2 Polimerização estéreo-específica utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta	9
2.2.3 Principais Grupos de Catalisadores	11
2.2.4 Alguns fatores que influenciam a atividade catalítica e microestrutura do polídieno	14
2.2.4.1 Tipo de lantanídeo	12
2.2.4.2 Natureza dos ligantes	14
2.2.4.3 Estrutura do organoalumínio usado como cocatalisador	15
2.2.5 Alguns fatores que influenciam massas molares dos polidienos	18
2.2.6 Mecanismos de polimerização – estereoseletividade e mecanismos cinéticos	24
2.2.7 Mecanismos de estéreo-regularidade para controle da microestrutura	24
2.2.8 Mecanismos cinéticos de polimerização	27
2.3 COMENTÁRIOS FINAIS	38

CAPÍTULO 3 - COMPORTAMENTO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO DE 1,3 BUTADIENO COM CATALISADORES À BASE DE CARBOXILATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	
3.1 OBJETIVO	39
3.2 MODELOS CINÉTICOS PARA POLIMERIZAÇÃO EM BATELADA	39
3.3 MODELAGEM DAS REAÇÕES EM FASE GASOSA E DE REATORES CSTR	45
3.4 COMENTÁRIOS FINAIS	47
CAPÍTULO 4 - MODELAGEM DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE DIENOS COM FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS	
4.1 OBJETIVO	48
4.2 HIPÓTESES EMPREGADAS NA MODELAGEM	48
4.3 DESENVOLVIMENTOS DA FORMA DO MODELO QUE UTILIZA A TÉCNICA DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL	49
4.3.1 Balanço de massa	51
4.3.2 Simplificações do modelo cinético	53
4.3.3 Técnica de colocação ortogonal adaptativa	55
4.3.4 Algoritmo da colocação ortogonal adaptativa	57
4.4 DESENVOLVIMENTO DA FORMA DO MODELO QUE UTILIZA A TÉCNICA DOS MOMENTOS	59
4.5 SIMULAÇÕES GERADAS PARA VALIDAR O MODELO	61
4.6 NOMENCLATURA	65
4.6 COMENTÁRIOS FINAIS	66

CAPÍTULO 5 - AVALIAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA PLANTA INDUSTRIAL DA PETROFLEX – DECONVOLUÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSAS MOLARES E MODELOS EMPÍRICOS

5.1 OBJETIVO	67
5.2 DECONVOLUÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSAS MOLARES	67
5.3 EFEITOS PRINCIPAIS DAS CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E MODELOS EMPÍRICOS	88
5.4 - COMENTÁRIOS FINAIS	99

CAPÍTULO 6 – AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DO 1,3 - BUTADIENO COM CATALISADOR A BASE DE NEODÍMIO ATIVADO COM HIDRETO DE DIISOBUTILALUMÍNIO (DIBAL-H) E CLORETO DE DIETILALUMÍNIO (DEAC)

6.1 OBJETIVO	101
6.2 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	101
6.3 MATERIAIS	103
6.4 PARTE EXPERIMENTAL	104
6.4.1 LIMPEZA, SECAGEM E INERTIZAÇÃO DE VIDRARIA	104
6.4.2 TRATAMENTO DO SOLVENTE	104
6.4.3 TRATAMENTO DO MONÔMERO	104
6.3.4 SÍNTESE DO CATALISADOR	104
6.3.4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE HIDRETO DE DIISOBUTILALUMÍNIO (DIBAL-H) E CLORETO DE DIETILALUMÍNIO (DEAC)	104
6.4.4.2 PREPARO DO CATALISADOR	105
6.4.5 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	105
6.4.6 TÉRMINO E ESTABILIZAÇÃO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	106
6.4.7 COAGULAÇÃO E SECAGEM	106
6.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	106
6.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106

6.7 DECONVOLUÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSA MOLAR	111
6.8 SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE CONVERSÃO PARA POLIMERIZAÇÃO DE 1,3-BUTADIENO	112
6.9 COMENTÁRIOS FINAIS	115
7. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE POLIBUTADIENO E DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE RAMIFICAÇÕES LONGAS	
7.1 OBJETIVO	116
7.2 INTRODUÇÃO	116
7.3 REOLOGIA DO CIS-1,4 POLIBUTADIENO E A PRESENÇA DE RAMOS LONGOS	120
7.3.1 EXPERIMENTAL	121
7.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
7.4 COMENTÁRIOS FINAIS	132
8. NOVO MÉTODO PARA DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR	
8.1 OBJETIVO	133
8.2 INTRODUÇÃO	133
8.3 NOVO MÉTODO PARA O CALCULO DAS CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR	137
8.4 COMENTÁRIOS FINAIS	150
9. CONCLUSÕES	151
10. SUGESTÕES PARA MELHORA DO TRABALHO	153
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

CÁPITULO 1 – APRESENTAÇÃO

Atualmente, os fabricantes de borrachas programam o desenvolvimento e investimentos em novos elastômeros e compostos para vulcanização, em virtude de novas oportunidades, que aparecem no mercado externo. Com isso, aceleram a produtividade e conseguem planejar suas produções de acordo com a capacidade instalada, tornando mais rentáveis seus negócios.

O incentivo na pesquisa e desenvolvimento em novos materiais elastoméricos, tem garantido o aparecimento de novos produtos comerciais com características que atendem o mercado consumidor e ao mesmo tempo levam a melhorias e modernização na tecnologia de processo de fabricação de borrachas, como é o caso do cis-1,4 polibutadieno.

A produção de polibutadieno com altos teores de unidades cis-1,4, tem sido alvo de pesquisas ao longo das últimas décadas, para produção de elastômeros com aplicações na área de pneumáticos, que garantem um grande mercado rentável. Os complexos catalíticos mais estudos foram desenvolvidos a base de cobalto, níquel, titânio e neodímio. Esses complexos produzem desde polibutadienos ramificados (cobalto) a polímeros essencialmente lineares (neodímio). Os catalisadores à base de neodímio são os mais utilizados para o desenvolvimento dessas borrachas, por apresentar maior atividade catalítica e as borrachas produzidas, por esse complexo, possuem maiores teores de unidades cis-1,4, que garantem a esse catalisador uma imensa vantagem em relação aos outros sistemas catalíticos.

Esses catalisadores são bastante utilizados por grandes indústrias e também tem sido alvo de muitas pesquisas. Sendo que uma grande parcela do mercado consumidor tem observado a substituição de muitos materiais pelo cis-1,4 polibutadieno na produção de vários artefatos, demonstrando uma variedade de aplicações em diversas áreas. Ao mesmo tempo, entender os processos de fabricação constituiu um grande vazio, embora sejam baseados principalmente em receitas, que produzem com eficiência, mas sem o entendimento completo da cinética de formação dos sítios ativos e também das reações de polimerização

Dessa forma, essa tese tem como incentivo o estudo de um sistema catalítico à base de neodímio para produção de um elastômero com grande interesse comercial. Esse estudo envolve o desenvolvimento de um modelo cinético para simulação de propriedades finais dos polímeros como massas molares médias, polidispersão, viscosidade em solução, viscosidade Mooney e atividade do sistema

catalítico. Além disso, as distribuições de massas molares serão investigadas por meio de deconvoluções que usam curvas normais do tipo Flory e curvas que envolvem o aspecto químico do catalisador de neodímio (na forma de oligômero). Estudos experimentais serão obtidos para avaliar as principais variáveis de processo que influenciam as propriedades do produto final e as características do catalisador.

CAPÍTULO 2 – POLIMERIZAÇÃO POR COORDENAÇÃO DE DIENOS CONJUGADOS COM CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS

2.1 OBJETIVO

Este capítulo tem o objetivo de apresentar uma revisão sobre a influência das condições de polimerização (tipo de metal de transição que constitui o catalisador, ligante do complexo catalítico, temperatura de polimerização, condições de preparo do catalisador) sobre as propriedades finais do polibutadieno produzido com catalisadores à base de lantanídeos. É dada ênfase à descrição dos principais mecanismos cinéticos de polimerização, usados para explicar a formação de polímeros com diferentes microestruturas (1,4-cis ou trans), as arquiteturas moleculares e os teores de ramificações, decorrentes de reações de reincorporação de cadeia poliméricas insaturadas.

2.2 INTRODUÇÃO

A descoberta da polimerização de olefinas por coordenação constitui um dos maiores exemplos que demonstram como a pesquisa fundamental pode resultar em novas e promissoras tecnologias, que podem ser aplicadas em larga escala e com enorme impacto na vida moderna. O experimento decisivo que iniciou esse desenvolvimento foi realizado em Mülheim(Rhur)/Germany em outubro de 1953. A patente resultante sobre a polimerização do eteno foi publicada com o seguinte título: “Process for the synthesis of High Molecular Poly(ethylenes)s”. Logo em seguida, em 1954 foi descoberto o método de produção do polipropileno isotático, por Natta. Essas duas descobertas causaram uma revolução na indústria chamada de “catálise Ziegler-Natta” (FRIEBE, 2006; HAMIELEC, 1996).

Essas invenções mostraram ser de grande aplicação na polimerização de dienos conjugados. A Goodrich-Gulf Chemicals descobriu a polimerização por coordenação de isopreno, resultando tanto em cis-1,4-polisopreno como em trans-1,4-polisopreno. A síntese do cis-1,4-polibutadieno foi publicada em uma série de patentes, assim como a preparação do trans-1,4-polibutadieno. Depois da publicação dessas patentes uma larga utilização de catalisadores à base de cobalto e titânio foram empregadas em escala industrial para produção do cis-1,4-polibutadieno na década de 60 (FRIEBE, 2006; PORRI *et al*, 1994).

No início da década de 60 o uso de catalisadores à base de lantanídeos para polimerização de dienos conjugados tornou-se o foco dos estudos fundamentais.

A primeira patente foi submetida pela Union Carbide Corporation (UCC). Nessa patente foi utilizado um sistema catalítico binário a base de cerium. Pouco depois a Goodyear mostrou que um sistema ternário é superior ao catalisador da UCC. Esse sistema ternário é composto pelo catalisador, um alquilalumínio e um doador de elétrons (FRIEBE, 2006).

No final da década de 70 e início da década de 80, trabalhos com catalisadores à base de lantanídeos foram continuados pela Anic (antes:Enoxy, Enimont, Enichem, Polimeri) e recentemente pela Lanxess (antes:Bayer). Ambas as companhias focaram seus estudos em catalisadores a base de neodímio e cerio. Além disso, os complexos de neodímio são disponíveis a um menor preço e formam catalisadores com maior atividade dentre os metais da série dos lantanídeos. Os catalisadores à base de neodímio produzem polibutadieno com teores de unidades cis-1,4 maiores que os produzidos pelos catalisadores estabelecidos até então à base de titânio e cobalto (MARINA *et al*, 1991; PORRI *et al*, 1994). Os trabalhos de pesquisa de desenvolvimento da Enic voltaram-se para os catalisadores à base de Nd-alcoolatos, enquanto os trabalhos da Bayer, voltaram para os catalisadores à base de Nd-carboxilatos. A atividade industrial com esses catalisadores foram iniciadas no meio da década de 80.

A exploração industrial dos catalisadores a base de neodímio atraiu uma grande atenção para esses catalisadores, demonstrada no vasto crescimento no total de patentes e artigos em periódicos publicados desde a década de 80.

2.2.1 Borrachas à base de 1,3-butadieno (cis-1,4-polibutadieno)

Após a borracha de estireno e butadieno (SBR), o polibutadieno (BR) é a borracha sintética mais importante. O consumo anual de polibutadieno está em torno de 2.8 milhões de toneladas. Em termos de produção anual, o SBR e o BR estão apenas abaixo da borracha natural, cuja produção está em torno de 6,7 milhões de toneladas por ano (FRIEBE, 2006).

BR é usado em quatro grandes áreas. A maior parte da produção é aplicada na fabricação de pneus (70%). O segundo maior mercado refere-se à modificação de impacto de termoplásticos (25%); nesse caso, os dois principais produtos são o poliestireno de alto impacto (HIPS) e o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Outras aplicações incluem produtos como solas de sapato, e bolas de golfe constituindo cerca de 5% do mercado (FRIEBE, 2006).

Desde o início de sua produção industrial, na década de 60, o BR tem crescido continuamente, principalmente devido à expansão do mercado de pneus,

HIPS e ABS. O BR tem substituído borrachas como NR (borracha nitrílica) e SBR, no mercado de pneus.

BR comercial pode ser adquirido em uma faixa ampla de “grades”. Esses “grades” diferem na microestrutura, massa molar, distribuição de massa molar, nível de ramificação e funcionalização de grupos terminais (Tabela 1.1). Na produção de pneus são utilizados BR's com alta massa molar, enquanto na modificação de termoplásticos são utilizados BR's com baixa quantidade de gel e baixa viscosidade em solução.

Atualmente o BR pode ser produzido por meio de vários métodos de polimerização, iniciadores e catalisadores (PIRES, 2004).

- a) E-BR: polimerização radicalar em emulsão aquosa
- b) Li-BR: polimerização aniônica em solução
- c) Co-BR: polimerização por coordenação em solução
- d) Ti-BR: polimerização por coordenação em solução
- e) Ni-BR: polimerização por coordenação em solução
- f) Nd-BR: polimerização por coordenação em solução

A lista anterior mostra que o BR pode ser produzido por polimerização em emulsão, polimerização aniônica com alquil lítio e usando catalisadores tipo Ziegler-Natta à base de titânio, cobalto, níquel e neodímio em processos em solução. Entretanto, apenas com o uso de catalisadores tipo Ziegler-Natta é possível obter-se teores de unidades cis-1,4 maiores que 93%. A Tabela 1.1 mostra de forma resumida a concentração de catalisador, as atividades catalíticas, a microestrutura do BR, as distribuições de massa molar e as temperaturas de transição vítrea características de vários “grades” de BR.

Os diferentes teores de unidades cis-1,4 levam à produção de BR com diferentes propriedades físicas e mecânicas. O BR produzido com alto teor de unidades cis-1,4 possui baixa temperatura de transição vítrea e alta elasticidade. O produto vulcanizado possui ótimas propriedades a baixa temperatura, alta resiliência em um intervalo largo de temperatura e alta resistência à abrasão (PIRES, 2006).

Tabela 1.1 – Catalisadores tipo Ziegler-Natta para produção de BR (FRIEBE, 2006)

Sistema catalítico	[M] (mg/L)	Kg BR-g⁻¹	Cis-1,4 (%)	Trans-1,4 (%)	1,2 (%)	Tg (°C)	MMD
TiCl₄/I₂/AlⁱBu₃ (1/1.5/8)	50	4 – 10	93	3	4	103	Media
Co(OCOR)₂/H₂O/AlEt₂Cl (1/10/200)	1 – 2	40 – 160	96	2	2	106	Média
Ni(OCOR)₂/BF₃-OEt₂/AlEt₃ (1/7.5/8)	5	30 – 90	97	2	1	107	Larga
Nd(OCOR)₃/Et₃AlCl₃/AlⁱBu₂H (1/1/8)	10	7 – 15	98	1	1	109	Muito larga

M – metal de transição, BR – polibutadieno, Tg – temperatura de transição vítrea, MMD – distribuição de massa molar

A importância do controle da microestrutura do polidienos pode ser ilustrada pela forte dependência das propriedades físicas dos polímeros formados à base de 1,3-butadieno e isopreno com a microestrutura gerada durante a polimerização. A proporção dos diferentes tipos de unidades configuracionais nos polidienos pode levar à produção de polímeros amorfos ou cristalinos. Esses polímeros diferem drasticamente em suas propriedades físicas e possíveis aplicações (DOLGOPLOSK *et al*, 1994) (Tabela 2.2).

A Tabela 2.2 mostra diferentes tipos de microestruturas estéreo-químicas possíveis para o polibutadieno e o poli-isopreno. As estruturas 1 e 6 possuem conformação do tipo cis e formam elastômeros. Polímeros com a estrutura 2 e 7 formam estruturas cristalinas. As estruturas 3 – 5 e 8, no caso de polímeros com microestrutura isotática ou sindiotática, também formam materiais cristalinos, embora possam também levar a materiais amorfos com características elastoméricas pobres e temperatura de transição vítrea em torno de 0°C (DOLGOPLOSK *et al*, 1994) .

A utilização de procedimentos de homopolimerização e copolimerização *via* radical livre não levam à produção de polibutadieno e poliisopreno com microestrutura controlada. As cadeias poliméricas produzidas, nesse caso, possuem uma microestrutura constituída predominantemente por unidades trans, cujo teor diminui com o aumento da temperatura de polimerização. Além disso, esses polímeros possuem aproximadamente 18% de unidades 1,2, enquanto o polisopreno possui 10% de unidades méricas 1,2 e 3,4 (BOOR, 1978).

Com o desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, as polimerizações de dienos começaram a ser avaliadas utilizando catalisadores à base de metais alcalinos e outros componentes orgânicos (DOLGOPLOSK, 1994; JENKINS, 1992). Foi possível observar que o lítio metálico e composto orgânicos à base de lítio são capazes de formar poli-isopreno com microestrutura predominantemente cis-1,4 (80 - 90%). No caso da polimerização de 1,3-butadieno, é possível obter polímeros com 90% de estruturas cis-1,4 e trans, enquanto a quantidade de estruturas 1,2 está em torno de 10%. Os catalisadores à base de sódio e potássio, levam ao aumento dos teores de unidades 1,2 e 3,4. Nesse caso, as unidades 1,4 estão predominantemente presentes na configuração trans. Além disso, o polisopreno pode ser produzido com configuração cis-1,4, quando não há presença de aditivos que contenham oxigênio, enxofre ou nitrogênio, embora com propriedades mais pobres que da borracha natural.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas de diversos tipos de polibutadieno e poli-isopreno com microestruturas diferentes (DOLGOPLOSK *et al*, 1994)

Amostra Nº	Microestrutura da unidade elementar	Estado Físico	Temperatura de Transição (°C)	
			Vítrea	Fusão
Polibutadieno				
1	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,4-<u>cis</u></p>	Elastômero	- 100	Não possui
2	$\begin{array}{c} \quad \text{H} \\ \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2- \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,4-<u>trans</u></p>	Cristalino	-100	143
3	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,2 <u>sindiotático</u></p>	Cristalino	0 – 10	< 216
4	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,2 <u>istotático</u></p>	Cristalino	0 -10	126
5	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,2 <u>atático</u></p>	Amorfo	0 – 10	Não possui
Poli-isopreno				
6	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,4 <u>cis</u></p>	Elastômero	- 71	40
7	$\begin{array}{c} \quad \text{CH}_3 \\ \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2- \end{array}$ <p style="text-align: center;">1,4 <u>trans</u></p>	Cristalino	- 71	69
8	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">3,4</p>	Amorfo ou Cristalino	20 – 40	< 120

2.2.2 Polimerização estéreo-específica utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta

A polimerização de dienos com alta estereorregularidade tornou-se possível por meio da utilização de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, baseados em compostos organometálicos, na presença de organoalumínios. No caso da polimerização de dienos, o controle da microestrutura do polímero formado é essencialmente devida ao tipo de metal de transição que compõe o complexo organometálico

Inicialmente, os primeiros catalisadores eram baseados em haletos de vários metais de transição ativados por meio de diferentes organoalumínios (DOLGOPLOSK *et al*, 1994; MARINA *et al*, 1984; MONAKOV *et al*, 1994; PORRI *et al*, 1994; SIGAEVA *et al*, 2001, 2003). O uso desses sistemas catalíticos levou à produção de polidienos com microestruturas altamente estereorregulares, com diferentes tipos de configurações elementares. Desde então, vários estudos foram desenvolvidos e levaram à produção de poli-isopreno e polibutadieno com alto teor de unidades *cis*-1,4. No caso do poli-isopreno, as propriedades do polímero são similares às propriedades da borracha natural. No caso particular do polibutadieno, o material final possui um teor de unidades *cis*-1,4 entre 92% e 93%. Os sistemas catalíticos à base de haletos de lantanídeos levam à produção de polímeros com alto teor de produtos oligoméricos cíclicos, sugerindo a existência de várias rotas de polimerização, tal como a reincorporação de macromônômeros por meio de insaturações no final e no interior da cadeia polimérica (MAKOVTSKII *et al*, 2006).

Atualmente, polidienos com microestruturas regulares podem ser obtidos a partir de catalisadores baseados em diferentes tipos de metais de transição, tais como Ti, Co, Ni, Cr, V, Nb, W, Mo, etc, contendo diferentes tipos de ligantes, na presença de diferentes tipos de cocatalisadores (BOISSON *et al*, 2005; DOLGOPLOSK *et al*, 1994; EVANS *et al*, 2005; JANG *et al*, 2004; KROPACHEVA *et al*, 1996; NAKAYAMA *et al*, 2003; WILSON *et al*, 1995; PIRES, 2004; KOBAYASHI *et al*, 1994). Embora esses catalisadores estejam sendo estudados extensivamente, aqueles que mais se destacam estão baseados nos metais de transição Ti, Co, Ni e no lantanídeos (Nd), incluindo os sistemas industriais relevantes comercialmente. A Tabela 1.3 mostra uma série de sistemas catalíticos e a microestrutura dos polibutadienos resultantes de cada sistema.

Tabela 2.3 – Alguns catalisadores usados para produção de polibutadieno (R representa um grupamento alifático)

Metal	Complexo	Cocatalisador	Cis 1,4(%)	Referência
Nd	Nd(OCOR) ₃	R ₃ Al + R ₂ AlCl	95–98	DOLGOPLOSK, 1994
				DONG <i>et al</i> , 2003
				PORRI <i>et al</i> , 1998
				WILSON <i>et al</i> , 1995
				OEHME <i>et al</i> , 1993
				OEHME <i>et al</i> , 1996
				PIRES, 2002
				PIRES, 2004
				KAULBACH, 1995
				KWAG <i>et al</i> , 2005
				KWAG <i>et al</i> , 2002
				FISHBACH, 2002
				EVANS <i>et al</i> , 2001
HUANG <i>et al</i> , 2008				
ROCHA <i>et al</i> , 2009				
ZHAO <i>et al</i> , 2008				
PAOLUCCI, 2007				
LIU <i>et al</i> , 2008				
		MAO	95 - 98	DONG <i>et al</i> , 2003
				DONG <i>et al</i> , 2002
		B(C ₆ F ₅) ₄	95 – 98	TANIGUSHI, 2005
	NdX ₂ OSi/SiO ₂	R ₃ Al	92 – 95	DOLGOPLOSK, 1994
	NdX ₃	R ₃ Al	2 – 9	DOLGOPLOSK, 1994
	Nd(OCOR) ₃	R ₂ Mg	-	DOLGOPLOSK, 1994
	(X=RO; RCOO)			ZHANG <i>et al</i> , 2001
Ti	TiI ₄	R ₃ Al	93-95	DOLGOPLOSK, 1994
	TiCl ₄	R ₃ Al	71	DOLGOPLOSK, 1994
	TiI _n Cl _{4-n}	R ₃ Al	93-95	DOLGOPLOSK, 1994
	Ti(OR) ₄	R ₃ Al	2-12	DOLGOPLOSK, 1994
	Ti(ciclopentadienil) ₂	MAO	90-95	NAGA <i>et al</i> , 2003

Ni	Ni(naphth)₂	R₂AlCl	95	DOLGOPLOSK, 1994
	Ni(OCOR)₂	R₂AlCl	95	SHRODER , 1994
		BF₃·EtO₂+R₃Al	95	JANG <i>et all</i> , 2004
		BF₃·EtO₂+R₃Al	95	DOLGOPLOSK, 1994
Co	Co(AcAc)₃	R₃Al+CS₂	0	DOLGOPLOSK, 1994
	CoX₂	R₃Al	0	DOLGOPLOSK, 1994
		MAO	95	NATH <i>et all</i> , 2002
	Co(AcAc)₃	R₂AlCl	79-89	DOLGOPLOSK, 1994
	Co(OCOR)₂	R₂AlCl	98	DOLGOPLOSK, 1994
			98	JANG <i>et all</i> , 2003
	R₂AlCl+H₂O	98	ESTRADA, 1988	

2.2.3 Principais Grupos de Catalisadores

Os catalisadores usados para polimerização de dienos podem ser divididos em grupos, de acordo com a natureza do metal de transição, dos ligantes associados e dos componentes que influenciam a formação de polidienos com diferentes teores de unidades *cis*-1,4. A classificação mais aceita é apresentada a seguir.

O Grupo I inclui sistemas catalíticos classificados genericamente na forma (LaHl₃ • nL – AlR₃), onde La é o metal de transição (lantanídeo); Hl é um halogêneo (que pode ser qualquer elemento do grupo 17, tal como F, Cl, Br, I) e L é um ligante, sendo n ≤ 3, AlR₃ é o organoalumínio utilizado para ativação do catalisador (MONAKOV *et all*, 1994; MARINA *et all*, 1994). Os sistemas catalíticos geralmente utilizam doadores de elétrons, tais como álcoois, éteres cíclicos, ésteres alifáticos, ácido ortofosfórico, solventes alifáticos e sulfóxidos cíclicos. Esses doadores permitem a conversão do sal do metal de transição em um composto complexo, que freqüentemente é solúvel em hidrocarbonetos utilizados como solvente para a reação (RICCI *et all*, 1986).

O Grupo II inclui catalisadores com a seguinte fórmula LaL₃, não contendo halogêneo. Os ligantes (L) mais comuns nesses catalisadores são os octanoatos, naftenatos, acetilacetatos. Nesse caso, os catalisadores são ativados por meio de um alquilalumínio (AlR₃), cuja função é alquilar as espécies halogenadas previamente por um organoalumínio do tipo (AlR₂Cl) (PIRES, 2004, BOISSON *et all*, 1999; FISHBACH *et all*, 2002, 2006).

O Grupo III contém os catalisadores caracterizados pela existência de uma ligação alílica do tipo η_4 entre um centro metálico do grupo dos lantanídeos e um ligante com ligações duplas conjugadas. A produção de polidienos com esses complexos pode ser realizada por meio do sistema catalítico $R'LaHl_2 \cdot nTHF - AlR_3$. A síntese desse sistema catalítico geralmente é realizada na presença de tetrahidrofurano, com a reação oxidativa de formação da ligação alílica conduzida na presença de $R'HI$ (cloreto de trimetilfenila, cloreto de benzila, brometo de fenila, iodeto de alila), estando o lantanídeo em seu estado fundamental. Esses catalisadores podem ser utilizados diretamente nas reações de polimerização, na ausência de organoalumínios como cocatalisadores (DOLGOPLOSK *et al*, 1994, TANIGUSHI *et al*, 2005).

2.2.4 Alguns fatores que influenciam a atividade catalítica e microestrutura do polídieno

2.2.4.1 Tipo de lantanídeo

A atividade dos sistemas catalíticos à base dos lantanídeos é fortemente influenciada pela natureza química do centro metálico (MARINA *et al*, 1991). A comparação com o tipo de sítio metálico permite concluir que a atividade do catalisador depende fracamente das condições de polimerização. Desta forma, em geral a taxa de polimerização desses catalisadores segue a ordem: $La < Ce < Pr < Nd > Gd > Tb > Dy > Ho > Er$ (MARINA *et al*, 1991). Vários trabalhos descrevem essa ordem de reatividade; portanto, essa seqüência pode ser considerada em termos bastante genéricos. A atividade catalítica dessa seqüência de catalisadores segue um comportamento irregular na série dos lantanídeos (Figura 2.1).

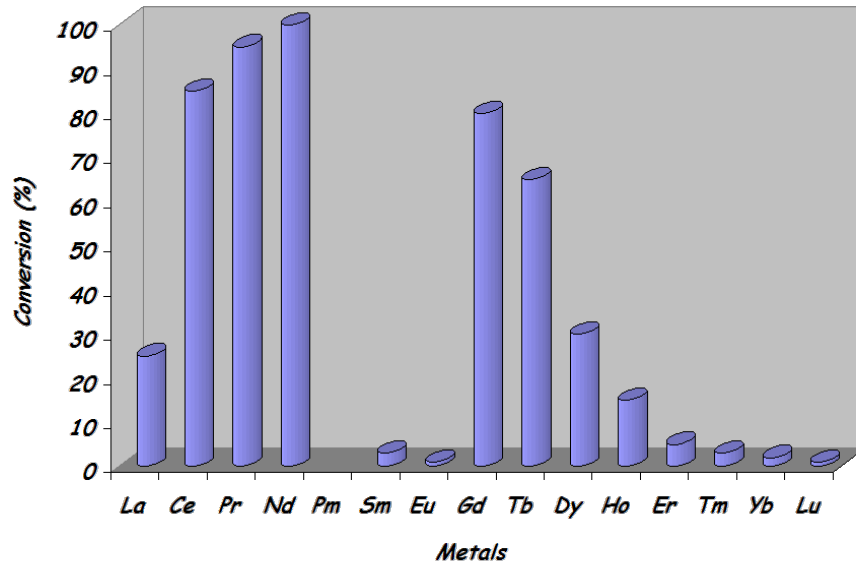


Figura 2.1 – Acompanhamento da conversão de monômero para vários catalisadores à base de metais de transição (MARINA *et al*, 1991)

O comportamento das taxas de polimerização em função do número atômico pode estar ligado à contração dos orbitais f, causado pelo preenchimento por elétrons, à medida que aumenta o número atômico. Neste caso, os orbitais externos desses elementos perdem as características do orbital f e passam a ter características predominantes dos orbitais d. Além disso, outros fatores podem ser levados em consideração, tais como a relação entre o raio do íon trivalente envolvido na polimerização, o momento magnético dos lantanídeos e a energia da ligação dos lantanídeos com o ligante proveniente da alquilação. Existe ainda uma relação direta entre a eletronegatividade dos orbitais 5d e o potencial de ionização dos lantanídeos. Portanto, o papel do orbital 5d é crucial para determinar a atividade dos lantanídeos para reações de polimerização de dienos (MARINA *et al*, 1991).

Embora a natureza do lantanídeo influencie a atividade do catalisador, o mesmo efeito não é notado na estereoespecificidade do catalisador para polimerização de dienos. Pequenas mudanças são observadas no teor de unidades *cis*-1,4 no polibutadieno produzido e no teor de unidades 3,4 de poli-isopreno, com o aumento no número atômico do elemento ao longo da série dos lantanídeos (MARINA *et al*, 1991).

Independentemente do tipo de lantanídeo empregado é possível observar que os lantanídeos são muito ativos, resultam em polímeros de alta estereorregularidade e produzem polímeros com massas molares similares, mas com propriedades de processamento diferentes. Portanto, torna-se possível a utilização de uma ampla faixa de catalisadores, para obtenção de polímeros com diferentes aplicações (PIRES, 2006).

2.2.4.2 Natureza dos ligantes

Os sistemas do Grupo I são formados por haletos de lantanídeos, para os quais a atividade catalítica aumenta na seguinte ordem: Cl>Br>I. A microestrutura, para os catalisadores do Grupo II, não é influenciada pela natureza dos ligantes associados aos lantanídeos para polimerização de 1,3-butadieno e isopreno (MARINA *et al*, 1991).

A microestrutura dos polibutadienos depende da eletronegatividade do halogênio usado como ligante. No entanto, polimerizações de outros monômeros que possuem maior esteroimpedimento, como o isopreno, não são sensíveis ao uso dos diferentes tipos de haletos como ligantes (MARINA *et al*, 1991).

A natureza e a quantidade de ligantes associados no complexo catalítico inicial dos Grupos I e II ($\text{LaHl}_3 \cdot n\text{L}$ ou LaL_3) podem mudar tanto a natureza covalente das ligações Ln-Hl como o nível de associação do ligantes no complexo. Certamente essa variação pode alterar a extensão com que a alquilação pode ocorrer, modificando o nível da atividade. A estereoespecificidade também é outra propriedade que sofre modificação na presença de diferentes tipos de doadores de elétrons. Nesse caso, percebe-se que a substituição de um grupamento tetrahidrofurano por um grupamento alílico permite um aumento muito expressivo na atividade do catalisador, que chega ao mesmo nível de conversão com apenas 5 minutos de polimerização. O teor de unidade cis-1,4 foi também aumentado na presença de grupamentos alílicos. Esses resultados parecem mostrar que a presença de um doador de elétrons, que leva à formação de uma ligação estável, permite consequentemente a formação de sítios mais estáveis. Além disso, esses sítios possuem natureza diferenciada, pois alteram a microestrutura do polímero (MARINA, 1991).

O Grupo II inclui catalisadores formados por ligantes carboxilados na forma genérica ($\text{La}(\text{OCOR}_3)_3$), onde o grupamento R permite avaliar a influência desse grupamento doador de elétrons sobre a atividade e a microestrutura do polidieno

(KOBAYASHI *et al*, 1994, 1998). A Figura 2.2 mostra que há um valor ótimo para a acidez do grupo R, aquém do qual se verifica uma diminuição da conversão e da massa molar. A microestrutura não sofre influência desse tipo de ligante no catalisador.

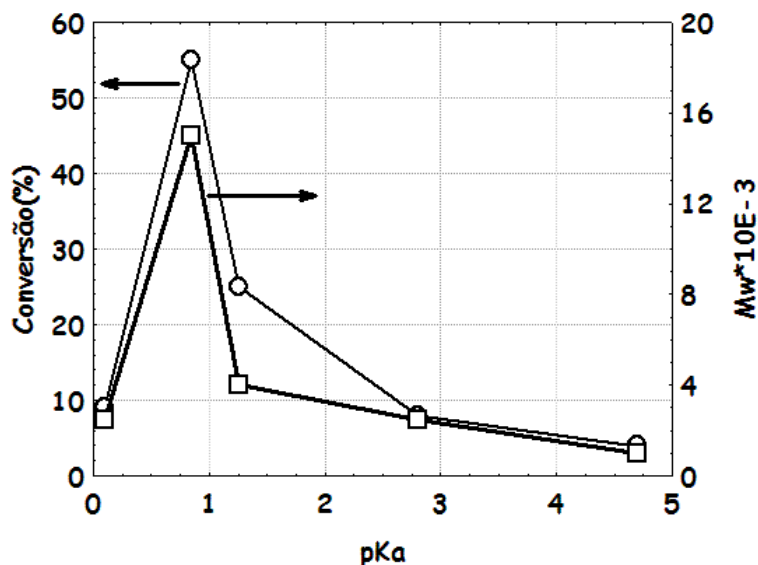
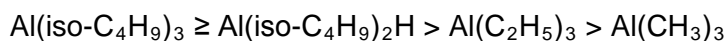
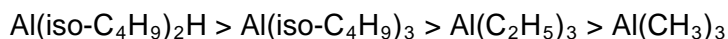


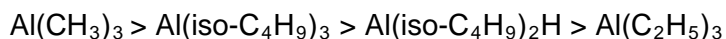
Figura 2.2 – Efeito da presença de um grupo doador de elétrons (medido pelo pKa do catalisador em solução) sobre a taxa de polimerização e a massa molar ponderal média de polibutadienos (KOBAYASHI *et al*, 1994)

2.2.4.3 Estrutura do organoalumínio usado como cocatalisador

A modificação na estrutura do alquilalumínio (AlR_3) usado como cocatalisador influencia sensivelmente a atividade do catalisador. No entanto, diferentes tipos de comportamento podem ser observados com a modificação das condições de polimerização. Dependendo do metal de transição e do ligante, em geral as seguintes ordens para o aumento na taxa de polimerização podem ser observadas para os catalisadores do Grupo II (MARINA *et al*, 1991; WILSON *et al*, 1995):

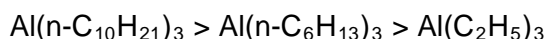


O sistema catalítico $LaCl_3 - ROH - AlR_3$ possui uma ordem bem diferente de atividades (MARINA *et al*, 1991; WILSON *et al*, 1995):



Portanto, não há uma ordem que permita determinar de forma absoluta a influência do organoalumínio sobre a atividade do catalisador.

A temperatura exerce influência significativa sobre os efeitos que os compostos de organoalumínio exercem sobre a atividade do catalisador (Grupo II). Na temperatura de 25°C, pode-se observar a seguinte série de atividades (MARINA *et al*, 1991; WILSON *et al*, 1995):



Na temperatura de 80°C, essa ordem é invertida. Nesse caso, percebe-se que a associação do alquilalumínio leva à formação de espécies diméricas de cocatalisador ligadas por meio de pontes de alquila, que não ativam o catalisador inicial. A formação destas espécies é favorecida pela diminuição da temperatura e pelo aumento na concentração do alquilalumínio. Portanto, a diminuição na temperatura de polimerização torna a ativação do catalisador inicial menos eficiente para o $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, que forma espécies diméricas com maior facilidade que os outros alquilaluminídeos (MARINA *et al*, 1991. PIRES, 2004).

A microestrutura do polidieno também sofre influência do tipo de alquilalumínio AlR_3 . Os resultados comentados acima mostram que esses sistemas catalíticos promovem a formação de diferentes tipos de sítios ativos (MARINA *et al*, 1991). O Grupo II de catalisadores na forma $(\text{La}(\text{OCOR}_3)_3)$ são ativados por meio de dois organoaluminídeos. Um deles alquila o complexo inicial, enquanto o segundo halogena o complexo previamente alquilado, formando o sítio catalítico. Ambos os organoaluminídeos são capazes de provocar mudanças significativas na microestrutura dos polidienos. O hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H) promove a diminuição no teor de unidades cis-1,4, com o aumento gradativo na quantidade de unidades trans (Figura 2.3). Por outro lado, o aumento na concentração de sesquicloreto de etilalumínio (EASC) promove uma inversão no comportamento da microestrutura. Este comportamento mostra, que, à medida que ocorre o aumento na concentração de organoalumínio, ocorrem modificações na natureza dos sítios ativos em muitos desses catalisadores (FRIEBE *et al*, 2002).

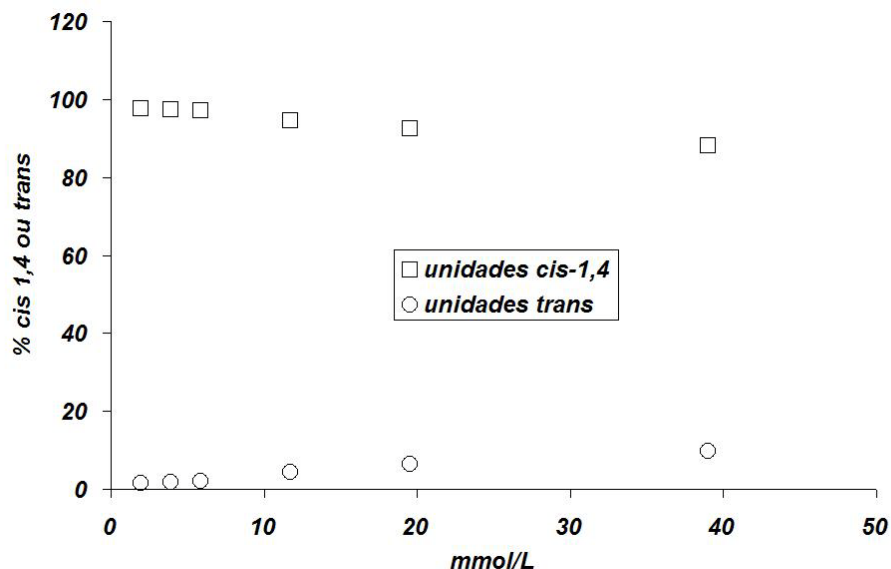


Figura 2.3 – Efeito da concentração de DIBAL-H sobre a microestrutura do polibutadieno (PORRI, 1994)

A concentração de alquilalumínio é de grande interesse para a determinação da taxa de polimerização, assim como para a modificação e aumento na quantidade de sítios ativos. Certamente ocorre uma dinâmica de formação de sítios catalíticos ao longo da polimerização e ou durante o período de síntese e envelhecimento do catalisador (MONAKOV *et al*, 1994). Esta dinâmica pode ser função direta da concentração de catalisador e de organoalumínio utilizados. A Figura 2.4 mostra que ocorre um aumento tanto na taxa de polimerização quanto na quantidade de sítios ativos para os catalisadores do Grupo I com aumento da razão Al/Nd. No entanto, a partir da razão molar 20, percebe-se uma tendência de estabilização tanto na taxa de polimerização quanto na quantidade de sítios ativos (MARINA *et al*, 1991). Esse comportamento pode também ser observado em outros sistemas catalíticos (Grupo II), nos quais o aumento na concentração tanto do alquilalumínio como do haleto de alquilalumínio pode levar à formação crescente de sítios catalíticos (ou modificação dos mesmos), com aumento na taxa de polimerização (FRIEBE *et al*, 2002). A Figura 2.5 mostra esse tipo de comportamento. Percebe-se que existe um ponto ótimo para a taxa de polimerização, quando se utiliza EASC como agente para halogenação. A influência do DIBAL-H acompanha o mesmo comportamento descrito para os catalisadores do Grupo I.

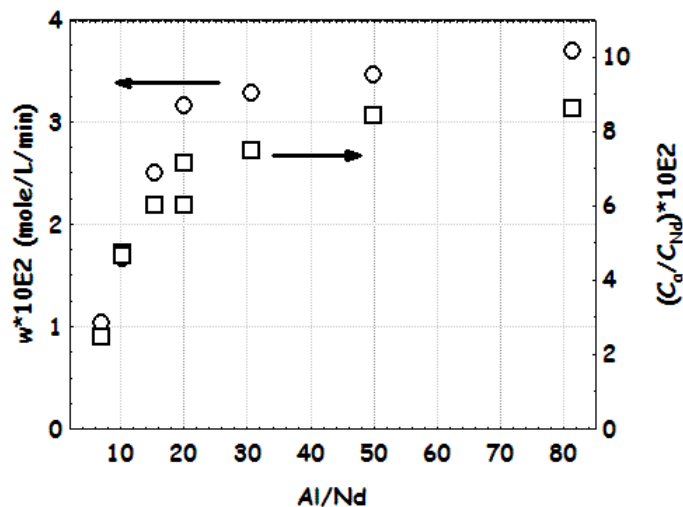


Figura 2.4 – Aumento da taxa de polimerização e da quantidade de sítios ativos em função da razão molar Al/Nd para catalisadores do Grupo I (MONAKOV *et al*, 1994)

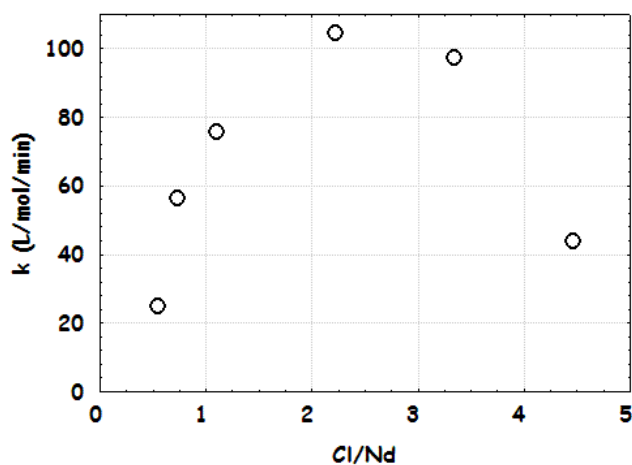


Figura 2.5 - Aumento da taxa de polimerização em função da razão molar Cl/Nd para catalisadores do Grupo II (FRIEBE *et al*, 2002)

2.2.5 Alguns fatores que influenciam as massas molares dos polidienos

As massas molares dos polidienos dependem essencialmente da concentração e composição dos componentes que constituem o sistema catalítico (FRIEBE *et al*, 2002; PIRES, 2004). A variação do tipo de lantanídeo, do ligante e do halogênio que constitui o complexo inicial dos catalisadores do Grupo I não leva a

nenhuma alteração significativa da massa molar ou na polidispersão dos polímeros formados. No entanto, a concentração dos organoalumínios utilizados para formação dos sítios catalíticos é essencial para determinação da massa molar e da polidispersão dos polidienos obtidos com catalisadores do Grupo I. O principal tipo de comportamento observado é a diminuição das massas molares médias e aumento da polidispersão, à medida que ocorre o aumento na concentração de alquilalumínio. Esse comportamento indica que o AlR_3 funciona como poderoso agente de transferência de cadeia para esse sistema (Figura 2.6) (FRIEBE *et al*, 2002).

Trabalhos recentes mostram a existência de ao menos um sítio catalítico que produz polibutadieno alto cis na região de alta massa molar. Esse sítio possui alta atividade no início da polimerização, mas é instável e perdura por pouco tempo, dando lugar a sítios que são influenciados pela presença do AlR_3 . Esse fato leva à diminuição da massa molar com aumento conjunto da polidispersão. Portanto, o comportamento da massa molar não está apenas ligado ao efeito de transferência de cadeia causado pelo alquilalumínio. Além disso, há também o modo de preparo do catalisador, que pode levar à produção de sítios com sensibilidade diferenciada à presença de um agente de transferência de cadeia (PIRES, 2004).

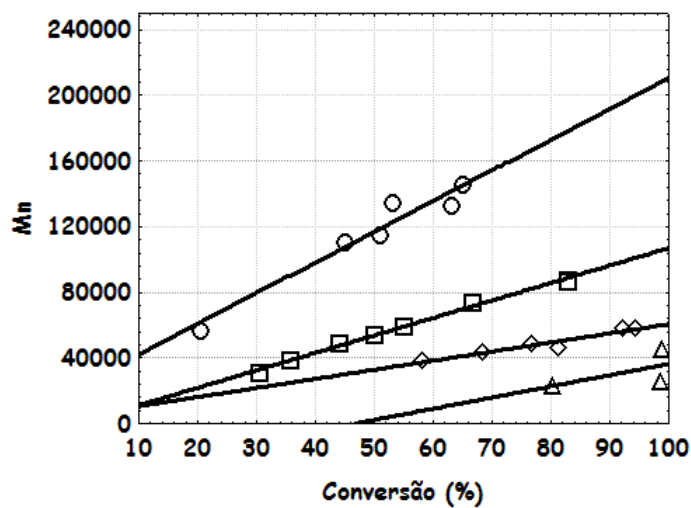


Figura 2.6 – Acompanhamento da massa molar numérico médio em função da conversão para diferentes razões molares DIBAL_H/Nd (\circ = 10; \square = 20; Δ = 30; \diamond = 50) (FRIEBE *et al*, 2002)

A ordem de reatividade do AlR_3 como agente de transferência de cadeia pode ter a seguinte forma: $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{H} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$. Quando o radical alquila tem estrutura linear, a ordem de reatividade para transferência de cadeia tem a seguinte forma: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3 > \text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$. Nesse caso percebe-se que o aumento do radical leva a um aumento da massa molar do polímero formado. Portanto, dois pontos parecem ser importantes nesse caso. Um fator é a formação da forma dimérica do AlR_3 , favorecida à medida que o tamanho do radical diminui. Outro fator é a temperatura de polimerização, já que a 80°C as espécies diméricas são desfeitas, permitindo a ação do AlR_3 como agente efetivo de transferência de cadeia (MARINA *et al*, 1991, PIRES, 2004, WILSON *et al*, 1995). As constantes relativas de transferência de cadeia para o alquilalumínio podem ser observadas na Tabela 2.3. Esta tabela mostra que, além do tipo de alquilalumínio, a transferência de cadeia também é influenciada pela estrutura do monômero, pois o isopreno possui uma estrutura mais estereoidmpedida que o 1,3-butadieno.

Tabela 2.3 – Constantes relativas de transferência (K_t / K_p) de cadeia relativa para diferentes tipos de Alquilalumínios (DOLGOPLOSK *et al*, 1994).

AlR_3	K_t/K_p	
	Polibutadieno	Poli-isopreno
$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	0,05	0,02
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,09	-
$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	0,24	0,16

A temperatura de polimerização exerce influência marcante sobre as taxas de transferência de cadeia. Portanto, a tendência geral é a diminuição significativa da massa molar com o aumento da temperatura de polimerização, devido ao aumento das taxas de transferências de cadeia. No entanto, essa tendência pode ser contrariada, devido à formação de espécies diméricas dos alquilalumínios (Al_2R_6), que se desfazem a uma temperatura superior a 80°C (PIRES, 2004). Isso leva à formação da espécie monomérica (AlR_3), bem mais eficiente como agente de transferência de cadeia. A ocorrência desse fenômeno pode ser observada na Figura 2.7, onde foi utilizado um sistema catalítico do Grupo II, alquilado com DIBAL-H, que forma espécies diméricas abaixo da temperatura de 80°C . Portanto, observa-se que ocorre uma inversão no comportamento da massa molar,

nessa temperatura. Além disso, ocorre um aumento da massa molar à partir de 90°C, devido a reações de transferência de cadeia para o polímero e a reações de reincorporação de macromônmeros (ESTRADA, 1988; FERREIRA JR, 2005)

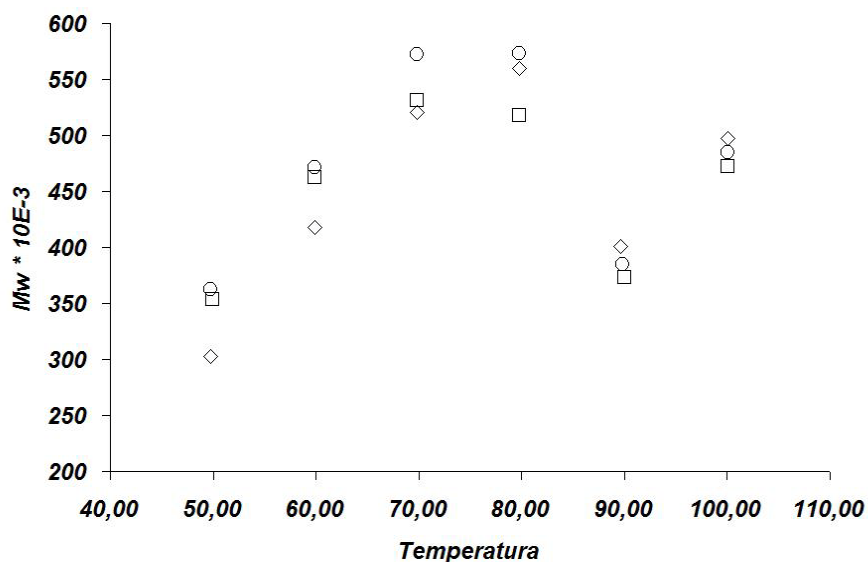


Figura 2.7 – Evolução da massa molar fina do polímero em função da temperatura de polimerização (PIRES, 2004)

A forma da distribuição de massas molares sofre uma drástica influência da conversão do monômero. A Figura 2.8 mostra que uma fração de baixa massa molar é produzida logo no início da polimerização. Com o decorrer do tempo e o aumento da conversão, ocorre um aumento gradativo da massa molar, inclusive com a formação de um ombro, característico da fração de polímero que passa a predominar em maiores conversões (FRIEBE *et al*, 2002). Contudo, o uso do mesmo catalisador, com diferente forma de preparo, pode levar a produção de polímeros com características diferentes, dando origem a uma fração de polímero de alta massa molar produzida logo no início da polimerização. Essa fração é produzida por um sítio catalítico que não parece ser afetado por reações de transferência de cadeia. No entanto, esse sítio desaparece ao longo da polimerização, dando lugar a sítios que produzem polibutadieno com massa molar menor (PIRES, 2004).

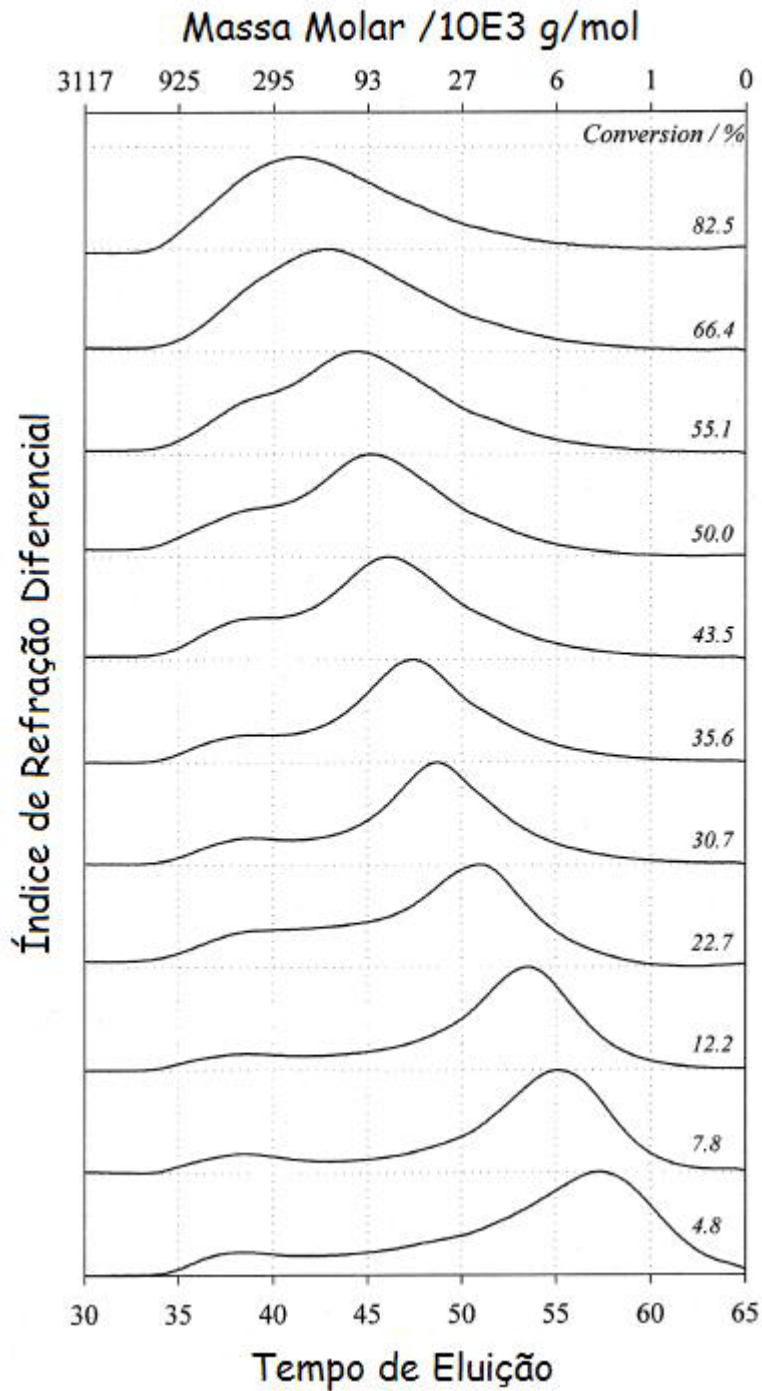


Figura 2.8 - Acompanhamento das distribuições de massas molares como função da conversão de monômero (FRIEBE *et al*, 2002)

O acompanhamento da evolução das distribuições de massas molares, com a temperatura de polimerização permite observar a presença de sítios ativos diferenciados, responsáveis por frações de baixas e altas massas molares (temperatura de 50°C). Os

sítios que produzem polímeros de baixa massa molar desaparecem com o aumento da temperatura de polimerização, dando lugar aos sítios ativos que produzem polímeros com maior massa molar (temperatura de 70°C). No entanto, o aumento da temperatura para 90°C diminui a massa molar do polímero devido à formação de espécies monoméricas de DIBAL-H, que favorecem as reações de transferência de cadeia (Figura 2.9).

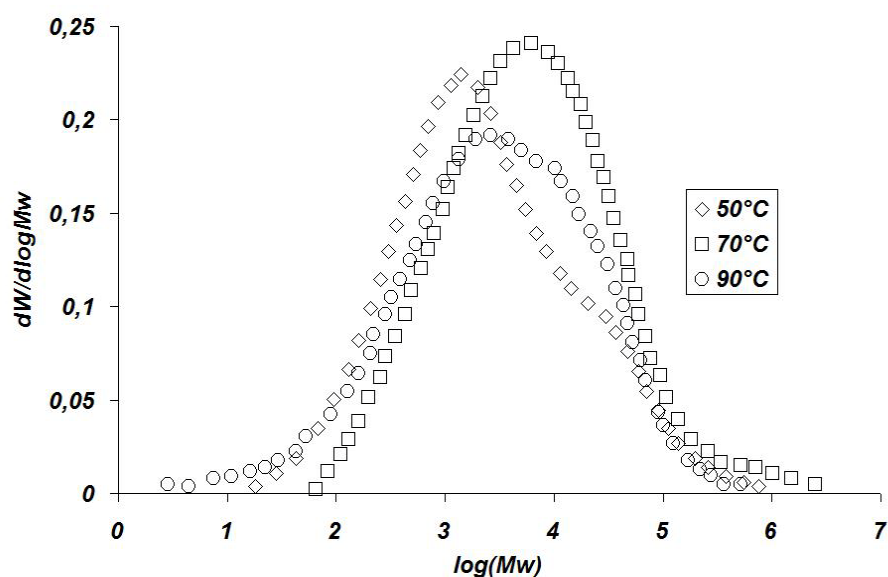


Figura 2.9 – Efeito da temperatura de polimerização sobre a curva de distribuição da massa molar do polibutadieno (PIRES, 2004)

A literatura mostra que esses sistemas catalíticos são ativados por um ou mais compostos do tipo organoalumínio. Os catalisadores do Grupo I são ativados por AlR_3 . Os catalisadores do Grupo II são ativados por AlR_3 , junto com AlR_2Cl ou por qualquer outro composto orgânico halogenado. A composição desses co-catalisadores é de grande importância para determinação da taxa de polimerização, microestrutura do polímero, massa molar e forma das distribuições de massas molares. Além disso, o acompanhamento da evolução das distribuições de massas molares com o tempo de polimerização e com a temperatura remonta questões referentes à formação dos sítios ativos, funcionamento da dinâmica de formação desses sítios e maneira como ocorre a interconversão de um sítio em outro nesses sistemas catalíticos. As respostas para essas questões podem nos ajudar a entender melhor o comportamento desse sistema catalítico e levar ao entendimento da dinâmica de mudança das propriedades finais discutidas.

2.2.6 Mecanismos de polimerização – estereoseletividade e mecanismos cinéticos

Os sistemas catalíticos de polimerização de dienos estudados nesse trabalho são caracterizados por apresentarem estereoseletividade; ou seja, a microestrutura molecular é regular durante todo o período de crescimento da cadeia polimérica. Além disso, os catalisadores à base de titânio, níquel e cobalto permitem a formação de ramificações através da reincorporação de macromônmeros (MAKOVTSKII *et al*, 2006).

2.2.7 Mecanismos de estéreoregularidade para controle da microestrutura

A polimerização de dienos conjugados também parece seguir as mesmas etapas do mecanismo de polimerização descrito para os catalisadores do tipo Ziegler-Natta durante a polimerização de propeno. A interpretação da formação das estruturas do tipo cis, trans e 1,2 é baseada na interação do metal de transição e seus ligantes com a estrutura do monômero que se insere durante a polimerização (PORRI *et al*, 1994, PIRES, 2004). A principal diferença existente entre a polimerização de alcenos e dienos é a presença de uma ligação do tipo π , no caso dos alcenos, e de uma ligação do tipo alílica, no caso dos dienos. A Figura 2.10 mostra dois modos possíveis para inserção da molécula de dieno, que levam em conta a formação de dois tipos de microestruturas (cis e trans). A formação de cada uma dessas microestruturas diferentes depende do modo de inserção do monômero (sin ou anti). A inserção do monômero pode dar origem a dois tipos de enantiômeros diferentes: **a** e **a'** para o sin, ou então, **b** e **b'** para o anti. Dependendo do enantiômero formado, a inserção de uma nova molécula de monômero pode assumir a estrutura trans-1,4 ou então cis-1,4.

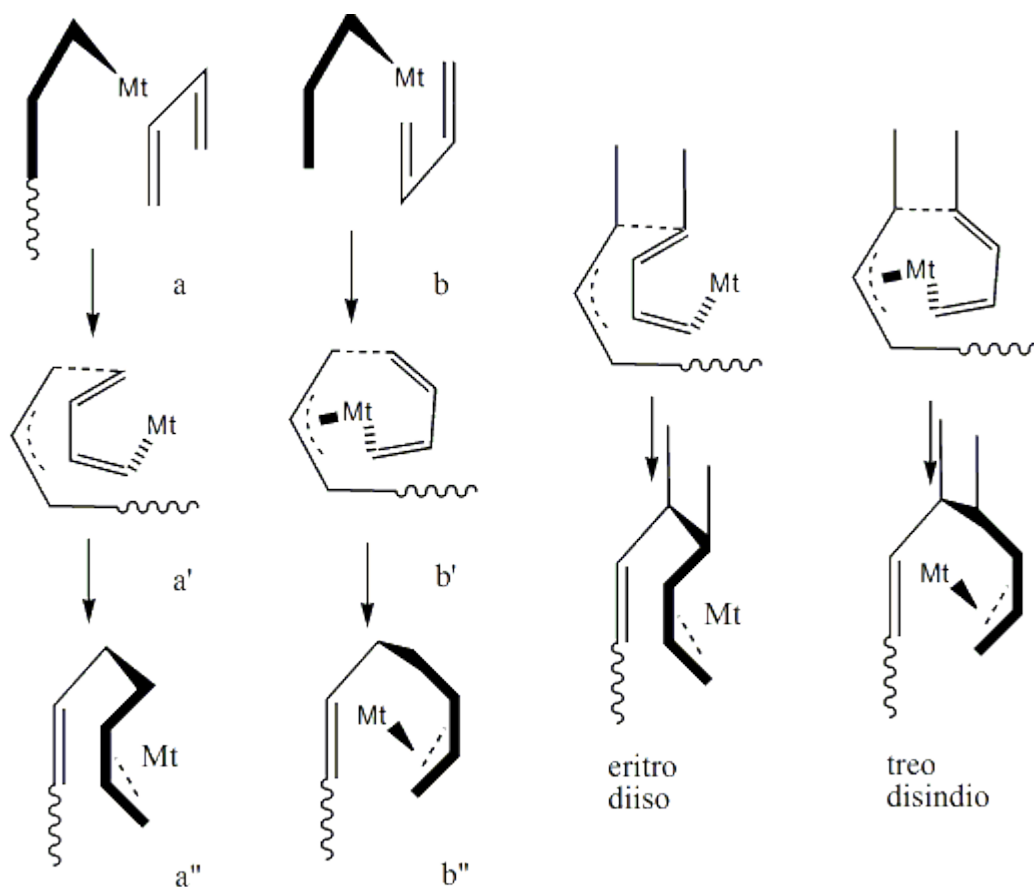


Figura 2.10 – Mecanismo de formação de polibutadieno com microestrutura cis-1,4 e trans-1,4 (Mt: Metal de transição) (PORRI, 1994)

Um outro mecanismo proposto é conhecido como *back-biting* (KOBAYASHI *et al*, 1994, 1995, 1998). Esse mecanismo baseia-se na capacidade que esses catalisadores possuem para formar ligações coordenadas, devido à facilidade de expansão de seus orbitais moleculares. Essas ligações, formadas com mais de uma ligação dupla, promovem também a formação com maior facilidade das ligações do tipo anti, que levam à polimerização de dienos com microestrutura do tipo cis-1,4 (Figura 2.11).

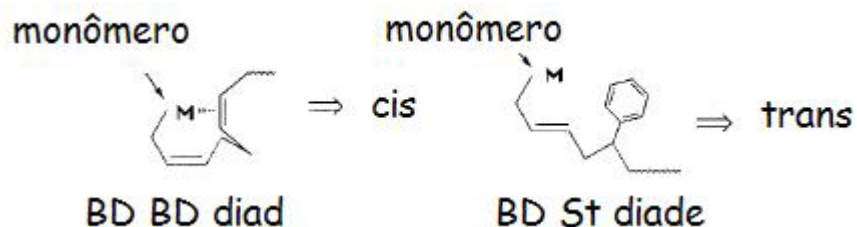


Figura 2.11 – Mecanismo de polimerização por coordenação do tipo *back-biting* (KABAYSHI *et al*, 1994)

O mecanismo de *back-biting* pode ser validado por meio da copolimerização de estireno com butadieno. Os resultados obtidos nessas polimerizações mostraram que, à medida que aumentava o teor de estireno na cadeia polimérica, o teor de unidades cis-1,4 diminuía sensivelmente (KOBAYASHI *et al*, 1994). Esse dado parece indicar que a presença da molécula de estireno restringe a formação de ligações coordenadas com mais de uma ligação dupla, devido ao estéreioimpedimento causado pelo volume do grupamento benzila. A investigação da microestrutura de polímeros gerados pela polimerização de monômeros, como isopreno e o dimetil-butadieno, indica que o teor de unidades cis-1,4 diminui com o aumento do estéreioimpedimento das metilas substituintes do monômero (Figura 2.12). Esses resultados indicam que a formação de ligações com mais de uma insaturação favorecem a formação de unidades cis-1,4.

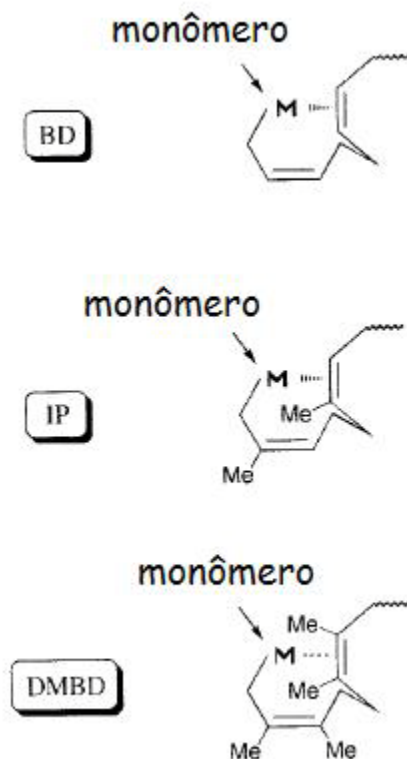


Figura 2.12 – Efeito do estereoimpedimento do monômero na polimerização de dienos conjugados (BD: 1,3-butadieno; IP: isopreno; DMBD: dimetil butadieno; M: metal de transição) (KABAYASHI *et al*, 1994)

2.2.8 Mecanismos cinéticos de polimerização

As principais etapas mecanísticas que ocorrem durante a polimerização de dienos são a iniciação, a propagação, a transferência de cadeia espontânea, a transferência de cadeia para o alquilalumínio e a transferência de cadeia para o monômero (IOVU *et al*, 1999). Essas etapas podem ser observadas na Figura 2.13 (a – e), que mostra como ocorre cada uma dessas etapas para um catalisador do Grupo I (semelhante para os demais catalisadores).

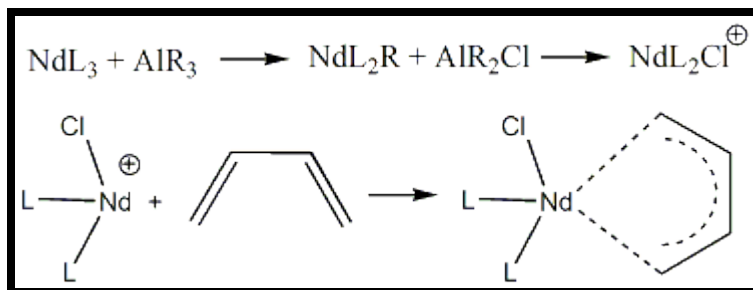


Figura 2.13a. Etapa de ativação e iniciação de cadeia

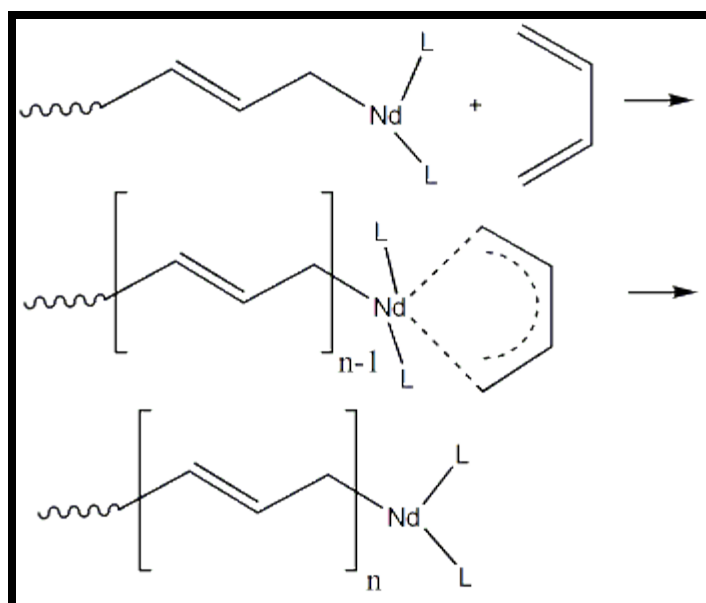


Figura 2.13b. Etapa de propagação de cadeia

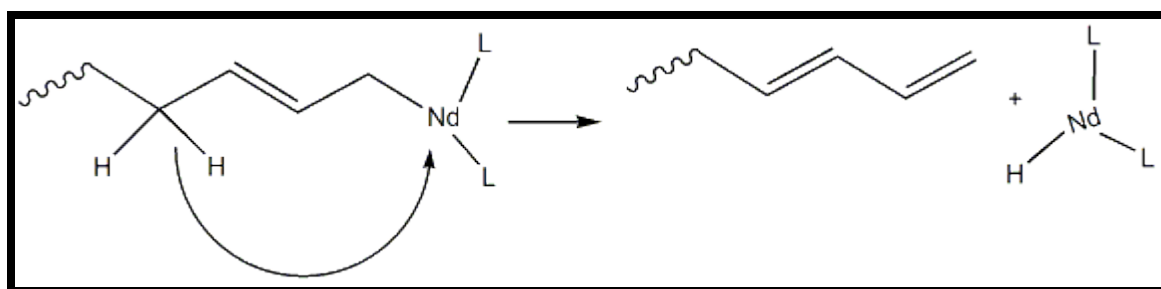


Figura 2.13c. Transferência de cadeia espontânea

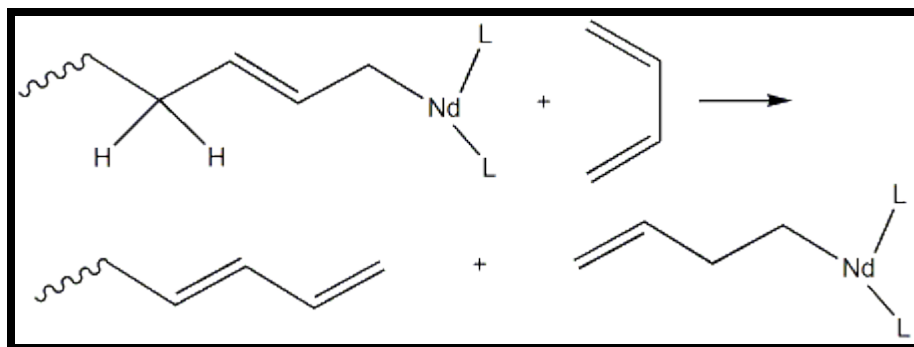


Figura 2.13d. Transferência de cadeia para o monômero

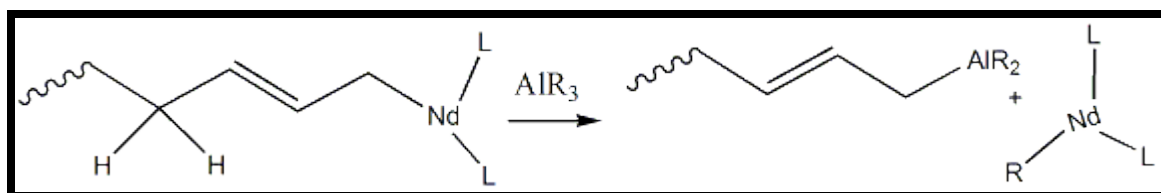


Figura 2.13e. Transferência de cadeia para o organoalumínio

Os catalisadores do Grupo II são compostos de lantanídeos ativados com dois tipos de organoalumínios. O primeiro tem a função de alquilar o complexo inicial, seguindo-se então a halogenação do composto previamente alquilado. A halogenação é realizada por meio de um organoalumínio halogenado, tal como o cloreto de dietilalumínio (DEAC) e o sesquicloreto de etilalumínio (EASC). A ordem de adição de cada uma dessas substâncias define várias características do sistema catalítico. Uma delas é a natureza heterogênea do catalisador (PORRI *et al*, 1998). O catalisador é heterogêneo quando a halogenação do catalisador ocorre antes da alquilação. Esse comportamento não é observado, quando a alquilação antecede a halogenação do composto inicial. Nesse caso, obtém-se um sistema catalítico fisicamente mais homogêneo e com sítios catalíticos mais homogêneos quimicamente entre si. Para os catalisadores do Grupo II, a etapa de ativação ocorre de acordo com a descrição da Figura 2.14a. No entanto, trabalhos recentes (FRIEBE *et al*, 2002) mostram que a etapa de alquilação do catalisador pode ocorrer de maneiras diferentes para o mesmo tipo de alquilalumínio (Figura 2.14b), inclusive envolvendo etapas reversíveis que podem levar a diferentes tipos de sítios ativos.



Figura 2.14a – Etapa de ativação de catalisadores a base de carboxilatos de metais de transição.

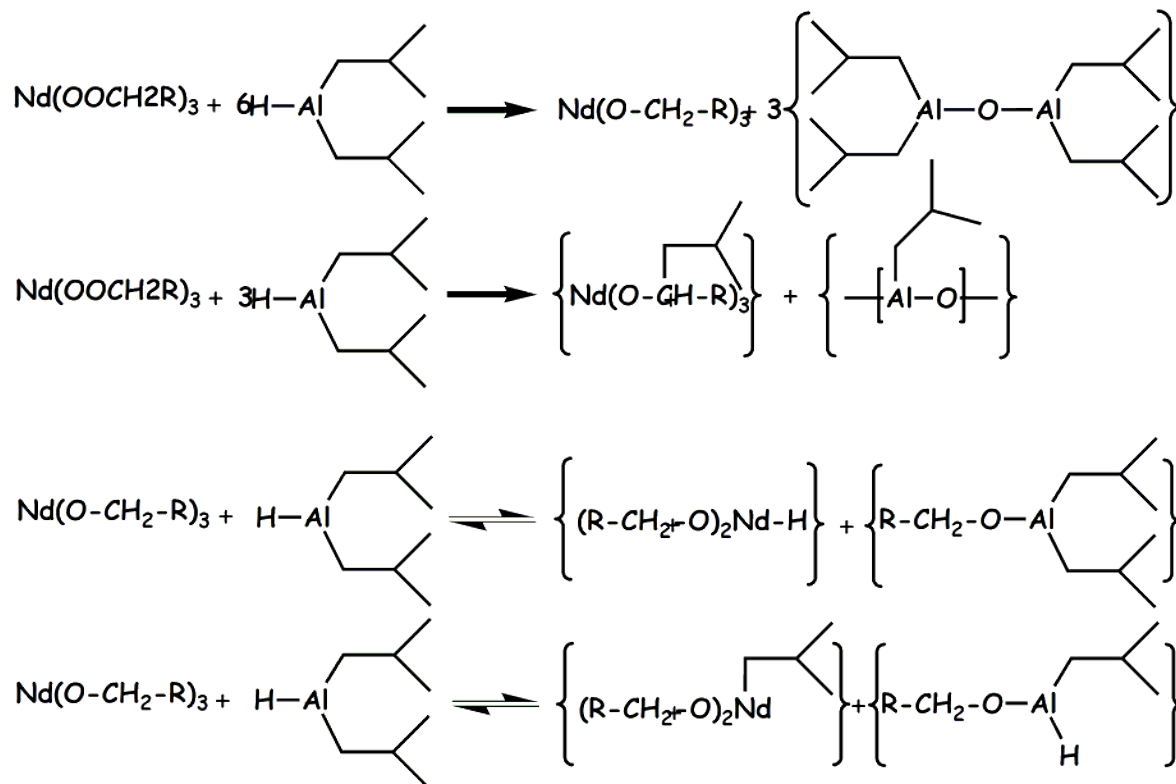


Figura 2.14b – Propostas para etapas de alquilação de catalisadores a base de carboxilatos de metais de transição. As espécies entre chaves não foram identificadas (FRIEBE *et al.*, 2002).

As demais etapas de polimerização ocorrem como descrito na Figura 2.14, embora possam ocorrer etapas de transferência de cadeia reversíveis, como observado na Figura 2.15.

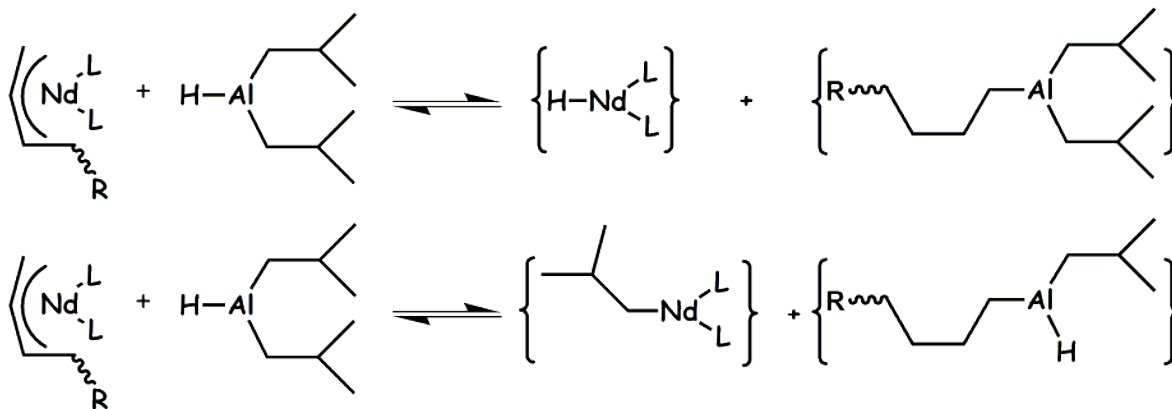
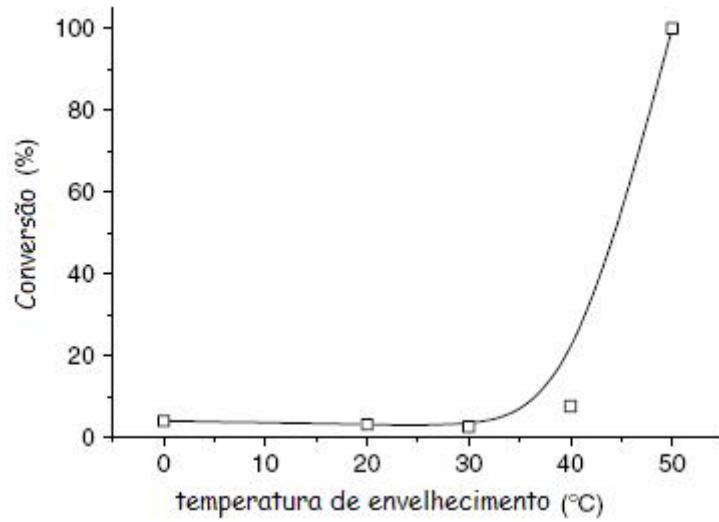
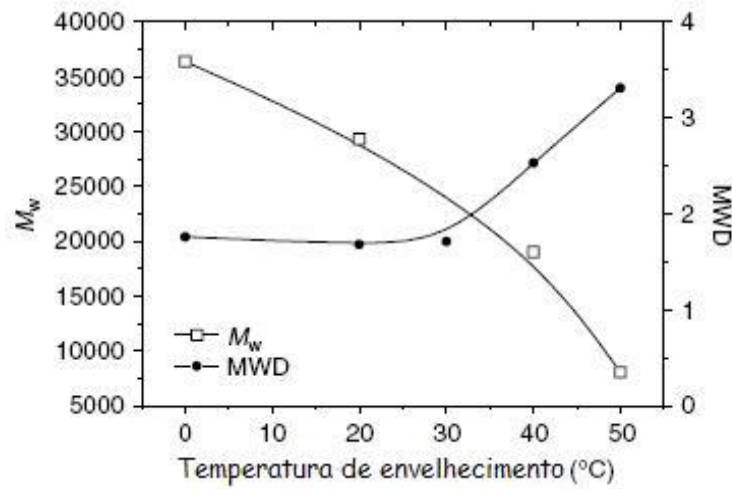


Figura 2.15 – Proposta para transferência de cadeia reversível para o alquilalumínio (FRIEBE *et al*, 2002)

Além da ordem de adição, a temperatura de preparo do catalisador influencia a massa molar do polímero obtido e a taxa de polimerização (WANG, 2005). Polimerizações de estireno realizadas com um catalisador à base de neodímio mostraram-se mais eficientes, quando o catalisador foi preparado em temperaturas mais altas. Outros trabalhos realizados com a polimerização de 1,3-butadieno mostraram comportamento similar (Figura 2.16). O tempo de envelhecimento também exerce grande influência sobre a atividade do catalisador, as massas molares médias e a polidispersão do produto final (Figura 2.17). Portanto, a temperatura de preparo e o tempo de envelhecimento do catalisador são variáveis importantes para determinação do tipo de polímero a ser produzido (ou seja, para o controle das propriedades finais do elastômero de polidieno).



(a)



(b)

Figura 2.16– Efeito da temperatura de envelhecimento do catalisador sobre a conversão (a) e massa molar e polidispersão (b) (WANG *et al*, 2005)

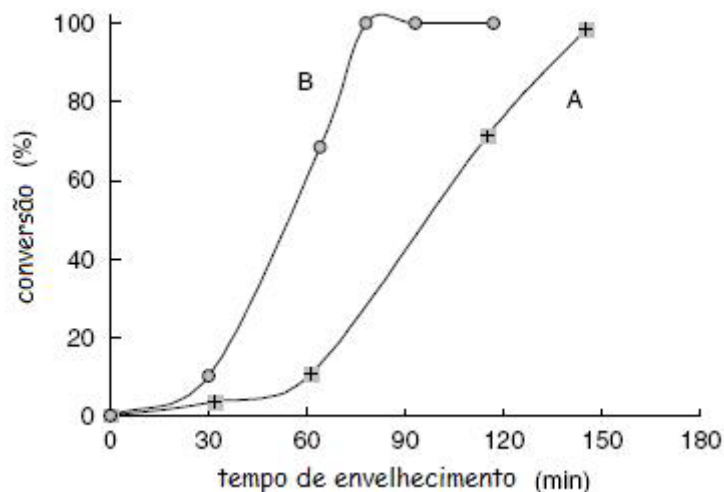


Figura 2.17 – Efeito do tempo de envelhecimento para duas reações com tempo de (A) 30 min e (B) 85 min na polimerização de estireno (WANG *et al*, 2005)

Recentemente, descobriu-se que os catalisadores à base de carboxilatos de metais de transição podem apresentar uma estrutura na forma de oligômero (Figura 2.18). Os centros metálicos ao longo do oligômero, ligados por meio de pontes de carboxilatos, podem ser ativados por meio dos organoalumínios. Portanto, podem iniciar várias cadeias ligadas a um único oligômero. Como cada átomo de metal está circundado por diferentes ambientes estereoeletrônicos, podem existir diferentes tipos de sítios catalíticos. Esse fato ajuda a compreender melhor a diversidade de sítios ativos que pode existir nesses sistemas catalíticos. Além disso, esse fato permite o desenvolvimento de diferentes formas de preparo dos complexos iniciais à base de carboxilatos de metais de transição, visando à formação de sistemas catalíticos mais homogêneos (EVANS *et al*, 2001; FISHBACH *et al*, 2002, 2006; KWAG *et al*, 2002, 2005).

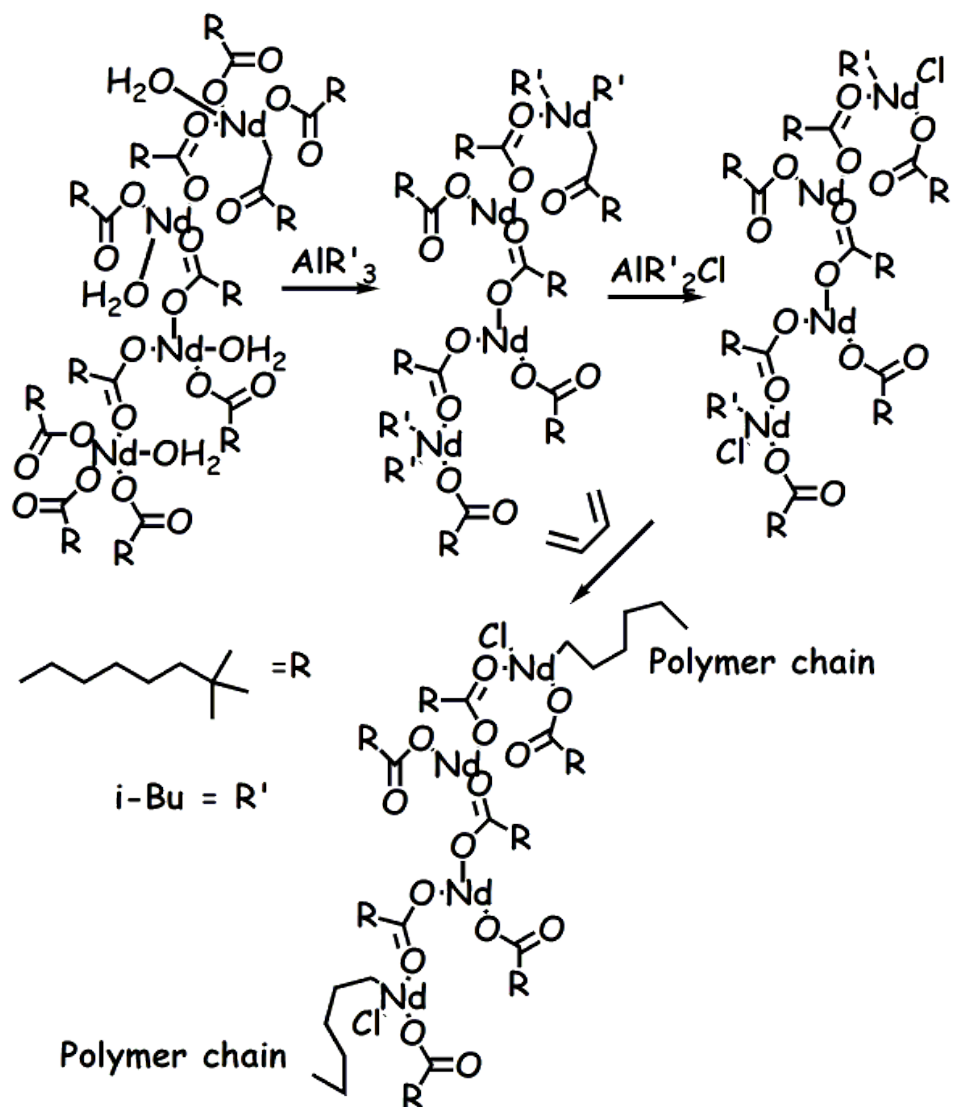


Figura 2.18 – Forma oligomérica do carboxilato de neodímio para polimerização de 1,3-butadieno (KWAG *et al*, 2002).

A produção da espécie monomérica de catalisadores à base de carboxilatos de metais de transição permitiu a obtenção de polibutadieno com alto teor de unidades *cis*-1,4, alta massa molar e pequena polidispersão. As distribuições de massa molar estreitas, típica dos polibutadienos produzidos com esses catalisadores, resultam em um grande avanço do controle da polidispersão, em comparação a outros sistemas catalíticos (KWAG, 2002, 2005).

O tipo de alquilalumínio utilizado para alquilação do composto metálico permite a geração de diferentes tipos de sítios catalíticos, que conseqüentemente levam à geração de polidienos com diferentes propriedades (WILSON, 1995). A Figura 2.19

mostra diferentes tipos de oligômeros à base de carboxilatos de neodímio. Esses oligômeros podem ser ativados diferentemente, de acordo com o tipo de organoalumínio utilizado. A Figura 2.19 mostra duas rotas diferentes para ativação: a primeira delas envolve a utilização de um alquilalumínio com radicais alquil de cadeia linear, enquanto a segunda trata da ativação com hidreto de diisobutilalumínio. As duas estratégias de alquilação geram sítios catalíticos com diferentes ambientes eletrônicos, devido à formação de diferentes ligações coordenadas com o metal (FISHBACH, 2006).

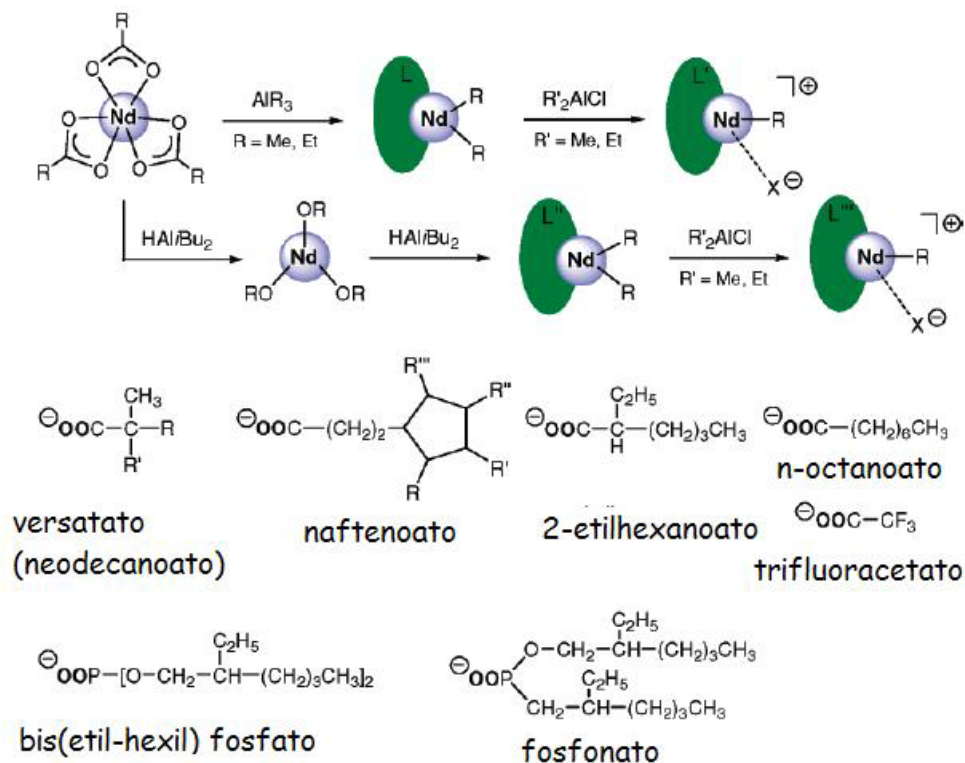


Figura 2.19 – Diferentes formas de ativação de oligômeros de carboxilatos de neodímio, a partir de formas diferenciadas para os organoalumínio (FISHBACH *et al*, 2006).

Os polidienos produzidos com os sistemas catalíticos aqui estudados podem ainda ter estruturas ramificadas e até mesmo ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Esses tipos de microestrutura são devidas à ocorrência de uma etapa mecanística conhecida como reincorporação de macromônmeros. Os catalisadores mais comumente usados para obtenção de polidienos com microestrutura ramificada são carboxilatos de cobalto, níquel e titânio. A eficiência desses metais, para geração de ramos longos pode ser colocada na seguinte ordem: Co > Ni > Ti (PIRES, 2002; PIRES, 2004). Os catalisadores à base de neodímio produzem polímeros essencialmente

lineares; no entanto, trabalhos mostram que a presença de um haleto de alquilalumínio, como o DEAC, em temperaturas de polimerização superiores a 90°C, permitem a formação de ramificações para esses catalisadores também (FERREIRA JR, 2005). A Tabela 2.4 mostra algumas condições que levam à formação de polibutadieno ramificado por meio do uso de catalisadores a base de cobalto e níquel.

Tabela 2.4 – Diferentes tipos de catalisadores e seus agentes de ativação (cocatalisadores) e possíveis modificadores (Base de Lewis) para formação de polibutadieno (KNAUF *et al*, 1995; JANG *et al*, 2002).

Catalisador	Haleto de alquilalumínio	Bases de Lewis	Mn*(10⁻³)	Mw*(10⁻³)	Lineariedade (VS/VM)
Co(octoato)₂	Et _{2,2} Al _{1,0} Cl _{0,8} ^a	-	72,0	262,0	0,76
Co(octoato)₂	Et _{1,6} Bu _{0,6} Al _{1,0} Cl _{0,8} ^a	-	76,1	283,0	0,75
Co(octoato)₂	Et _{1,6} Oct _{0,6} Al _{1,0} Cl _{0,8} ^a	-	77,0	285,0	0,87
Co(octoato)₂	EOAC	-	133,0	395,0	2,33
Co(octoato)₂	EOAC	Trietilamina	106,0	369,0	2,55
Co(octoato)₂	EOAC	Trietanolamina	117,0	399,0	2,31

Catalisador	Composição do catalisador	Bases de Lewis	1,4-Cis (%)	Conversã o (%)	Lineariedade (VS/VM)
Ni(naph)₂/	1:14:5:1	-	97,8	100	8,78
	1:14:4:2	-	97,5	100	4,19
BF₃OBU₂/	1:14:3:3	-	97,6	100	3,48
AlEt₃/Et₂Zn	1:14:2:4	-	97,5	100	2,76

O mecanismo cinético utilizado para explicar a formação de ramos pode ser observado na Figura 2.20. Esse mecanismo mostra que os macromônmeros com insaturações no final da cadeia são produzidos por meio de reação de transferência de cadeia espontânea. Além disso, ainda há a possibilidade de ocorrer reações de reincorporação de macromônmeros por meio das insaturações internas. Essa parte do mecanismo pode tanto ser responsável pela formação de dois ramos longos a cada reincorporação, como também pela formação de ciclos ao longo da cadeia polimérica.

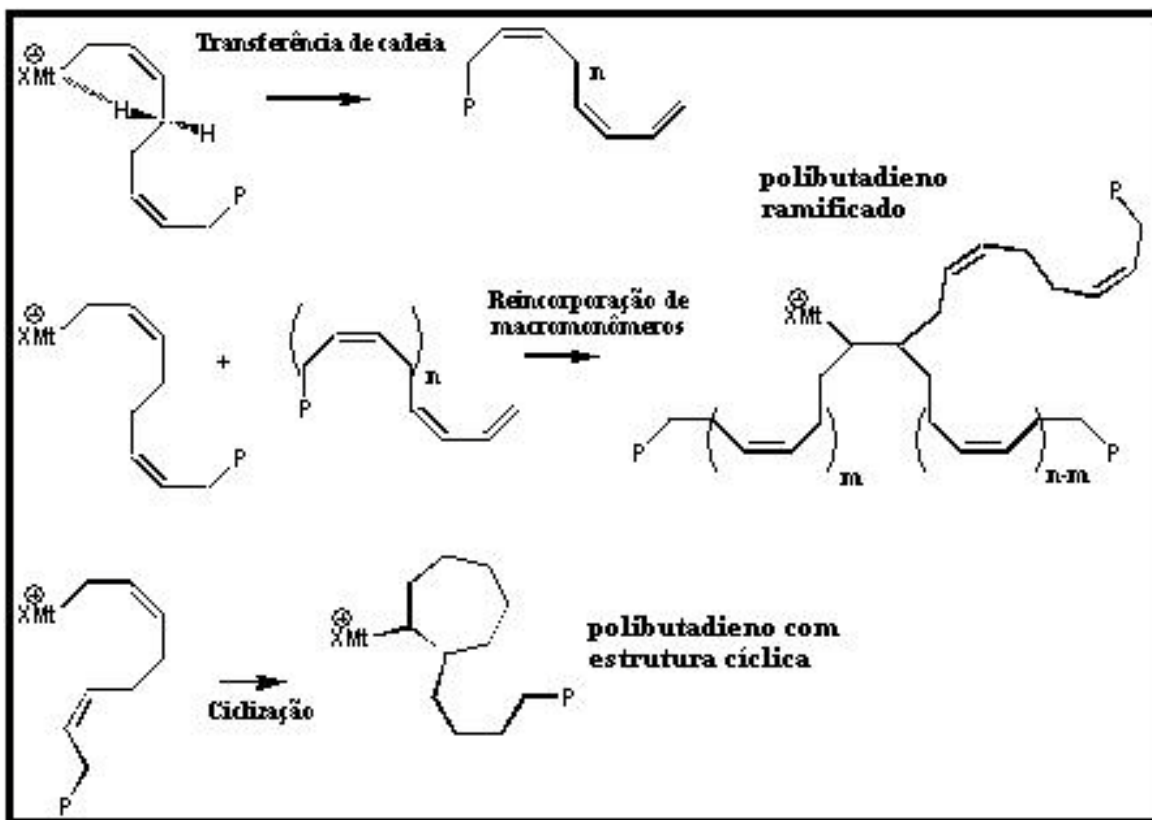


Figura 2.20 – Mecanismo de formação de ramificações longas (FERREIRA JR, 2005)

A presença de diferentes tipos de ramificações em diferentes quantidades pode exercer um efeito notável sobre a processabilidade dos polímeros obtidos (juntamente com as massas molares, polidispersão e o teor de unidades cis-1,4) (. Esse efeito pode ser observado durante a avaliação de diferentes tipos de polibutadienos produzidos por meio de catalisadores à base de neodímio, níquel e cobalto. Esses catalisadores produzem, nessa ordem, desde polímeros essencialmente lineares (catalisadores à base de neodímio), até polímeros altamente ramificados (catalisadores à base de cobalto). O aumento do teor de ramificações e da polidispersão tem uma influência significativa sobre a melhora nas propriedades de processamento dos elastômeros. Por outro lado, o teor de ramificações e a polidispersão tem influência negativa sobre a resistência a abrasão. Portanto, um balanço entre o teor de ramificações e as massas molares deve ser encontrado para obter um produto com aplicações desejáveis para comercialização (PIRES, 2006).

2.3 COMENTÁRIOS FINAIS

Os estudos já realizados indicam que catalisadores usados para polimerizar dienos apresentam comportamento complexo, altamente dependente das condições de preparo. Esses catalisadores parecem gerar múltiplos sítios, que tem comportamento cinético distinto. A polimerização segue o mecanismo padrão das polimerizações em cadeia, com possíveis etapas de reincorporação de macromônmeros e reticulação. A revisão sugere que os estudos desses sistemas de reações considerem simultaneamente aspectos ligados à preparação do catalisador e à reação de polimerização propriamente dita para explicar a natureza e as propriedades dos produtos finais obtidos.

3. COMPORTAMENTO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO DE 1,3 BUTADIENO COM CATALISADORES À BASE DE CARBOXILATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

3.1 OBJETIVO

Esse capítulo tem como objetivo apresentar os principais modelos cinéticos desenvolvidos para polimerização de 1,3-butadieno em solução com catalisadores à base de metais de transição. Os modelos encontrados na literatura limitam-se exclusivamente à simulação das taxas de polimerização, massas molares e polidispersão de polibutadienos produzidos por meio de catalisadores à base de neodímio e cobalto. A abordagem utilizada para geração desses modelos, na maior parte das vezes, inclui os balanços populacionais com solução algébrica, que não levam em consideração a existência de múltiplos sítios ativos nem a complexa formação dos sítios catalíticos. Os modelos desenvolvidos para descrever polimerizações em batelada serão destacados pelo fato da unidade de polimerização utilizada nesta tese ser uma unidade em batelada.

3.2 MODELOS CINÉTICOS PARA POLIMERIZAÇÃO EM BATELADA

A polimerização de 1,3-butadieno em solução com catalisadores organometálicos permite a obtenção de elastômeros com alto teor de unidades cis-1,4 (MARINA *et al*, 1991). No caso dos catalisadores à base de níquel e cobalto, as reações de reincorporação de macromônmeros que levam à formação de ramos longos e ligações cruzadas podem ocorrer (MAKOVTSKII *et al*, 2006). Logo, estruturas topológicas diferentes podem ser geradas, tornando esses sistemas catalíticos versáteis para formação de diversos tipos de elastômeros.

A modelagem da cinética de polimerização desses catalisadores tem sido feita de três formas: formulação dos balanços populacionais, admitindo a existência de um único sítio (HONIG *et al*, 1987); formulação dos balanços populacionais, admitindo a existência de múltiplos sítios (NITIRAHARDJO *et al*, 1992) e formulação dos balanços populacionais, admitindo a existência da etapa de reincorporação de macromônmeros (ESTRADA, 1988). Além dessas abordagens usadas para polimerizações em solução, os sistemas catalíticos à base de cobalto, níquel e neodímio são também usados para realizar a polimerização em fase gasosa, em sistemas contendo múltiplos reatores em série (AMINOVA *et al*, 2006).

HONIG *et al* (1987) utilizaram o esquema cinético apresentado na Tabela 3.1 para implementar um modelo matemático de polimerização, baseado na existência

de um único sítio ativo. O sistema de equações resultantes foi resolvido com a técnica de momentos. Foram conseguidas boas estimativas para conversão e para as massas molares médias. No entanto, a massa molar ponderal média e os índices de polidispersão foram superestimados em relação aos dados experimentais. Esse trabalho mostrou que a consideração de que existe um único sítio ativo não permite explicar as variações de massas molares observadas em um sistema catalítico à base de cobalto.

Soluções analíticas foram derivadas (LEE *et al*, 1994) para um modelo envolvendo um e dois sítios ativos, para um reator em batelada que usa o mesmo sistema catalítico estudado anteriormente (HONIG *et al*, 1987). Os dois casos foram resolvidos com a técnica de momentos, utilizando o conceito de estado quase estacionário para as espécies intermediárias $[C^*B]$ e $[C^*P_1]$ (ver Tabela 3.1). Dessa forma, foi possível derivar expressões analíticas para o consumo de monômero e para os primeiros momentos da distribuição. O modelo com um sítio ativo permitiu obter boas estimativas para a conversão e para massas molares ponderal médias; no entanto, o massa molar numérica média ficou super-estimada (o índice de polidispersão foi conseqüentemente subestimado).

Tabela 3.1 – Esquema Cinético proposto por Honig (com um único sítio ativo) para descrever a polimerização de 1,3-butadieno com catalisador à base de cobalto (HONIG *et al*, 1987).

Etapa Reacional	Reações	Constante Cinética
Formação de sítios ativos	$Co + Al + H_2O \rightarrow C^*$	K_i
Formação de produtos de reações paralelas	$Co + Al + H_2O \rightarrow E_p^*$	K_s
Iniciação	$C^* + M \rightarrow C^*P_1$	K_p
Propagação	$C^*P_r + M \rightarrow C^*P_{r+1}$	K_p
Transferência para o monômero	$C^*P_r + M \rightarrow C^*P_1 + Q_r$	K_c
Transferência para o buteno-1	$C^*P_r + B \rightarrow C^*B + Q_r$	K_b
Regeneração do sítio ativo	$C^*B + M \rightarrow C^*P_1 + B$	K_z
Desativação do catalisador	$C^*P_r \rightarrow Q_r + C$	K_t

O modelo implementado com dois sítios ativos permitiu obter boas estimativas para a conversão e as massa molares médias; no entanto, foi necessário introduzir um fator empírico de correção ϕ_2 para as expressões que descrevem as massas molares numérica média e ponderal média. Esse fator foi definido de forma a satisfazer a equação (3.1),

$$k_{p1}^2 \alpha_1 + k_{p2}^2 \alpha_2 = k_p^2 \alpha \beta_2 \quad (3.1)$$

onde α_1 e α_2 são parâmetros que definem a eficiência de formação de cada um dos sítios ativos e k_{p1} e k_{p2} são constantes de propagação para cada um dos sítios ativos com $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$. A expressão para a massa molar ponderal média, nesse caso, fica descrita pela seguinte expressão (3.2).

$$M_w = 2\beta_2 M_m \frac{k_p}{k_c} \left(1 - \frac{1 - \exp(-k_c X_1 / k_p Y_0)}{k_c X_1 / k_p Y_0} \right) \quad (3.2)$$

Na equação (3.2) k_p e k_c satisfazem as Equações (3.3) e (3.4), X_1 é o momento de ordem um para cadeias mortas ($X_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r Q_r$) e Y_0 é o momento de ordem zero para cadeias vivas ($Y_0 = \sum_{r=1}^{\infty} C P_r$).

$$k_{p1} \alpha_1 + k_{p2} \alpha_2 = k_p \alpha \quad (3.3)$$

$$k_{c1} \alpha_1 + k_{c2} \alpha_2 = k_c \alpha \quad (3.4)$$

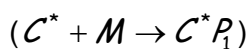
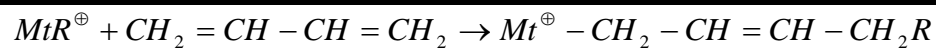
O mesmo sistema de equações estudado por Lee foi resolvido com a técnica de momentos, sem necessidade de usar a hipótese de estado quase estacionário (NITIRAHARDJO *et al*, 1992). Foram obtidos resultados muito parecidos com os apresentados por Lee, tanto para o caso em que se admitia a existência de um único sítio ativo como no caso em que se admitia a existência de dois sítios ativos.

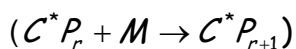
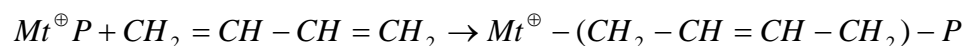
Uma outra abordagem, simplificada, foi utilizada para a modelagem cinética da polimerização com o sistema catalítico $\text{NdCl}_3/\text{TIBA}$ (tri-isobutilalumínio) (IOVU *et al*, 1999). O modelo considera as etapas descritas na Tabela 3.2 para descrever a dinâmica do consumo de monômero e da concentração de sítios ativos. O trabalho propõe a existência de reações de terminação e de transferência de cadeia para esse sistema catalítico, como abordado nos demais trabalhos descritos nos parágrafos posteriores.

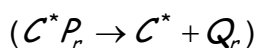
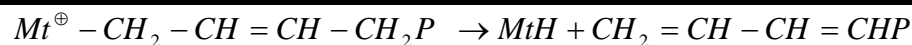
Tabela 3.2 – Esquema cinético para polimerização de 1,3-butadieno com catalisador NdCl_3 (IOVU, 1999).

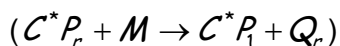
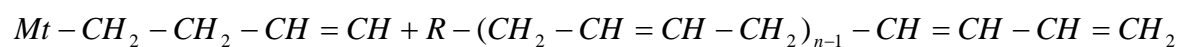
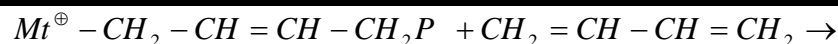
Ativação

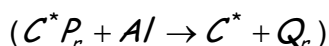
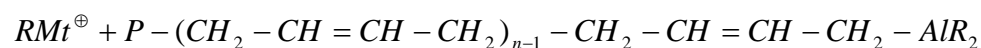
**Iniciação**

**Propagação**

**Transferência de cadeia espontânea**

**Transferência de cadeia para o monômero**

**Transferência de cadeia para a alquilalumínio**



A abordagem cinética mais completa já publicada para descrever esses sistemas catalíticos foi implementada por ESTRADA (1988) e leva em consideração a possível formação de ramos, por meio de um catalisador à base de cobalto. Esse trabalho admite a existência de dois sítios ativos diferentes, um dos quais produz polímeros de massa molar mais baixa que o outro. O modelo também considera a etapa de reincorporação de macromônmeros. As equações provenientes dos balanços populacionais foram resolvidas com a técnica de momentos, obtendo-se boas estimativas para a conversão e massas molares médias. Os resultados numéricos obtidos com a inclusão da etapa de reincorporação de macromônmeros foram comparados com os resultados numéricos gerados com o modelo que não leva

em consideração essa etapa (Figura 3.1). Foi observado que a massa molar numérica média (M_n) prevista pelo modelo que admite a presença de ramificações é superestimada, enquanto o modelo que considera a reincorporação permite um bom ajuste para a massa molar numérica média (M_n) e ponderal média (M_w).

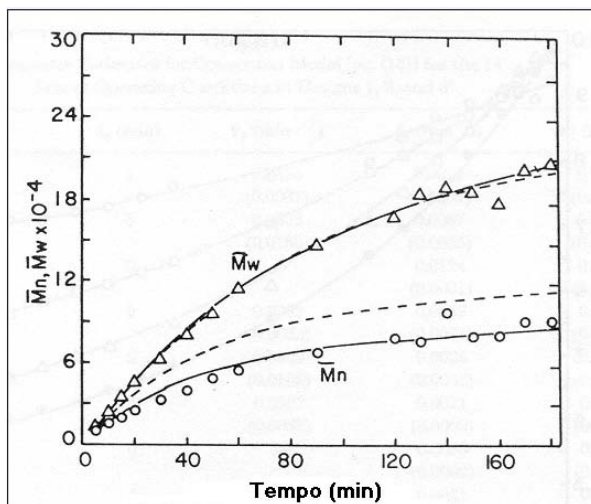


Figura 3.1 – Comparação entre as massas molares numérica e ponderal médio vs tempo utilizando um modelo com formação de ramificações (-) e sem ramificações (--) (ESTRADA, 1988).

Outros trabalhos também procuram descrever as taxas de polimerização e as massas molares médias por meio de modelos simplificados para vários outros tipos de sistemas catalíticos utilizados para realizar a polimerização de 1,3 – butadieno (HONIG *et al*, 1987). A Tabela 3.3 mostra as expressões algébricas usadas para cálculo das taxas de polimerização (ou concentração de monômeros) para vários sistemas catalíticos. As diferentes expressões resultam de diferentes combinações das etapas descritas na Tabela 3.1. As massas molares médias podem ser calculadas, nesses casos, com as expressões apresentadas na Tabela 3.4. Em todos os casos, desprezam-se as variações de volume e de viscosidade ao longo da reação.

Tabela 3.3 – Equações de taxa geradas para alguns sistemas catalíticos na polimerização de 1,3-butadieno (HONIG *et al*, 1987).

Sistema Catalítico	Equações de Taxas
--------------------	-------------------

Co(acac)₃ / Et₂AlCl / H₂O	$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p t (T < 25^\circ C)$ $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p}{k_t} \ln(1 + k_t [C^*]_0 t) (t > 25^\circ C)$
CoCl₂ 4C₅H₅N / Et₂AlCl / H₂O	$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p k_c}{k_c - k_t} \left[\frac{1}{k_t} (1 - \varepsilon^{-k_t t}) - \frac{1}{k_c} (1 - \varepsilon^{-k_t c t}) \right]$
Co(acac)₃ / Al(i-Bu)₃ / H₂O	$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p [C^*]}{k_c [C^*]_0} \ln(1 + k_c [C^*]_0 t)$
CoF₂ / Et₃Al₂Cl₃	$R_p = k [Co] [M]^2$
Ni(II)Estearato / Et₂AlCl	$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_{p2} [C^*]_t + \frac{[C^*]}{k_r} (k_{p1} - k_{p2}) (1 - e^{-k t})$
Ni(II)carboxilato / BF₃*Et₂O / AlEt₃	$R_p = \alpha k_p [C]_0 [M]$
Ti₄ / Al(i-Bu)₃	$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p [C]_0}{k_d} (1 - e^{-k_d t})$
Ti₂Cl₂ / Al(i-Bu)₃	$R_p = k_p [Ti_2Cl_2] [M]$

[M] concentração de monômero, [C*] concentração de sítios ativos, K_p constante de propagação, K_d constante de desativação, K_t constante de transferência de cadeia espontânea, [C^o] concentração inicial de catalisador

Tabela 3.4 – Equações para representar as massas molares médias em sistemas catalíticos a base de níquel e titânio (HONIG *et al*, 1987).

Sistema Catalítico	Equações para massas molares médias
---------------------------	--

Ni(II)Estearato / Et₂AlCl	$P_N = \frac{\int_0^t R_p dt}{[C^*] + \int_0^t R_{fm} dt}$ $\int_0^t R_p dt = [M]_0 x$ $R_{fm} = [k_{fm1}[C^*]e^{-k_p t} + k_{fm2}[C^*](1 - e^{-k_p t})][M]$
Ni(II)carboxilato/ BF₃*Et₂O / AlEt₃	$\frac{1}{P_N} = \frac{k_{tm}}{k_p} + \frac{\alpha[C]_0}{x[M]_0}$
TiI₄ / Al(i-Bu)₃	$M_N = m_0[M]_0 \left[\frac{[k_p x]}{k_p [C]_0 - k_{td} [A] \ln(1 - x)} \right]$

[M] concentração de monômero, [C*] concentração de sítios ativos, K_p constante de propagação, K_{tm} constante de transferência de cadeia para o monômero, [C^o] concentração inicial de catalisador, x conversão do monômero, P_N nível médio de polimerização.

3.3 – MODELAGEM DAS REAÇÕES EM FASE GASOSA E DE REATORES CSTR

As polimerizações em fase gasosa foram descritas para catalisadores à base de carboxilatos de neodímio suportados em sílica, com diversos tipos de apparatus experimentais. Os estudos foram conduzidos em mini-reatores para caracterizar o desenvolvimento inicial da partícula polimérica, com vazões baixas de 1,3-butadieno. Nesse caso, a modelagem clássica da partícula é necessária, como normalmente é feito nas polimerizações com catalisadores Ziegler-Natta convencionais. O desenvolvimento das equações de balanço de massa e energia na partícula polimérica e os balanços populacionais necessários para simulação das massas molares médias e da polidispersão são apresentados por (BARTKE *et al*, 2003, LING *et al*, 2000, NI *et al*, 2004, ZHAO *et al*, 2001). Esses modelos não são apresentados aqui por não estarem relacionados ao escopo da tese.

As polimerizações em reatores contínuos em série também foram estudadas para esse sistema catalítico (AMINOVA *et al*, 2006). Nesse caso, foi desenvolvido um esquema de balanços de massa e energia, com o objetivo de otimizar as condições de processo e a quantidade de reatores necessários para melhorar a qualidade do elastômero produzido com um catalisador do Grupo I (NdCl₃ · L) ativado com hidreto de diisobutilalumínio. As Figura 3.2 e 3.3 mostram alguns resultados de simulações provenientes dessa abordagem, indicando diferentes

condições de processo que podem ser modificadas para otimizar propriedades como a polidispersão e a quantidade de polímero produzido. Como no caso anterior, esses modelos não são aqui descritos em detalhe, porque o processo de interesse desta tese ocorre em modo batelada.

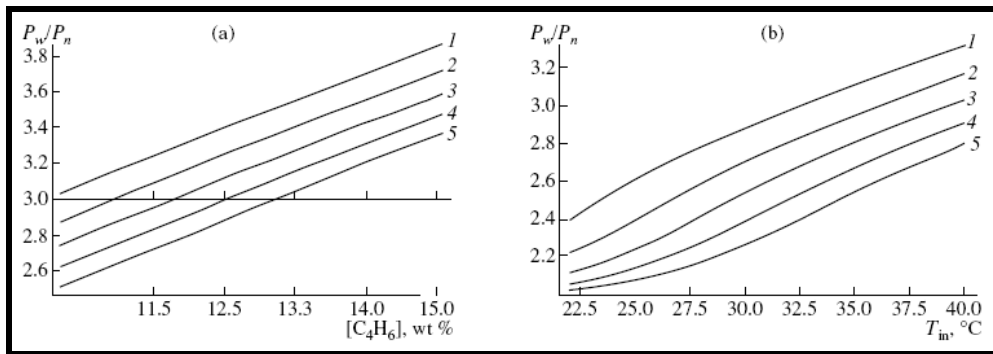


Figura 3.2 – Efeitos da concentração de monômero e da temperatura de entrada no reator inicial da série sobre a polidispersão em diferentes vazões de entrada (1) 30 (2) 35 (3) 40 (4) 45 (5) 50 t/h (AMINOVA *et al*, 2006)

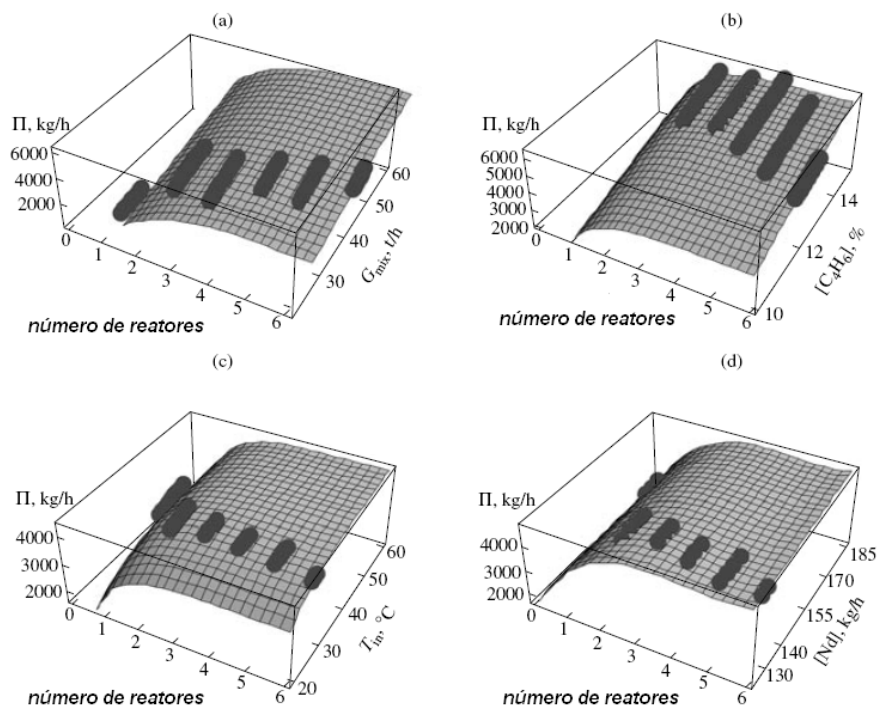


Figura 3.3 – Vazão de retiradas dos reatores CSTR's em função da vazão da mistura reacional (G_{mix}); concentração de butadieno; temperatura de entrada (T_{in}); concentração de neodímio (AMINOVA *et al*, 2006).

3.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Esse capítulo mostra que, embora seja certo que os sistemas catalíticos de interesse tenham múltiplos sítios ativos, apenas ESTRADA (1988) emprega um

modelo cinético com dois sítios para desenvolver a modelagem cinética da reação, levando em conta a reincorporação de macromônmeros. A formação desses sítios ativos é alvo de muitas investigações, que mostram a geração dos sítios ativos por meio da interação entre o alquilalumínio e o haleto de organoalumínio utilizados para a formulação dos complexos catalíticos de lantanídeos. Além disso, podem ocorrer transformações de um sítio em outro, com diferentes características cinéticas, durante a síntese do catalisador (que compreende etapas de combinação dos reagentes de envelhecimento e de polimerização). A presença de dieno durante a síntese do complexo catalítico, ou mesmo durante a polimerização, pode levar à formação de sítios ativos com diferentes características (WANG *et al*, 2005). Nesse caso, a formação de sítios ativos mais resistentes a impurezas e que perduram por um maior tempo pode ser observado (WANG *et al*, 2005). Portanto, existe uma ampla soma de condições que podem influenciar a natureza do catalisador e conseqüentemente, as propriedades finais dos polidienos formados. Além disso, percebe-se que esses sistemas catalíticos, dependendo da natureza do metal de transição, podem levar à produção de polímeros essencialmente linear (catalisadores de neodímio) ou de polímeros ramificados (catalisadores de cobalto, níquel e titânio). No entanto, a literatura não descreve uma maneira de simular sistemas catalíticos tão distintos por meio de um único esquema mecanístico.

É muito importante enfatizar que não existem modelos cinéticos detalhados propostos para representar a evolução das distribuições de massa molares ao longo da reação, como usualmente feito para outros sistemas de polimerização. Nesse caso, não foram ainda propostos modelos cinéticos que representem simultaneamente a evolução de variáveis operacionais (como conversão de monômeros) e moleculares (massas ponderais médias, polidispersão, grau de ramificações, teor de unidades cis-1,4, etc). Finalmente, é importante também observar que o controle da qualidade na planta industrial é feito em termos de viscosidade intrínseca do polímero, da viscosidade em solução do polímero e viscosidade Mooney. Essas variáveis ainda não foram incorporadas em modelos de processo.

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE DIENOS COM FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS

4.1 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo é apresentar um modelo cinético genérico para a polimerização em solução do 1,3-butadieno com catalisadores à base de neodímio (FERREIRA JR., 2005). O modelo foi desenvolvido para descrever polimerizações de olefinas e diolefinas, envolvendo o mecanismo de reincorporação de macromônmeros, que promove a formação de ramos longos. Este modelo será utilizado para simular reações de polimerizações de 1,3-butadieno. Os sistemas catalíticos mencionados nessa tese são capazes de produzir polibutadienos lineares e/ou com ramificações longas e ligações cruzadas.

Serão descritas duas formas do modelo: a primeira é baseada na técnica dos momentos e será utilizado para simulação das massas molares médias, teor médio de ramificação e taxas de polimerização; a segunda é baseada na técnica de colocação ortogonal e será utilizada para geração das distribuições de massas molares e teores médios de ramificações. Os modelos foram desenvolvidos a partir de um esquema cinético que envolve as etapas de iniciação, propagação, transferência de cadeia espontânea e para um agente de transferência de cadeia e reincorporação de macromônmeros terminais e internas. Foram considerados até três sítios, para tornar possível a simulação de altas polidispersão em ambos os modelos.

Como os modelos propostos permitem a análise de problemas que envolvem a formação de polibutadienos ramificados por meio de reações de reincorporação, podem ser utilizados para simulação de sistemas catalíticos à base de neodímio, titânio, níquel e cobalto. Assim, um mesmo modelo pode simular sistemas catalíticos utilizados industrialmente como aqueles descritos no Capítulo 2 e apresentados na Tabela 2.2.

4.2 HIPÓTESES EMPREGADAS NA MODELAGEM

A primeira forma do modelo proposto para simular a polimerização de 1,3-butadieno usa a técnica de momentos. Utilizam-se as seguintes hipóteses para o desenvolvimento dessa forma do modelo.

- a) Foram consideradas apenas duas dimensões moleculares: o tamanho da cadeia e a quantidade de ramos longos.

- b) A constante cinética de reincorporação de macromônômeros foi considerada como independente do tamanho da cadeia.
- c) Foi considerada a operação isotérmica.
- d) Os sítios ativos apresentam a mesma reatividade, mas produzem matérias diferentes.
- e) Foram inseridas etapas de desativação bimolecular do catalisador e de desativação na presença do aquilalumínio.
- f) O meio é homogêneo e perfeitamente misturado.
- g) As etapas do mecanismo são elementares.

A segunda forma do modelo proposto para simular a polimerização de 1,3-butadieno usa a técnica de colocação ortogonal para descrever as distribuições de massa molares e de ramos. Utilizam-se as seguintes hipóteses para o desenvolvimento dessa forma do modelo.

- a) Foram consideradas quatro dimensões moleculares: tamanho de cadeia, quantidade de ramos longos e quantidade de duplas ligações;
- b) A constante cinética de reincorporação de macromônômeros foi considerada como uma função da quantidade de insaturações da cadeia;
- c) Foi considerada a operação isotérmica;
- d) Os sítios ativos apresentam a mesma reatividade, mas produzem materiais diferentes;
- e) Foram inseridas etapas de desativação bimolecular do catalisador e de desativação promovida por alquilalumínio;
- f) O meio é homogêneo e perfeitamente misturado;
- g) As etapas do mecanismo são elementares.

4.3 DESENVOLVIMENTO DA FORMA DO MODELO QUE UTILIZA A TÉCNICA DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL

A Tabela 4.1 mostra o mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização de dienos com formação de ramos longos. O esquema inclui etapas de iniciação de cadeia, propagação, reincorporação de cadeias mortas por meio de insaturações, desativação bimolecular e desativação para um agente de desativação (nesse caso o alquilalumínio). Foram feitos balanços populacionais para as seguintes espécies: polímero vivo, polímero morto proveniente de reações de transferência de cadeia espontânea (ou seja, com insaturações no final da cadeia) e polímero morto

proveniente de reações de transferência de cadeia para um agente de transferência de cadeia (alquilalumínio).

Tabela 4.1 – Mecanismo cinético utilizado para geração das equações de balanço populacional do modelo baseado na técnica de colocação ortogonal.

Etapa Reacional	Reações	Constante Cinética
Iniciação	$Cat^s + Cocatalisador \rightarrow Cat^{s(*)}$	$K_i^{(s)}$
	$Cat^{s(*)} + M \rightarrow P_{1,0,1}^{s(*)}$	
Propagação	$P_{i,b,m}^{s(*)} + M \rightarrow P_{i+1,b,m+1}^{s(*)}$	$K_p^{(s)}$
Transferência de cadeia	$P_{i,b,m}^{1(*)} \rightarrow D_{i,b,m+1}^- + Cat^{s(*)}$	$K_t\beta^{(s)}$
Agente de transferência de cadeia (ATC)	$P_{i,b,m}^{s(*)} + ATC \rightarrow D_{i,b,m+1}^- + Cat^{s(*)}$	$K_{ATC}^{(s)}$
Reincorporação de Macromônmeros (insaturação interna)	$P_{i,b,m}^{s(*)} + D_{j,c,n}^- \rightarrow P_{i+j,b+c+2,m+n-1}^{s(*)}$	$K_f^{(s)c}$
Reincorporação de Macromônmeros (insaturação final)	$P_{i,b,m}^{1(*)} + D_{j,c,n}^- \rightarrow P_{i+j,b+c+1,m+n-1}^{1(*)}$	$K_b^{(s)c}$
Ciclização	$P_{i,b,m}^{s(*)} \rightarrow P_{i,b,m-1}^{s(*)}$	$K_c^{(s)}$
Desativação bimolecular	$P_{i,b,m,p}^{s(*)} + Cat \rightarrow D_{i,b,m}$	K_{ds}
Desativação por um agente de desativação	$P_{i,b,m,p}^{s(*)} + AD \rightarrow D_{i,b,m}$	K_{ds}
Interconversão de sítios na presença de Alquilalumínio	$P_{i,b,m}^{s(*)} + Alq \rightarrow P_{i,b,m}^{s+1(*)}$	K_{tr}^s

A etapa de ciclização foi colocada ilustrativamente no esquema cinético da Tabela 4.1, mas não foi utilizada efetivamente para desenvolver os balanços apresentados nas próximas seções. Embora a ciclização possa causar a desativação do catalisador ativo e modifique propriedades do polímero final, imagina-se que essa etapa ocorra em pequenas proporções pouca significativas.

4.3.1 Balanço de massa

a) Balanço de massa para o monômero

$$\frac{dM}{dt} = - \left(\sum_{s=1}^N K_i^{(s)} \text{Cat}^{(s)} \right) M - \left(\sum_{s=1}^N K_p^{(s)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{i,b,m}^{(s)} \right) M \quad (4.1)$$

Nesse balanço considera-se que o monômero pode ser consumido nas etapas de iniciação e de propagação para cada um dos dois sítios ativos diferentes.

b) Balanços de massa para os sítios ativos

$$\begin{aligned} \frac{d\text{Cat}^{(1)}}{dt} = & -K_{tr}^1 \text{Alq Cat}^{(1)} - K_i \text{MCat}^{(1)} + K_{t(1)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(1)} \\ & + K_{atc(1)} \text{ATC} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(1)} - Kd_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(1)} \text{Cat}^{(1)} \\ & - Kd_2 \text{ATC Cat}^{(1)} - Kd_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(1)} \text{Cat}^{(1)} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\text{Cat}^{(2)}}{dt} = & -K_i^{(2)} \text{Cat}^{(2)} M - K_{tr}^{(2)} \text{Alq Cat}^{(2)} + K_{tr}^{(1)} \text{Alq Cat}^{(1)} + K^{(2)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P^{(2)} \\ & + K_{atc}^{(2)} \text{ATC} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(2)} - Kd_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(2)} \text{Cat}^{(2)} \\ & - Kd_2 \text{ATC Cat}^{(2)} - Kd_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(2)} \text{Cat}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\text{Cat}^{(3)}}{dt} = & -K_i^{(3)} \text{Cat}^{(3)} M - K_{tr}^3 \text{Alq Cat}^{(3)} + K_{tr}^{(2)} \text{Alq Cat}^{(2)} + K_{t(3)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(3)} \\ & + K_{atc}^{(3)} \text{ATC} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(3)} - Kd_3 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(3)} \text{Cat}^{(3)} \\ & - Kd_3 \text{ATC Cat}^{(3)} - Kd_3 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{i,b,m}^{(3)} \text{Cat}^{(3)} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Os balanços admitem que as etapas de desativação independem da espécie ativa considerada.

c) Balanço para o polímero gerado pela etapa de iniciação

$$\frac{dP_{1,0,1}^{(s)}}{dt} = +K_{tr}^{(s-1)} Alq P_{1,0,1}^{(s)} - K_{tr}^{(s)} Alq P_{1,0,1}^{(s)} + K_i M Cat^{(s)} - K_p^{(s)} M P_{1,0,1}^{(s)} - K^{(s)} P^{(s)} - K_{ATC}^{(s)} ATC P_{1,0,1}^{(s)} - K_{d(s)} P_{1,0,1}^{(s)} Cat - K_{d(s)} AD Cat^{(s)} \quad (4.5)$$

onde $Cat = \sum_{s=1}^N Cat^s$ e $K_{tr}^{(0)} = 0$

Esse balanço trata da espécie ativa formada logo após a iniciação. Nesse caso, nenhum ramo pode existir e o sítio ativo deve estar sempre localizado no carbono um da cadeia. Esse balanço em especial é diferente dos outros demais porque o termo de iniciação não altera as demais espécies vivas

d) Balanço populacional para o polímero vivo

$$\frac{dP_{i,b,m}^{(s)}}{dt} = +K_{tr}^{(s-1)} Alq P_{i,b,m}^{(s-1)} - K_{tr}^{(s)} Alq P_{i,b,m}^{(s)} - K_p^{(s)} M P_{i,b,m}^{(s)} - K_{ATC}^{(s)} P_{i,b,m}^{(s)} - K_{ATC}^{(s)} ATC P_{i,b,m}^{(s)} - K_b^{(j)} P_{i,b,m}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} D_{j,c,n} - K_b^{(j)} P_{i,b,m}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} D_{j,c,n}^= - K_f^{(i)} P_{i,b,m}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} D_{j,c,n} \quad (4.6)$$

e) Balanço populacional para o polímero morto com insaturação no final da cadeia

$$\frac{dD_{i,b,m}^=}{dt} = + \sum_{s=1}^N K_{\beta(s)} P_{i,b,n-1}^{(s)} - D_{i,b,m}^= \sum_{s=1}^N K_b^{(s)} (i) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} P_{j,c,n}^{(s)} - D_{i,b,m}^= \sum_{s=1}^N K_f^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} P_{j,c,n}^{(s)} \quad (4.7)$$

f) Balanço para o polímero morto com insaturação no interior da cadeia

$$\frac{dD_{i,b,m}}{dt} = + Alq \sum_{s=1}^N K_{atc}^{(s)} P_{i,b,m}^{(s)} - \sum_{s=1}^N K_b^{(s)} (i) D_{i,b,m} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} P_{j,c,n}^{(s)} + K_{d_1} Cat \left(\sum_{s=1}^N P_{i,b,m}^{(s)} \right) + K_{d_1} AD \left(\sum_{s=1}^N P_{i,b,m}^{(s)} \right) \quad (4.8)$$

4.3.2 Simplificações do modelo cinético

As equações de balanço desenvolvidas anteriormente são caracterizadas por quatro índices: o tamanho da cadeia, a quantidade de ramificações, a quantidade de duplas ligações e o carbono ativo da cadeia. Esses índices permitem que os balanços forneçam informações sobre as massas molares médias, as distribuições de massas molares, as quantidades de ramificações longas e as distribuições de ramificações longas. No entanto, as múltiplas dimensões desse problema tornam a solução do sistema de equações virtualmente intratável devido ao grande número de equações geradas, e ao custo computacional elevado. Adotar simplificações que possam tornar viável a resolução numérica do sistema de equações é fundamental. Tomando por base o sistema experimental estudado nesse trabalho, propõe-se inicialmente que as constantes de reincorporação dependem do número de insaturações na cadeia, que podem ser relacionados à composição e ao tamanho de cadeia na forma:

$$m = xi + \delta(i) \quad (4.9)$$

onde x é a fração molar do dieno incorporado numa cadeia de tamanho i . $\delta(i)$ é igual a zero para cadeias vivas e cadeias mortas sem insaturação terminal, e é igual a 1, para cadeias mortas sem insaturação terminal e para cadeias mortas com insaturação terminal.

A Equação (4.9) leva à seguinte simplificação:

$$\begin{aligned} \frac{d\pi_{i,b}^{(s)}}{dt} = & -K_{tr}^{(s)} A_i \pi_{i,b}^{(s)} + K_{tr}^{(s-1)} A_i \pi_{i,b}^{(s-1)} \\ & - K_p^{(s)} M_i \pi_{i,b}^{(s)} + K_p^{(s)} M_{i-1,b} \pi_{i-1,b}^{(s)} - K_{\beta}^{(s)} \pi_{i,b}^{(s)} + K_{ATC}^{(s)} \pi_{i,b}^{(s)} \\ & - K_b^{(s)} \pi_{i,b}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} D_{j,c}^{(s)} - K_b^{(s)} \pi_{i,b}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} D_{j,c}^{(s)} \\ & + K_b^{(s)} \pi_{i,b}^{(s)} \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{c=0}^{b-1} D_{j,c}^{(s)} + K_b^{(s)} \pi_{i,b}^{(s)} \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{c=0}^{b-1} D_{j,c}^{(s)} \\ & - K_f \pi_{i,b}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} D_{j,c}^{(s)} + K_f \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{c=0}^{b-1} \pi_{j,c}^{(s)} D_{j,c}^{(s)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dD_{i,b}^=}{dt} = & + \sum_{s=1}^N K_{\beta(s)}^{(s)} D_{i,b}^= \\
& - \sum_{s=1}^N K_b^{(s)} D_{i,b}^= \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} D_{i,b}^= \\
& - \sum_{s=1}^N K_f^{(s)} D_{i,b}^= \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} D_{i,b}^=
\end{aligned} \tag{4.11}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dD_{i,b}}{dt} = & + \sum_{s=1}^N K_{ATC}^{(s)} D_{i,b} \\
& - D_{i,b} \left(\sum_{s=1}^N K_b^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} D_{i,c} \right) \\
& + K_{d1} \text{Cat} \left(\sum_{s=1}^N D_{i,b}^{(s)} \right) \\
& + K_{d2} \text{AD} \left(\sum_{s=1}^N D_{i,b}^{(s)} \right)
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Do ponto de vista prático, a distribuição de ramos longos não pode ser ainda medida experimentalmente por qualquer técnica experimental disponível. Usa-se, portanto, uma medida do teor médio de ramificações longas, que pode ser obtida em função do número total de ramos formados. Por isso, aplicando a técnica de momentos ao domínio da quantidade de ramificações, é possível obter o seguinte conjunto de equações de balanço de momentos para a quantidade de ramos.

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_i^{(l)(s)}}{dt} = & - K_{tr}^{(s)} \lambda_i^{(l)(s)} + K_{tr}^{(s-1)} \lambda_i^{(l)(s-1)} \\
& - K_p^{(s)} \lambda_i^{(l)(s)} + K_{pATC}^{(s)} \lambda_{i-1}^{(l)(s)} - K_{ATC}^{(s)} \lambda_i^{(l)(s)} \\
& - K_b^{(s)} \lambda_i^{(l)(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \mu_j^{(l)} - K_f \lambda_i^{(l)(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \mu_j^{(l)} \\
& + K_b^{(s)} (j) \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{d=0}^l \binom{l}{d} 2^{l-d} \sum_{e=0}^d \binom{d}{e} \mu_{i-j}^{e(*)} \mu_j^{d-e} \\
& + K_b^{(s)} (j) \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{d=0}^l \binom{l}{d} 2^{l-d} \sum_{e=0}^d \binom{d}{e} \mu_{i-j}^{e(*)} \mu_j^{d-e(=)} \\
& + K_f \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{d=0}^l \binom{l}{d} 2^{l-d} \sum_{e=0}^d \binom{d}{e} \mu_{i-j}^{e(*)} \mu_j^{d-e(=)}
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\frac{d\mu_i^{(l)}}{dt} = + \sum_{s=1}^N K_{\beta(s)} - \mu_i^{(l)(s)} K \sum_{s=1}^N \mu_{b(s)}^{(l)} \lambda_j^{(l)(s)} - \mu_j^{(l)(s)} K \sum_{s=1}^N D_{f(s)} \lambda_{i,b} \sum_{j=1}^{\infty} \mu_j^{(l)(s)} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_i^{(l)}}{dt} = & + \sum_{s=1}^N K_{atc}^{(s)} \mu_i^{(l)(s)} \left(K \sum_{s=1}^N \mu_{b(s)}^{(l)} \lambda_j^{(l)(s)} \right) \\ & + Kd_1 \text{Cat} \left(\sum_{s=1}^N \mu_i^{(l)(s)} Kd \right) AD_2 \left(\sum_{s=1}^N \mu_i^{(l)(s)} \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

onde $\lambda_j^{(l)}$, $\mu_j^{(1)}$, $\mu_j^{(1)}$ são os momentos de ordem (l) da distribuição de ramos para cadeias i, definidos como

$$\lambda_j^{(1)} = \sum_{b=1}^{\infty} b^l (t) \Pi_{i,b} \quad (4.16)$$

$$\mu_j^{(1)} = \sum_{b=1}^{\infty} b^l (t) D_{i,b}^- \quad (4.17)$$

$$\mu_j^{(1)} = \sum_{b=1}^{\infty} b^l (t) D_{i,b} \quad (4.18)$$

4.3.3 Técnica de colocação ortogonal adaptativa

Várias técnicas numéricas já foram utilizadas para geração de distribuições de massas molares (DPM), tais como a técnica de Galerkin (BUDDE *et al*, 1991 e CANU *et al*, 1991), a técnica de colocação ortogonal (ALVAREZ AND ALVAREZ, 1987, 1989 e PINTO *et al*, 1999) e técnica de Monte-Carlo.

A técnica de colocação ortogonal baseia-se na hipótese de que as distribuições de massas molares podem ser representadas por meio de uma aproximação polinomial na forma.

$$u(i, t) = \Theta(i) \sum_{k=1}^N a_k (i, t) l_k (i) \quad (4.19)$$

onde a função $\Theta(i)$ é uma função de referência estritamente positiva e integrável no domínio da variável discreta (i), $a_k (i, t)$ são os coeficientes da expansão polinomial e $l_k (i)$ é um conjunto de polinômios na variável discreta (i), conhecidos como polinômios interpoladores de Lagrange, definidos como.

$$l_k(i) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq k}}^N \frac{(i - s_j)}{(s_k - s_j)} \quad (4.20)$$

onde s_n são os chamados pontos de colocação.

A escolha da função de referência $\Theta(i)$ é de grande importância para a correta representação das distribuições de massas molares, devendo ser tão similar à solução procurada quanto possível (PINTO AND BISCAIA, 1999). Nesse trabalho, a distribuição de Flory (Equação 4.21) é usada como função de referência, porque as distribuições das cadeias vivas e mortas seguem esse tipo de distribuição nos instantes iniciais de polimerização (quando a concentração de polímero é aproximadamente igual a zero).

Onde

$$\Theta(i) = q(1 - q)^{i-1} \quad (4.21)$$

$$q = \frac{R_p}{R_t + R_p} \quad (4.22)$$

R_p é a taxa global de propagação e R_t é a taxa global de terminação de cadeia.

A colocação ortogonal adaptativa pode ser implementada de várias formas diferentes, como descrito por PINTO e BISCAYA (1999), ALVAREZ e ALVAREZ (1987, 1989), CANU *et al* (1991), SAYER *et al* (1999) E NELE *et al* (2003). Uma opção simples é adaptar os parâmetros da função de referência ao longo do tempo de integração, mantendo a forma da função de referência constante. Outra opção mais complexa é mudar toda a forma da função de referência $\Theta(i)$ como função da solução numérica obtida, em tempos determinados da simulação. Dessa forma, após cada adaptação, a nova função de referência utilizada deve ser a solução encontrada na integração anterior. Uma terceira opção é integrar as equações de balanço populacional numa malha mais grosseira, de forma a encontrar uma representação aproximada da solução verdadeira.

Os pontos de colocação são escolhidos como as raízes do polinômio ortogonal, no intervalo discreto $[1, \infty)$ com peso $\Theta(i)$. Isso permite reduzir o erro das somas que definem as médias (PINTO e BISCAYA, 1999). Além dos pontos de colocação obtidos, um ponto adicional deve ser inserido para representar as cadeias de tamanho unitário, que introduzem as condições de contorno fundamentais para a correta representação dos balanços. Finalmente, a aproximação é inserida nas

equações de balanço, que são então resolvidos nos (N+1) pontos de colocação, ao invés de em todo o domínio de definição do problema.

4.3.4 Algoritmo da colocação ortogonal adaptativa

Os seguintes passos são utilizados para implementação da técnica de colocação ortogonal adaptativa:

1. Escolha da função de referência ($\Theta(i)$)
2. Escolha do número de pontos de colocação (N)
3. Cálculo dos pontos (N) de colocação
4. Integração dos coeficientes da aproximação polinomial ($a_k(t)$)
5. Adaptação da função de referência ($\Theta(i)$)
6. Voltar ao passo 3

A colocação ortogonal adaptativa tem como principais características o cálculo direto da distribuição de massas molares. Não há restrições quanto à forma da distribuição de massas molares obtidas, podendo ser utilizada para representação de curvas monomodais e multimodais. Além disso, as constantes cinéticas podem ser consideradas como funções de variáveis importantes do processo, como o tamanho das cadeias. Esta técnica não está sujeita a problemas de fechamento, já que a aproximação é utilizada diretamente nas equações de balanço populacional. Quanto ao custo computacional, quando bem implementada essa técnica permite realizar simulações muito mais rapidamente e em condições muito mais abrangentes do que quando se usam técnicas tipo Monte-Carlo.

A maior complicação numérica encontrada durante a obtenção das distribuições de massas molares com a técnica de colocação ortogonal adaptativa é o aparecimento de comportamento oscilatório nas extremidades da distribuição. Essas oscilações podem gerar problemas sérios de integração das equações de balanço, comprometendo a exatidão das simulações realizadas. Oscilações podem ser oriundas de duas causas fundamentais: (a) má escolha da função de referência $\Theta(i)$; (b) número inadequado de pontos de colocação. Contudo, independentemente da origem desse problema, as oscilações devem ser removidas da aproximação numérica durante a integração na fase de adaptação.

Detectada uma oscilação (a aproximação prevê concentrações negativas), a solução numérica é truncada no ponto em que a distribuição se anula ($i = i_{max}$). Usando a curva aproximada truncada, calcula-se o tamanho que concentra 95%

de massa do sistema ($i=i_c$). Em $i = i_c$, obtém-se o valor local da constante q da distribuição de Flory, como mostrado na Figura 4.1 e escrito na Equação 4.23.

$$q = \sqrt{\left(\frac{u(i_c+1)}{u(i_c)} \frac{u(i_c)}{u(i_c-1)} \right)} \quad (4.23)$$

Para i maior que i_c , obtém-se a expressão suavizada:

$$u(i) = u(i_c)q^{i-i_c} \quad (4.24)$$

A curva pode então ser renormalizada, para satisfazer o balanço global de massa do sistema.

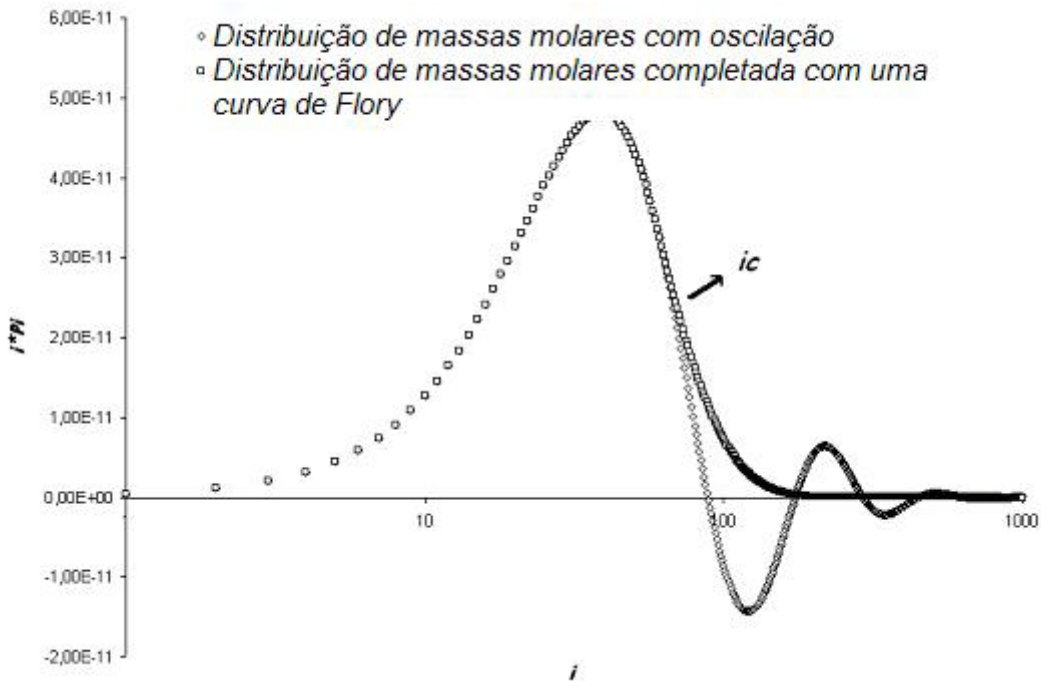


Figura 4.1 – Aspecto da curva de distribuição de massas molares antes e depois de aplicar uma curva de Flory após o ponto crítico (i_c)

A técnica de colocação ortogonal pode ser então aplicada nas variáveis resultantes na forma.

$$\lambda_j^{(1)} = \Theta(j)^{(1)} \sum_{k=0}^{NPC} a_k(t) l_k(j) \quad (4.25)$$

$$\lambda_j^{(2)} = \Theta(j)^{(2)} \sum_{k=0}^{NPC} b_k(t) l_k(j) \quad (4.26)$$

$$\mu_j = \Lambda(j) \sum_{k=0}^{NPC} d_k(t) l_k(j) \quad (4.27)$$

$$\mu_j^{(=)} = \Phi(j) \sum_{k=0}^{NPC} g_k(t) l_k(j) \quad (4.28)$$

resultando nas equações diferenciais para o índice d mostrado na forma.

$$\begin{aligned} \frac{d(d_k(t))}{dt} = & - \sum_{s=1}^N \frac{K_{ATC}^{(s)} ATC}{L(i)} Q(i)^{(s)} \sum_{k=0}^{NPC} a_k(t) l_k(i) \\ & - \sum_{s=1}^N K_b^{(s)}(i) \sum_{k=0}^{NPC} d_k(t) l_k(i) \sum_{j=1}^{\infty} Q(i)^{(s)} \sum_{k=0}^{NPC} a_k(t) l_k(i) \\ & - \frac{K_{d1} Cat}{L(i)} \left(\sum_{s=1}^N Q(i)^{(s)} \sum_{k=0}^{NPC} a_k(t) l_k(i) \right) \\ & - \frac{K_{d2} AD}{L(i)} \left(\sum_{s=1}^N Q(i)^{(s)} \sum_{k=0}^{NPC} a_k(t) l_k(i) \right) \end{aligned} \quad (4.29)$$

onde $\Theta(i)$ é a função de referência utilizada ao longo da adaptação. No início da integração foi utilizada a distribuição de Flory como função de referência. O modelo foi integrado numericamente com o pacote DASSL (PETZOLD, 1982).

4.4 DESENVOLVIMENTO DA FORMA DO MODELO QUE UTILIZA A TÉCNICA DOS MOMENTOS

A técnica de momentos foi utilizada para gerar um modelo simplificado que foi utilizado para gerar uma estrutura inicial para os parâmetros cinéticos. Esse modelo está baseado no mesmo esquema cinético apresentado na Tabela 4.1, com exceção da etapa de reincorporação de insaturações no interior da cadeia polimérica. A razão para isso está relacionada ao fato desse termo cinético não gerar uma solução fechada para as equações dos momentos. Os balanços para cada uma das espécies são apresentados nas expressões abaixo:

$$\frac{dM}{dt} = - M \left(\sum_{s=1}^N K_i^{(s)} Cat^{(s)} + K_p^{(s)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{i,b}^{(s)} \right) \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\text{Cat}^{(s)}}{dt} = & -K_{tr}^{(s)} \text{Alq Cat}^{(s)} + K_{tr}^{(s-1)} \text{Alq Cat}^{(s-1)} - K_i^{(s)} \text{Cat}^{(s)} M \\ & + K_{\beta}^{(s)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{i,b}^{(s)} - K_{d1} \text{Cat}^{(s)} \sum_{s=1}^N \left(\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{i,b}^{(N)} \right) - K_{d1} \text{Cat}^{(s)} AD \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{i,b}^{(s)}}{dt} = & -K_p^{(s)} P_{i,b}^{(s)} + K_{p\beta}^{(s)} P_{i-1,b}^{(s)} M - K_{tr}^s \text{Alq} P_{i,b}^{(s)} + K_{tr}^{(s-1)} \text{Alq} P_{i,b}^{(s-1)} - K^{(s)} P^{(s)} \\ & - K_b^{(s)} P_{i,b}^{(s)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} D_{i,b} + K_b^{(s)} \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{c=0}^{b-1} P_{i-j,b-c-1}^{(s)} D_{j,c} \\ & - K_f^{(s)} P_{i,b}^{(s)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} D_{i,b}^= + K_f^{(s)} \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{c=0}^{b-1} P_{i-j,b-c-1}^{(s)} D_{j,c}^= \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dD_{i,b}^=}{dt} = & + \sum_{s=1}^N K_{\beta}^{(s)} P_{i,b}^{(s)} \\ & - D_{i,b}^= \left\{ \sum_{s=1}^N K_f^{(s)} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{i,b}^{(s)} \right\} \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\frac{dD_{i,b}}{dt} = + \sum_{s=1}^N K_{atc}^{(s)} P_{i,b}^{(1)} \quad (4.34)$$

Definindo-se os momentos na forma

$$\lambda_{q,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} i^q b^l P_{i,b} \quad (4.35)$$

$$\mu_{q,l}^= = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} i^q b^l D_{i,b}^= \quad (4.36)$$

$$\mu_{q,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} i^q b^l D_{i,b} \quad (4.37)$$

chega-se a

$$\frac{dM}{dt} = -M \left(\sum_{s=1}^N K_i^{(s)} \text{Cat}^{(s)} + \sum_{s=1}^N K_p^{(s)} \binom{(s)}{0,0} \right) \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\text{Cat}^{(s)}}{dt} = & -K_{tr}^{(s)} \text{Alq Cat}^{(s)} + K_{tr}^{(s-1)} \text{Alq Cat}^{(s-1)} - K_i^{(s)} \text{Cat}^{(s)} M + K_{\beta}^{(s)} \binom{(s)}{0,0} \\ & - K_{d1} \text{Cat}^{(s)} - K_{0,0}^{(s)} \text{Cat}^{(s)} AD \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{q,l}^{(s)}}{dt} = & - K_{\beta}^{(s)} \lambda_{q,l}^{(s)} + K_{\beta}^{(s)} \mu_{q,l}^{(s)} - K_{tr}^{(s)} \lambda_{q,l}^{(s)} + K_{tr}^{(s-1)} \lambda_{q,l}^{(s-1)} - K_{f}^{(s)} \lambda_{q,l}^{(s)} \\ & - K_{\beta}^{(s)} \mu_{0,0}^{(s)} + K_{b}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} (i+j) (b+c+1) P_{i,b}^{(s)} D_{j,c}^{(s)} \\ & - K_{f}^{(s)} \lambda_{q,l}^{(s)} \mu_{0,0}^{(s)} + K_{f}^{(s)} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} (i+j) (b+c+1) P_{i,b}^{(s)} D_{j,c}^{(s)} \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$\frac{d\mu_{q,l}^{(s)}}{dt} = + \sum_{\beta=1}^N K_{\beta}^{(s)} \mu_{q,l}^{(s)} = K_{q,l}^{(s)} \left[\sum_{f=1}^N \mu_{0,0}^{(s)} \right] \quad (4.41)$$

$$\frac{d\mu_{q,l}}{dt} = + \sum_{s=1}^N K_{atc}^{(s)} \mu_{q,l}^{(s)} \quad (4.42)$$

As massas molares médias podem então ser definidos como:

$$M_n = \frac{\mu_{10}^{(s)} + \mu_{10} + \sum_{s=1}^N \lambda_{10}^{(s)}}{\mu_{00}^{(s)} + \mu_{00} + \sum_{s=1}^N \lambda_{00}^{(s)}} PM \quad (4.43)$$

$$M_w = \frac{\mu_{20}^{(s)} + \mu_{20} + \sum_{s=1}^N \lambda_{20}^{(s)}}{\mu_{10}^{(s)} + \mu_{10} + \sum_{s=1}^N \lambda_{10}^{(s)}} PM \quad (4.44)$$

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.45)$$

$$r = \frac{\mu_{01}^{(s)} + \mu_{01} + \sum_{s=1}^N \lambda_{01}^{(s)}}{\mu_{10}^{(s)} + \mu_{10} + \sum_{s=1}^N \lambda_{10}^{(s)}} PM \quad (4.46)$$

4.5 SIMULAÇÕES GERADAS PARA VALIDAR O MODELO

Foram realizadas simulações para reproduzir as distribuições de massas molares obtidas a partir de alguns experimentos realizados previamente (FERREIRA JR., 2005). Diferentemente, dos trabalhos observados na literatura foi utilizado um conjunto de dados da própria curva de distribuição de massa molar para estimação de parâmetros cinéticos (constante de propagação de cadeia, transferência de cadeia espontânea, transferência de cadeia para o alquilalumínio, reincorporação de macromônmeros, constante de desativação bimolecular e constante de desativação para o alquilalumínio) cada constante cinética foi estimada para os dois ou três sítios quando utilizados. Foi utilizado o método estocástico conhecido como

enxame de partículas para a estimação das constantes cinéticas (SCHWAB, 2007). Inicialmente, foi utilizada a distribuição com polidispersão de 3.2 (Figura 4.2), pois a polidispersão estreita, permite que apenas 2 sítios ativos possam ser suficientes para explicar a forma da distribuição e sua polidispersão. Um desses sítios produz um polímero de baixa massa molar, enquanto o outro leva à produção de polímeros ramificados, formados por meio da reincorporação de macromônômeros. A estimação foi realizada com estimativas iniciais obtidas previamente por meio do método Enxame de Partículas. Esses dados foram alimentados no programa Estima, que utiliza o método de máximaverossimilhança para estimação de parâmetros.

O resultado dessa simulação pode ser observado na Figura 4.2. Neste caso, percebe-se que ocorreu um bom ajuste entre as curvas experimentais e a simulada. Este resultado mostra que a hipótese da reincorporação é útil para simular as curvas de distribuição de massas molares do polibutadieno, principalmente por levar à geração de uma fração de polímero de alta massa molar. Com o objetivo de verificar a real necessidade de usar um mecanismo não linear de polimerização, foi realizada a mesma simulação utilizando um terceiro sítio ativo, sem a presença de reincorporação de macromônômeros. A comparação das duas simulações (Figura 4.3) permite observar que a fração de alta massa molar presente nos polímeros produzidos por esses catalisadores pode ser gerada por um terceiro sítio ativo. Nesse caso, no entanto, torna-se óbvio o aparecimento de um ombro na distribuição, que não pode ser explicado pelos dados experimentais. De forma geral, a hipótese de reincorporação permite o ajuste bem mais adequado de distribuição de massas molares.

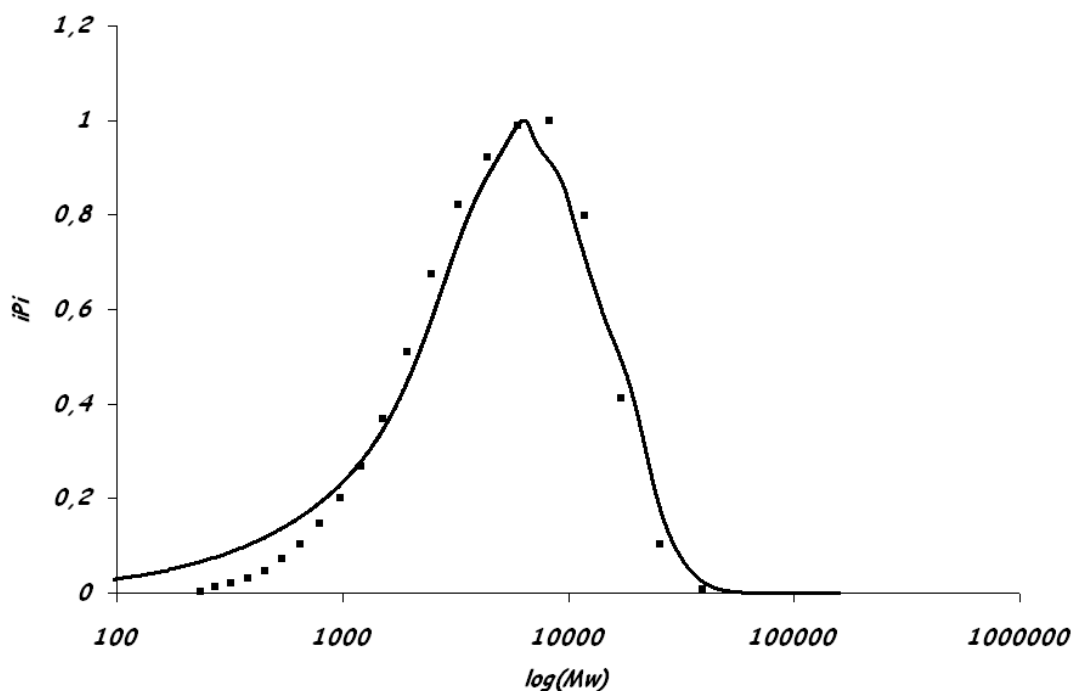


Figura 3.2. Curvas de distribuição estimada para os dados referentes a curva de distribuição estreita e monomodal com polidispersão 3.2.

As curvas de distribuição largas e bimodais, com polidispersões próximas de 4,0, foram estimadas com um modelo contendo três sítios ativos, admitindo-se a existência de reações de reincorporação de macromônmeros terminais que levam à produção de frações de polímeros de altas massas molares, produzindo um alargamento nas distribuições de massas molares. A Figura 4.3 mostra que um modelo com dois sítios, um dos quais reincorpora macromônmeros, leva a distribuições mais estreitas que o modelo com três sítios. No entanto, a polidispersão esperada não foi atingida nem mesmo quando foi utilizado o terceiro sítio ativo capaz de reincorporar macromônmeros (que alarga a distribuição de massas molares). Portanto, a configuração desenvolvida para esse modelo não permitiu ainda um ajuste adequado das distribuições de massas molares do polibutadieno. Neste caso, os mecanismos de produção das frações de polímeros de alta massa molar precisam ser descritos com maior fidelidade. Um possível problema é a formação de oligômeros de catalisador (KWAG, 2006). Isso será abordado nas próximas etapas do trabalho.

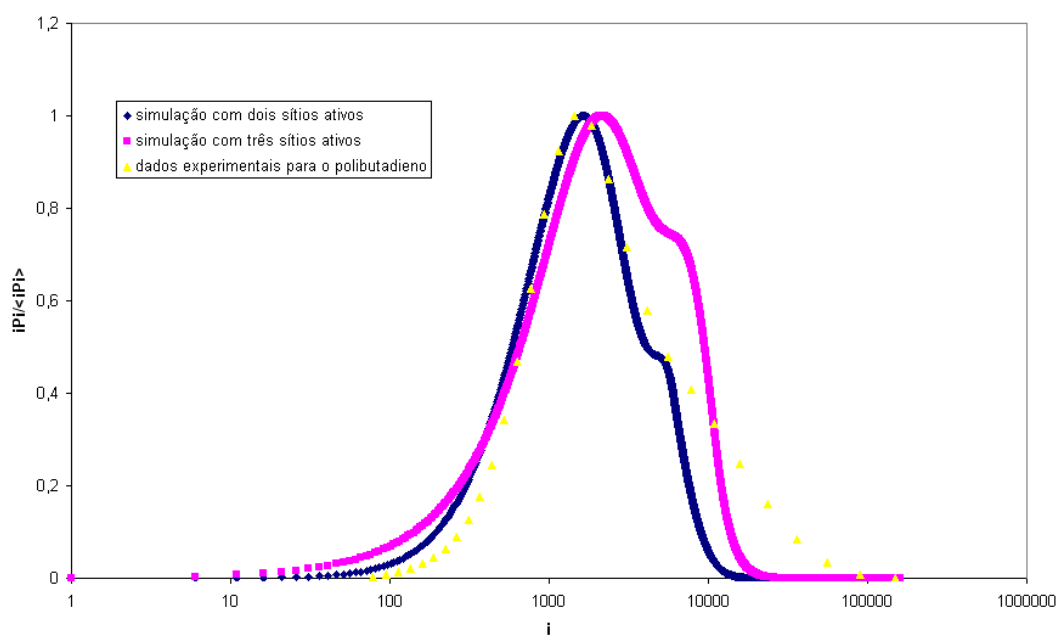


Figura 3.3. Curvas de Distribuição Estimada para os dados referentes a curva de distribuição estreita e monomodal com polidispersão 3.2

Tabela 3.2 – Valores estimados para cada constante cinética que compõem os modelos cinéticos.

Constantes Cinéticas	Sítio (1)	Sítio(2)	Sítio(3)
Constante de Propagação de cadeia (L/mol min)	20	703	800
Constante de Transferência de cadeia espontânea (1/min)	0.02	0.02	0.02
Constante de Transferência para alquilalumínio (1/min)	0	5	5
Constante de Reincorporação de cadeia (1/min)	0	51	200
Constante de desativação bimolecular (1/min)	58	58	58
Constante de desativação para o alquilalumínio (1/min)	0	0	0

4.6 NOMENCLATURA

Simbolo	Nomenclatura
M	Monômero
Alq	Alquíalumínio
ATC	Agente de transferência de cadeia
N	Número de sítios ativos (N = 3 nesse trabalho)
s	Sítio ativo
Cat ^(s)	Sítio catalítico s (s = 1,2,..,N)
$P_{i,b,m}^{(s)}$	Polímero vivo produzido no sito catalítico s com tamanho de cadeia <i>i</i> , quantidade de ramos <i>b</i> e número de insaturações <i>m</i>
$D_{i,b,m}$	Polímero morto sem insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>i</i> , quantidade de ramos <i>b</i> e número de insaturações <i>m</i>
$D_{i,b,m}^=$	Polímero morto com insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>i</i> , quantidade de ramos <i>b</i> e número de insaturações <i>m</i>
$\Pi_{i,b}^{(s)}$	Polímero vivo produzido no sito catalítico s com tamanho de cadeia <i>i</i> , quantidade de ramos <i>b</i>
$D_{j,c}$	Polímero morto sem insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>j</i> e quantidade de ramos <i>c</i>
$D_{j,c}^=$	Polímero morto com insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>j</i> e quantidade de ramos <i>c</i>
$\lambda_i^{(l)(s)}$	Momento de ordem <i>l</i> (quantidade de ramos) para o polímero vivo produzido no sito catalítico s com tamanho de cadeia <i>i</i>
$\mu_j^{(l)=}$	Momento de ordem <i>l</i> (quantidade de ramos) para o polímero morto com insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>i</i>
$\mu_j^{(l)}$	Momento de ordem <i>l</i> (quantidade de ramos) para o polímero morto sem insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>i</i>
$P_{i,b}^{(s)}$	Polímero vivo produzido no sito catalítico s com tamanho de cadeia <i>i</i> , quantidade de ramos <i>b</i>
$D_{i,b}$	Polímero morto sem insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>j</i> e quantidade de ramos <i>c</i>
$D_{i,b}^=$	Polímero morto com insaturação terminal com tamanho de cadeia <i>j</i> e quantidade de ramos <i>c</i>
$\lambda_{q,l}^{(s)}$	Momento de ordem q (tamanho de cadeia) e ordem <i>l</i> (quantidade de ramos) para o polímero vivo produzido no sito catalítico s
$\mu_{q,l}^=$	Momento de ordem q (tamanho de cadeia) e ordem <i>l</i> (quantidade de ramos) para o polímero morto com insaturação terminal
$\mu_{q,l}$	Momento de ordem q (tamanho de cadeia) e ordem <i>l</i> (quantidade de ramos) para o polímero morto sem insaturação terminal
a_k	Coefficiente do polinômio interpolador no ponto de colocação <i>k</i> para o polímero vivo
d_k	Coefficiente do polinômio interpolador no ponto de colocação <i>k</i> para o polímero morto sem insaturação terminal
g_k	Coefficiente do polinômio interpolador no ponto de colocação <i>k</i> para o polímero morto com insaturação terminal

4.7 COMENTÁRIOS FINAIS

Esse capítulo apresentou um modelo da polimerização em solução do 1,3-butadieno, baseado em um mecanismo cinético que inclui a produção de ramos por meio de reações de reincorporação, que pode ser de grande interesse para representar sistemas catalíticos baseados em catalisadores de cobalto, níquel e titânio. Os sistemas à base de neodímio levam à produção de polibutadieno essencialmente linear; no entanto, esse sistema catalítico é caracterizado por apresentar multiplicidade de sítios, que leva à produção de polímeros com distribuição de massas molares largas e por vezes multimodais. Portanto, a implementação de um modelo de polimerização que contemple simultaneamente ambos os tipos de situações (formação de ramos e multiplicidade de sítios) é de grande interesse para o estudo desses sistemas catalíticos.

CAPÍTULO 5 - AVALIAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA PLANTA INDUSTRIAL DA PETROFLEX – DECONVOLUÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSAS MOLARES E MODELOS EMPIRICOS

5.1 OBJETIVO

Esse capítulo tem como objetivo avaliar um conjunto de resultados experimentais obtidos na planta industrial da Petroflex, localizada em Pernambuco. Esses dados permitiram fazer uma análise da quantidade aproximada de sítios ativos presentes nesse sistema catalítico. Com o auxílio de técnicas de deconvolução das distribuições de massas molares dos polímeros amostrados ao longo da polimerização. Foi possível identificar a presença de múltiplos sítios ativos, cujos teores e natureza são afetados pelos agentes de transferência de cadeia utilizados (alquilalumínio). Outra notável descoberta foi a presença sistemática de um único sítio que gera polímeros na região de altas massas molares. Esse sítio tem comportamento incomum, pois o mesmo não é sensível a reações de transferência de cadeia. Os dados obtidos permitem avaliar como as condições de processo influenciam as propriedades dos polímeros finais. Além disso, modelos empíricos foram gerados para representar a viscosidade em solução e a viscosidade Mooney como funções das propriedades moleculares dos materiais obtidos.

5.2 DECONVOLUÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSAS MOLARES

A presença de múltiplos sítios nos sistemas catalíticos à base de neodímio é uma característica própria destes catalisadores. Esses sítios são gerados pela presença de dois tipos de agentes responsáveis pela ativação dos catalisadores. Um deles é um alquilalumínio, responsável pela alquilação do catalisador. As espécies alquiladas podem ser então halogenadas por meio de substâncias como os haletos de compostos orgânicos e haletos de alquilalumínio, o segundo ativador. É lícito suspeitar que podem existir espécies com vários níveis de alquilação e halogenação, com diferentes atividades (FRIEBE *et al*, 2002). Além disso, essas espécies podem estar presentes na forma de compostos monometálicos ou bimetálicos. Nesse último caso as espécies são ligadas por meio de pontes de alquila. Existe ainda outra rota para a geração de múltiplos sítios, que é o fato das espécies de neodímio estarem presentes sob a forma de oligômeros (KWAG, 2002). Portanto, núcleos de neodímio no interior dessas cadeias podem estar sujeitos a ambientes eletrônicos e estéricos diferentes daqueles a que estão sujeitos os núcleos presentes nas extremidades do oligômero.

Esses fatores são importantes para justificar a geração de diferentes tipos de sítios ativos nos catalisadores à base de neodímio.

Avaliar como esses sítios influenciam os sistemas catalíticos, no que diz respeito à conversão, massas molares e forma das distribuições de massas molares é de grande importância para compreensão do processo de produção do polibutadieno. Esse estudo pode ajudar a compreender o número de sítios ativos distintos que podem existir, a dinâmica de interconversão dos sítios, além dos mecanismos de ativação e desativação desses sítios. Atingir esse objetivo é possível por meio de um estudo inicial, utilizando a técnica de deconvolução das distribuições de massas molares. Para isso, dados experimentais obtidos na planta de produção de polibutadieno da Indústria Petroflex foram usados para realizar um exaustivo estudo de deconvolução das distribuições de massas molares com o tempo de polimerização. Foram utilizados, nesse caso, dados obtidos de corridas experimentais conduzidas com diferentes condições de polimerizações, como razão molar Al/Nd, Cl/Nd, DE(doador de elétrons)/Nd e tempo de envelhecimento. Esses dados permitem uma avaliação de efeitos em uma ampla gama de condições de polimerização, utilizando variáveis de processo que levam muitas vezes à produção de um polímero de interesse comercial.

A deconvolução das distribuições de massas molares foi feita de forma a representar a distribuição experimental como uma soma de distribuições de Schulz-Flory, cada uma produzida por um único sítio ativo catalítico. Essa técnica não permite acompanhar a dinâmica da polimerização, que pode levar a um alargamento nas distribuições de massas molares por conta de outros efeitos, como a mudança de concentração de monômeros. Dessa forma, um ou mais sítios que segue a curva de Schulz-Flory podem ser necessários para compensar a ausência da dinâmica de polimerização. Assim, este trabalho permite inferir o número máximo de sítios necessários para representação das distribuições de massas molares dos polibutadienos. Algumas das bateladas apresentam variação na temperatura de polimerização, o que pode influenciar significativamente as constantes cinéticas de polimerização ao longo do tempo e conseqüentemente a forma da curva de distribuição de massa molar. A curva de Schulz-Flory pode ser representada na forma:

$$w(r) = (1 - q)^2 r q^{r-1} \quad (5.1)$$

onde $w(r)$ é a fração mássica das cadeias de tamanho r e q é a probabilidade de propagação, descrita como a razão entre a taxa de propagação e soma da taxa de propagação com todas as taxas de transferência de cadeia na forma:

$$q = \frac{k_p M}{k_p M + k_{tM} M + k_\beta + k_{tH} H_2 + k_{tAl} Al} \quad (5.2)$$

onde M é a concentração de monômero, H₂ é a concentração de hidrogênio, k_{tM} é a constante de transferência de cadeia para o monômero, k_{tH} é a constante de transferência de cadeia para o hidrogênio, k_{tAl} é a constante de transferência de cadeia para o alumínio, k_β é a constante de transferência de cadeia espontânea e k_p é a constante de propagação.

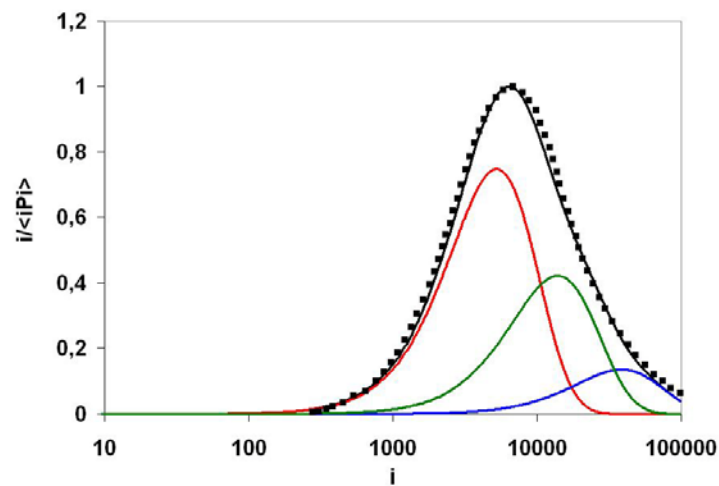
Foram tomadas as distribuições de massas molares de quatro bateladas para polimerização de polibutadieno (batelada 20, 21, 24, 25), os dados referentes a essas bateladas podem ser observadas na Tabela 5.1.

A batelada 20 foi realizada com uma variação da temperatura de polimerização de 63^oC até 98^oC (Tabela 5.1). Essa larga faixa de temperatura torna as constantes cinéticas bastante diferentes no início e no final da polimerização. A deconvolução dessas curvas (Figura 5.1) indica a presença de no máximo três sítios ativos de Schuz-Flory desde o início da reação. Além disso, ocorre uma mudança significativa na fração de sítios ativos 1 e 2. Nos primeiros cinco minutos de reação ocorre diminuição da fração do sítio 1 de forma significativa, enquanto o sítio 2 teve sua fração aumentada. Além disso, foi possível verificar que a fração de polímero produzida por esses sítios ativos possui mais baixa massa molar, à medida que a conversão de monômero aumenta (Figura 5.2). O sítio 3, por sua vez, teve sua fração reduzida em menor escala ao longo do tempo, assim como passou a produzir polímeros com mais baixa massa molar (Figura 5.2). É importante ressaltar que, após os primeiros cinco minutos de polimerização, não houve mudança significativa na forma da curva de distribuição de massas molares, a despeito do aumento da temperatura. Ocorreu apenas o ligeiro alargamento, com formação de polímeros com massa molar mais baixa, que justifica o alargamento da curva de distribuição nessa região. Isso parece indicar que não há transferência de cadeia significativa para o polímero na região de mais alta massa molar, já que esse mecanismo provoca alteração contínua das massas molares para valores mais altos. Além desse efeito, os valores de Mn quase constantes, a partir de 80% de conversão, indicam o efeito dominante das reações de transferência de cadeia para monômeros, em geral menos sensíveis à variação das condições de operação (Figura 5.2).

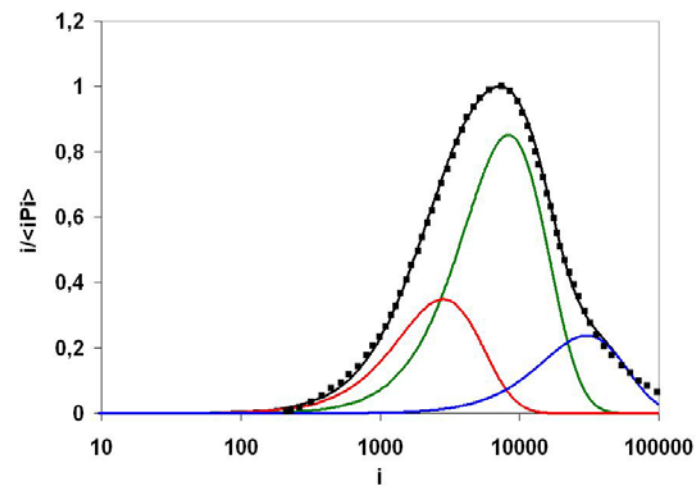
Tabela 5.1 – Dados experimentais utilizados para deconvolução das distribuições de massas molares e para o desenvolvimento de modelos empíricos (Fonte: Petroflex Ind e Com. S.A.)

<i>Corrida</i>	<i>TE(dias)</i>	<i>Ti (°C)</i>	<i>Tf (°C)</i>	<i>Butadieno (Kg)</i>	<i>Al (Kg)</i>	<i>Nd (Kg)</i>	<i>Cl (kg)</i>	<i>TIBA Adicional</i>	<i>Mw (Da)</i>	<i>PD</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>
Alquilalumínio – Triisobutilalumínio (TIBA)											
20	1	63	98	158	1,36	0,40	0,22	0,68	443736	3,48	541
21	1	64	103	158	1,36	0,40	0,22	0,87	469486	3,98	580
22	2	58	102	158	1,56	0,45	0,25	0,94	407672	3,51	417
23	3	73	115	158	1,56	0,45	0,25	0,94	297123	4,81	154
24	3	85	121	158	1,56	0,45	0,25	0,94	244149	4,78	183
25	4	78	116	158	1,42	0,42	0,23	0,87	314837	5,02	222
26	4	49	97	158	1,57	0,46	0,25	0,95	495388	4,34	1008
Alquilalumínio – hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H)											
27	6	56	102	158	1,56	0,45	0,25	0,94	495388	4,34	1031
28	1	61	107	158	1,56	0,45	0,25	0,94	460053	3,07	702
29	2	71	110	158	1,56	0,45	0,25	0,94	354957	4,40	240
30	2	70	79	79	0,78	0,23	0,13	0,50	546898	3,31	Nd
31	3	79	84	79	0,78	0,23	0,13	0,50	462387	3,74	Nd
32	3	70	79	79	0,96	0,28	0,15	0,60	582145	3,92	Nd

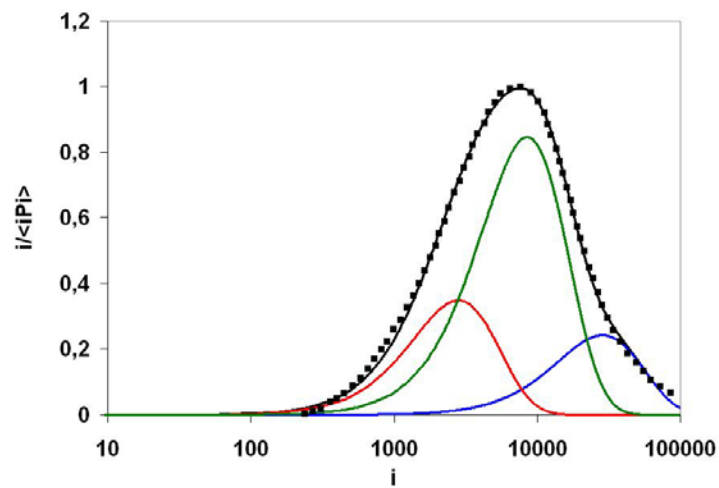
TE : Tempo de envelhecimento do catalisador; Ti = Temperatura inicial de polimerização; Tf : Temperatura final de polimerização; Al/Nd = Razão molar alquilalumínio/neodímio; Cl/Nd = Razão molar cloreto de alquilalumínio/neodímio; TIBA = Triisobutilalumínio adicional; PD = Poldispersão; Nd = molNd/100kg Bd, nd = não determinado



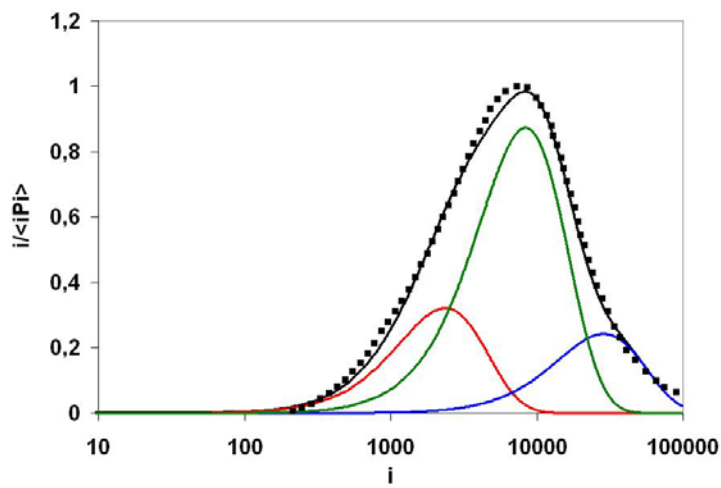
(28%)



(82%)



(95%)



(95%)

Figura 5.1 – Distribuições de massas molares deconvoluídas da batelada 20, ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (■) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3. Tempo de envelhecimento: 1 dia; Temperatura inicial: 63°C; Temperatura final: 98°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 1,7 mol; valores entre parênteses são conversões da reação

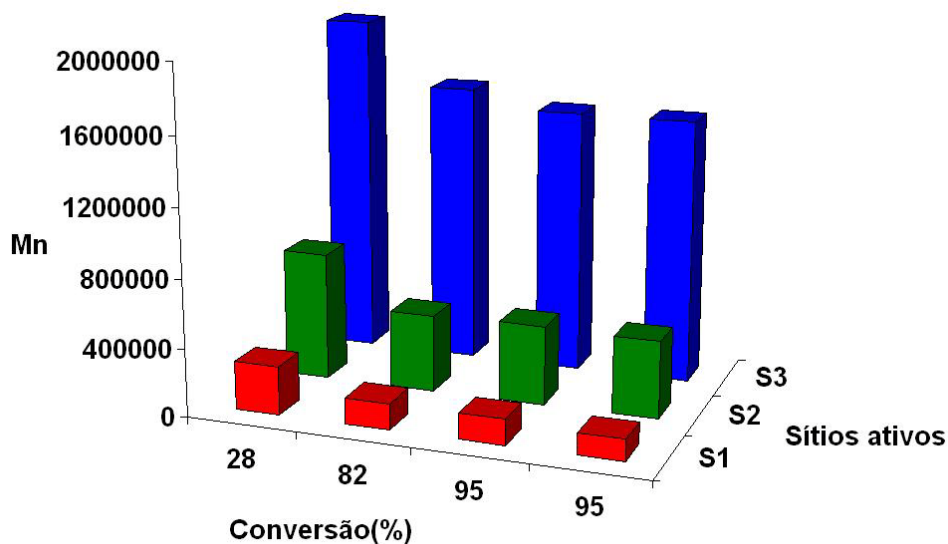
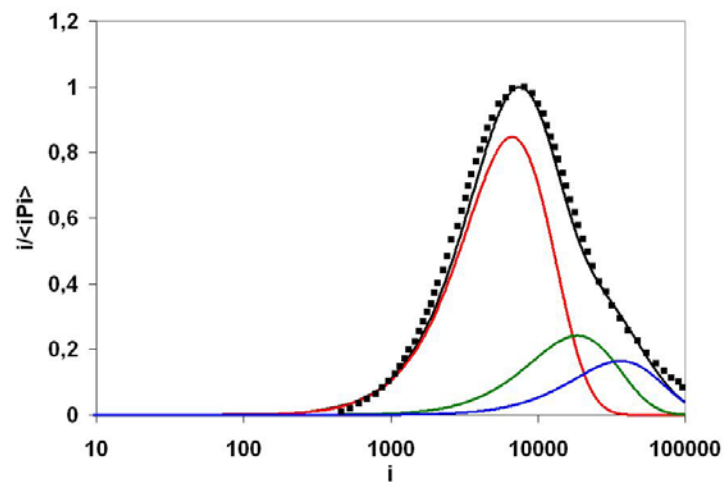
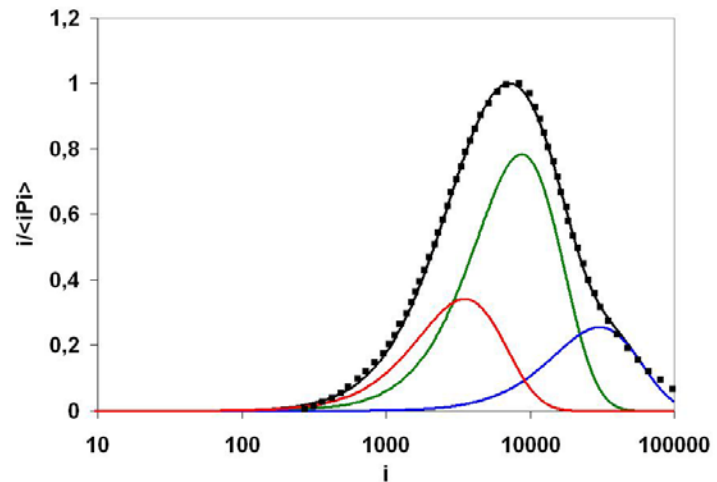


Figura 5.2 – Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da Batelada 20.

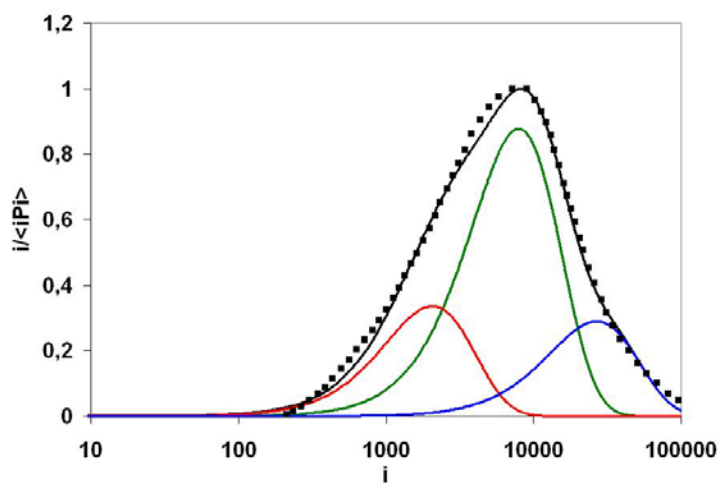
A batelada 21 foi realizada com uma quantidade maior de TIBA adicional, que pode funcionar como agente de transferência de cadeia, causando diminuição das massas molares das frações de polímero formadas (Figura 5.3). Nesse caso, foi observado que o TIBA alterou o comportamento de todos os sítios ativos. No entanto, observou-se que as frações de polímero produzido pelos sítios 1 e 2 foram sensivelmente modificadas em relação à fração de polímero produzido pelo sítio 3. Isso parece corroborar as observações apresentadas anteriormente. A partir de 90% de conversão, os sítios 1 e 2 passaram a produzir polímeros com cadeias mais curtas, devido ao efeito de transferência de cadeia para o monômero. No entanto, ao comparar as Figuras 5.3 e 5.4, nota-se que o sítio 3 é bem menos sensível a presença de um agente de transferência de cadeia (TIBA), pois o Mn produzido pelo sítio 3 permanece sempre maior que o Mn produzido pelos sítios 1 e 2 (na presença de TIBA). Esse comportamento pode indicar a existência de sítios bem distintos, na mistura de catalisadores. Nesse caso, também três sítios são necessários para representação das distribuições de massas molares.



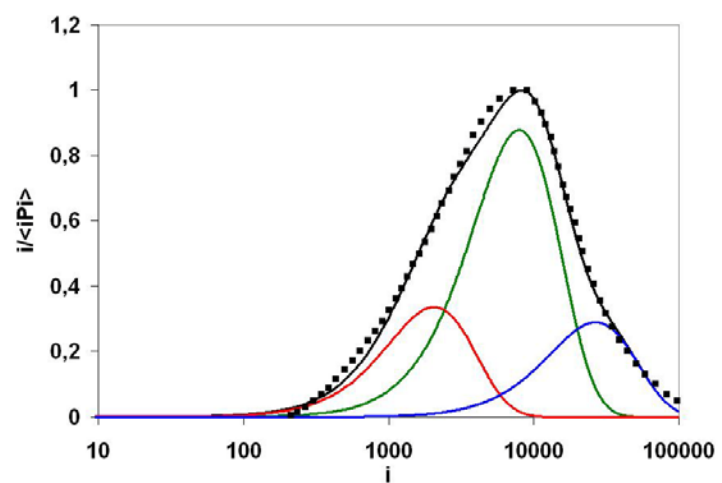
(45%)



(90%)



(100%)



(100%)

Figura 5.3 – Distribuições de massas molares deconvoluídas da batelada 21 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (■) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3. Tempo de envelhecimento: 1 dia; Temperatura inicial: 64°C; Temperatura final: 103°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol; valores entre parênteses são conversões

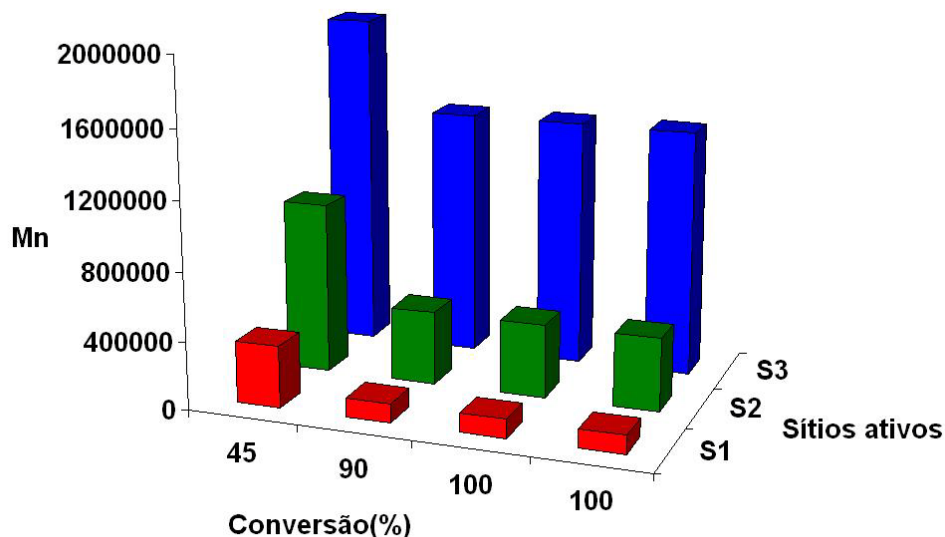


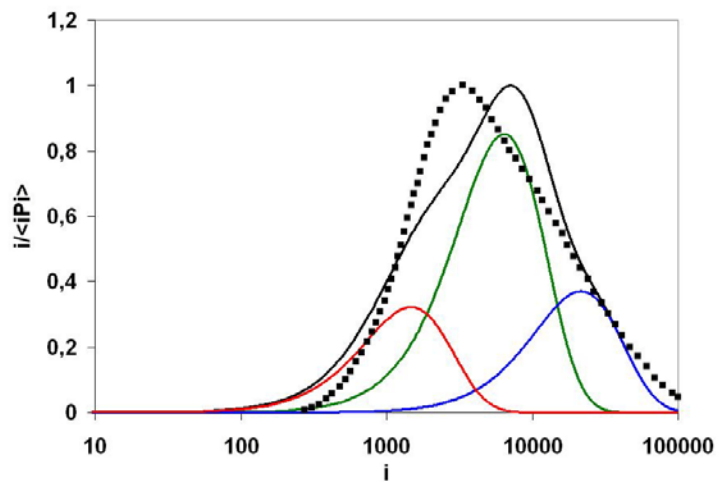
Figura 5.4 – Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 21.

A batelada 24 possui uma característica bem distinta das anteriores: a distribuição de massas molares após 50% de conversão do monômero não pode ser representada por sítios que produzem polímeros segundo uma distribuição de Schulz-Flory. A distribuição inicial é bem mais estreita que as demais obtidas ao longo da polimerização, que podem ser representadas aproximadamente por quatro sítios ativos (Figura 5.5). É importante ressaltar que após 50% de conversão na polimerização não houve variação significativa na temperatura de polimerização, que possa justificar a alteração das massas molares do material. O quarto sítio ativo diferencia-se dos demais, pois representa uma fração de polímero com Mn de 2.000.000 Dalton e tem como função explicar a maior formação de polímeros em torno dessa região (Figura 5.6). Esse comportamento não ocorre nas outras bateladas já comentadas. Além disso, o Mn dos polímeros produzidos pelos sítios ativos 1 e 2 diminui com a conversão de monômero (Figura 5.6), inclusive levando à formação de frações de polímero de pequena massa molar (oligômeros) com cerca de 100 meros, que podem ser observadas a partir 91% de conversão na polimerização. A forma dessas distribuições indica que essa batelada possui distribuições mais largas que as demais bateladas comentadas. Esse comportamento pode ser relacionado ao fato de que a partida dessa reação ocorrer a uma temperatura de 85°C, enquanto as outras bateladas partiram a uma temperatura em torno de 65°C. Isso parece indicar que o estado inicial exerce grande influência sobre o

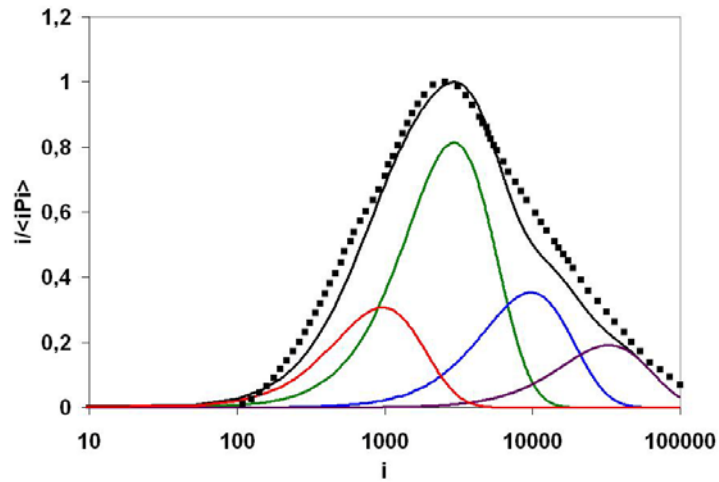
resultado final, sugerindo que o mecanismo de formação dos sítios é influenciado pelo estado inicial de polimerização.

Percebe-se que na temperatura de 85°C (utilizada para partida da reação) ocorreu a formação de mais um sítio ativo e ocorrência de reações de transferência de cadeia, que levou os sítios 1 e 2 a produzir polímeros de mais baixa massa molar. Os sítios 3 e 4 possuem comportamento diferente, produzem polímeros de mais altas massas molares, que em média não são afetados pela conversão de monômero (Figura 5.6). Apesar de haver a necessidade de incluir mais um sítio ativo (sítio 4) para representar de forma apropriado a distribuição de massas molares, deve-se observar que nas conversões de 50% e 91%, as deconvoluções, não geram curvas bem ajustadas nas regiões de altas massas molares. Essa tendência foi revertida ao final das reações.

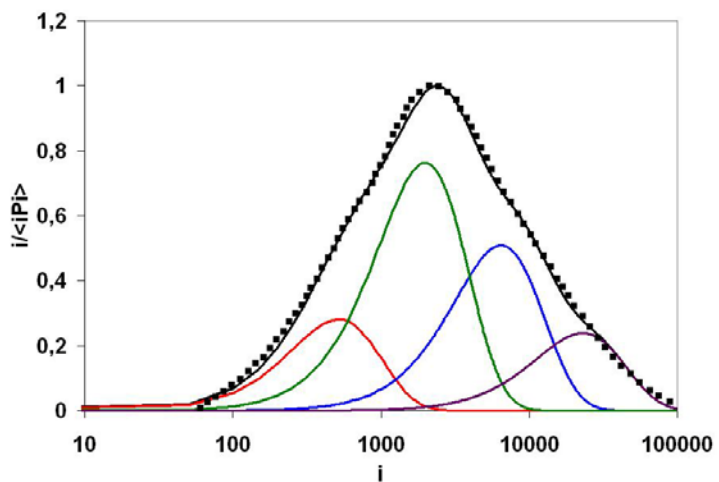
A batelada 25 (Figura 5.7) mostra um comportamento muito parecido com o da batelada 24. A menor quantidade de catalisador e TIBA, permitiu a formação de polímeros de mais alta massa molar. Esse comportamento foi devido à menor frequência das reações de transferência de cadeia para o TIBA, e ao aumento da quantidade relativa de monômero e sugere também a existência de algum mecanismo não linear de crescimento. Até 97% de conversão de monômero ocorreu a formação de distribuições que foram deconvoluídas com bom ajuste com três sítios de Schulz-Flory. Logo após, são necessários quatro sítios, sendo que o quarto sítio gera fração de polímeros em torno da região de 1.800.000 Dalton. Por sua vez, o sítio 4 é necessário para melhorar o ajuste da deconvolução, quando a conversão é de 100% de monômero (Figura 5.8) (deu-se continuidade a reação mesmo ao completar o consumo do monômero). Esse fato indica a presença de um mecanismo não linear de crescimento polimérico. Os outros sítios sofreram influência significativa ao longo da polimerização, percebendo-se uma diminuição da massa molar dos polímeros produzido. Esse comportamento levou à produção de frações de polímeros com menos de 100 meros.



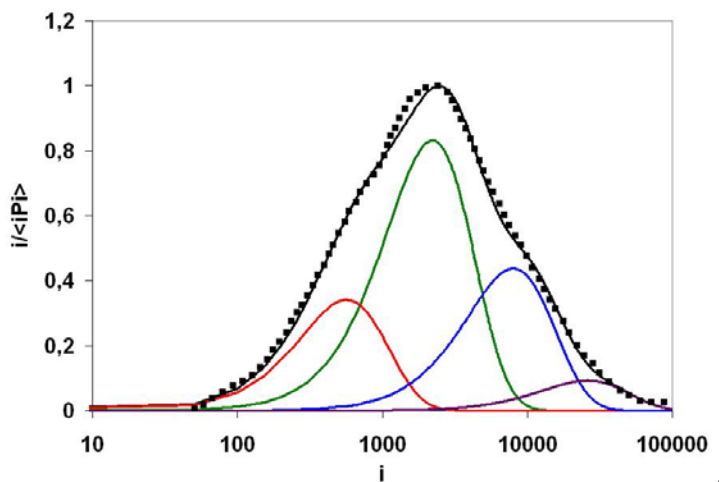
(50%)



(91%)



(99%)



(100%)

Figura 5.5 – Distribuições de massas molares deconvolvidas da batelada 24 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (■) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3; (—) sítio 4 Tempo de envelhecimento: 3 dia; Temperatura inicial: 85°C; Temperatura final: 121°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol;

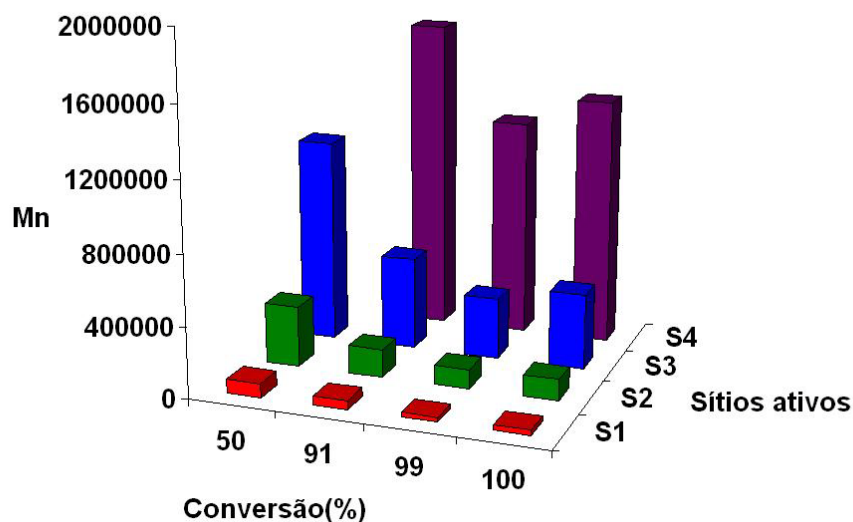
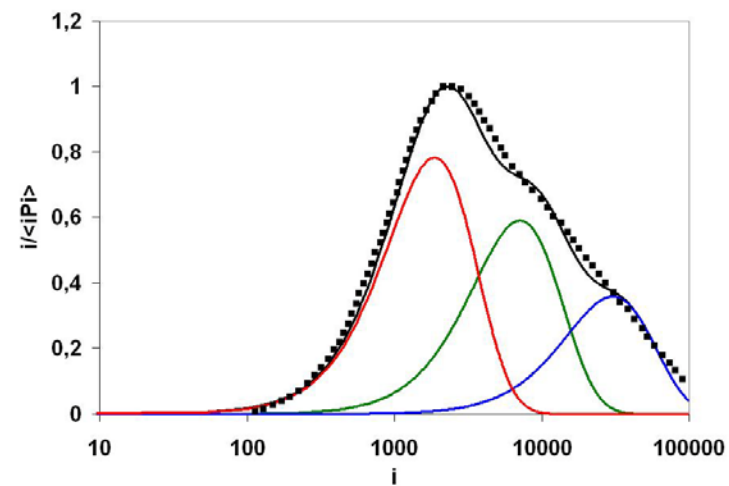
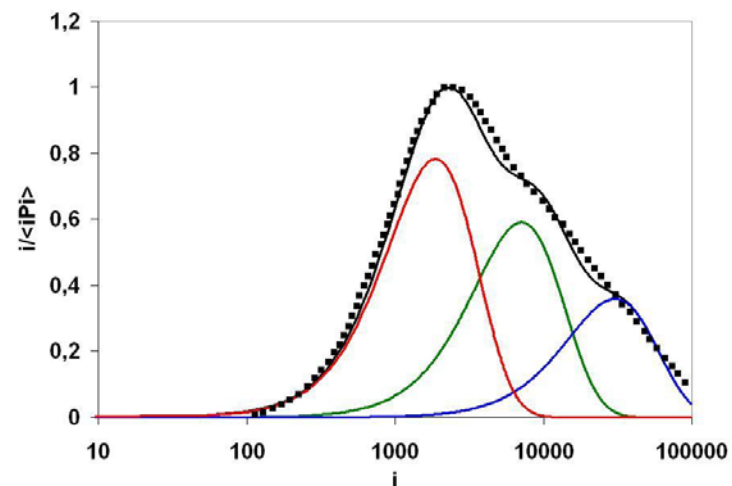


Figura 5.6 – Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 24.

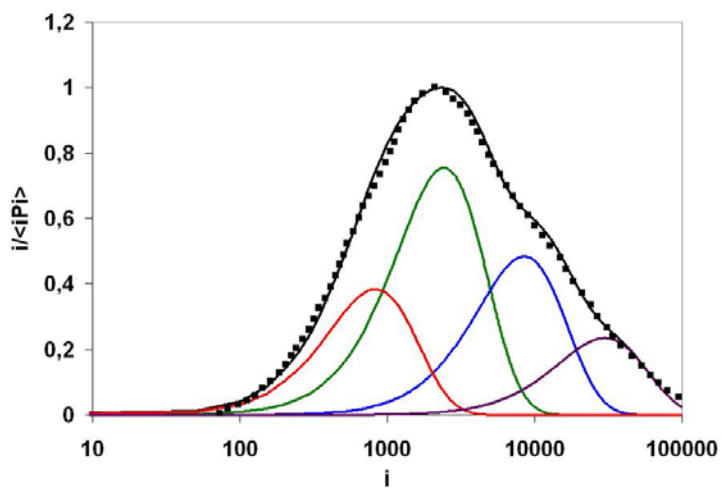
As Figuras 5.9 até 5.18 mostram os resultados obtidos após a deconvolução das distribuições de massas molares obtidas para os polímeros produzidos com catalisadores ativados com hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H) como agente alquilante e cloreto de dietilalumínio (DEAC) como agente halogenante. Nesse caso, observou-se que já nos primeiros 5 minutos de reação as deconvoluções das distribuições mostraram-se pouco eficientes na região de alta massa molar, onde não há bom ajuste dos dados experimentais. Dessa forma, pode haver a presença significativa de algum mecanismo não linear de polimerização desde o início de reação. Isso parece mostrar com clareza que os ativadores exercem papel primordial na formação de espécies ativas no início e ao longo da polimerização, pois modificam os ligantes e o ambiente eletrônico em torno do catalisador.



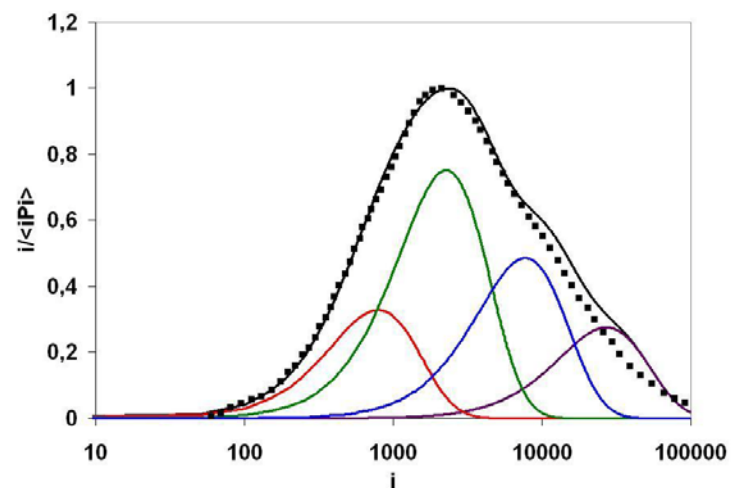
50%



97%



100%



100%

Figura 5.7 – Distribuições de massas molares deconvolvidas da batelada 25 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (■) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3; (—) sítio 4 Tempo de envelhecimento: 4 dia; Temperatura inicial: 78°C; Temperatura final: 116°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol

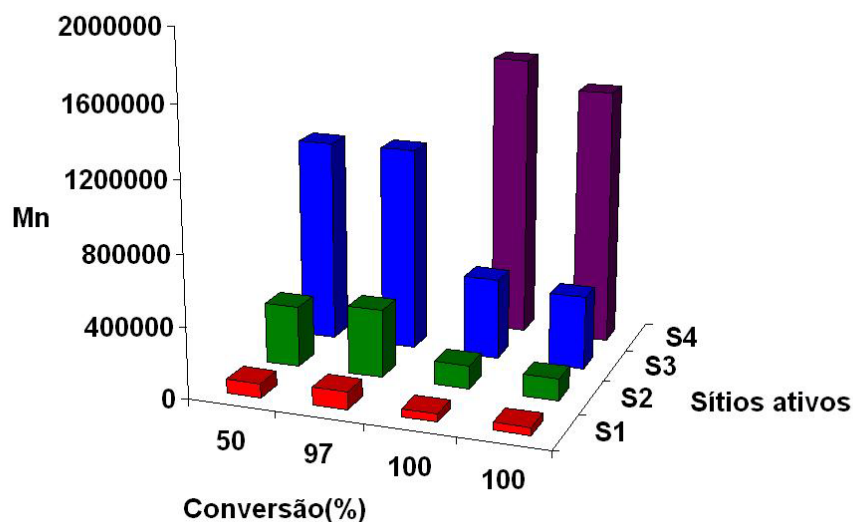


Figura 5.8 – Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 25.

As distribuições produzidas ao longo da batelada 27 podem ser observadas na Figura 4.9. Logo no início da reação (56% de conversão) a distribuição não pode ser representada de forma eficiente pela curva de Schulz-Flory. A partir de 89% de conversão de monômero, as curvas produzidas foram ajustadas de forma eficiente com três sítios ativos. Além disso, percebe-se uma variação significativa na fração de polímeros produzidos pelos sítios 1 e 2, enquanto a quantidade de polímero produzido pelo sítio 3 é pouco modificada com a conversão de monômero. A Figura 5.10 mostra que o Mn dos polímeros produzidos pelos sítios 1 e 2 caem significativamente com o aumento da conversão; no entanto, o sítio 3 produz polímeros que em média possuem a mesma massa molar ao longo da polimerização.

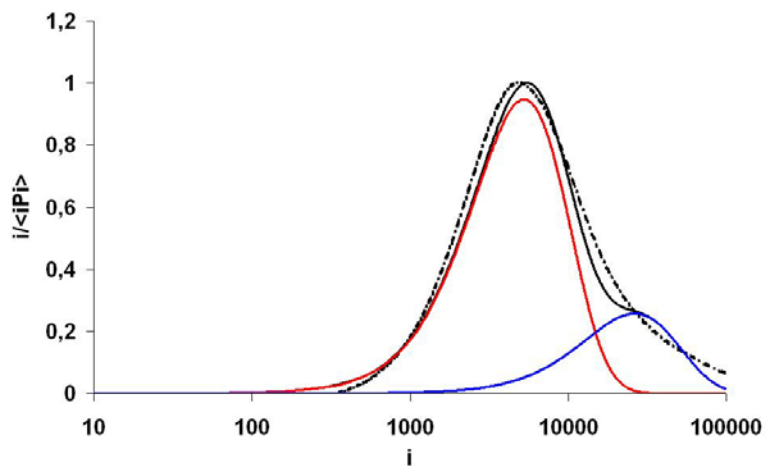
A Figura 5.11 mostra o acompanhamento das distribuições de massas molares com a conversão de monômero para a batelada 28, similar à batelada 27 comentada anteriormente (ambas possuem as mesmas condições de síntese, diferindo-se apenas no tempo de envelhecimento do catalisador). O tempo de envelhecimento do catalisador para a batelada 27 foi de seis dias, enquanto o envelhecimento do catalisador utilizado para a batelada 28 foi de apenas um dia. Além disso, o aumento da temperatura de polimerização foi mais lento na batelada 28, em relação à batelada 27. A soma desses fatores contribuiu para a formação de uma distribuição que foi ajustada com três sítios de

Flory logo no início da reação, diferentemente do resultado obtido na batelada 27 (comparar Figura 5.9 e 5.11).

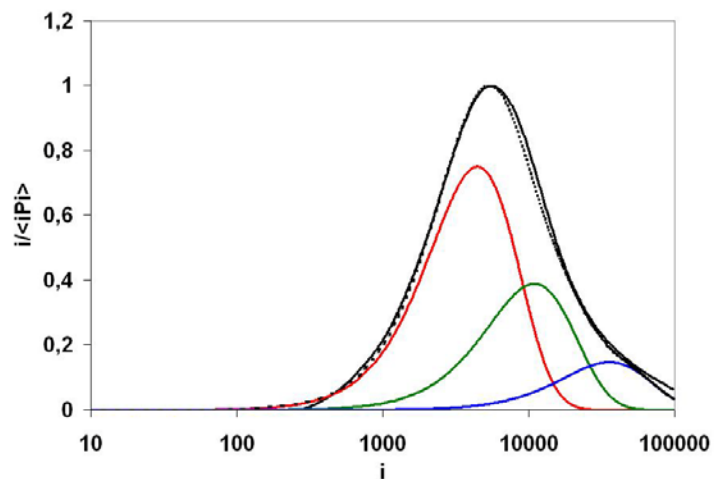
A partir de 89% de conversão de monômero, percebe-se um aumento significativo na fração de polímero com baixa massa molar, que torna a curva bem mais larga nessa região (Figura 5.11). Sabendo-se que a temperatura teve um aumento bem mais lento na batelada 28, pode-se concluir que esse efeito não é devido à transferência de cadeia causada pela taxa de aquecimento, mas pelo menor tempo de envelhecimento do catalisador. Isso mostra que os estados iniciais do sistema catalítico e da polimerização exercem grande influência sobre o andamento da reação. Além disso, pode-se observar que as deconvoluções de massa molar geram melhores ajustes para os dados experimentais obtidos na batelada 28. Portanto, parece evidente que ocorre uma menor taxa de reações não lineares com o aumento do tempo de envelhecimento. Portanto, parece que o estado inicial do catalisador tem influência marcante sobre as frações de massas molares elevadas e que as transformações dos sítios são lentas.

A Figura 5.12 mostra o comportamento dos valores de M_n produzido pelos sítios ativos presentes na deconvolução da curvas geradas pela batelada 28. Percebe-se que ocorre uma diminuição nos valores de M_n , à medida que o monômero é convertido (até 89%); a partir de então, os valores de M_n permanecem constantes.

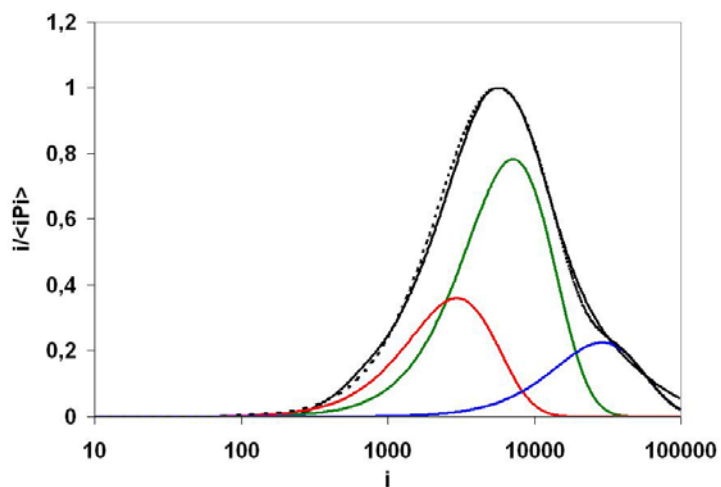
O comportamento das distribuições de massas molares com o tempo de polimerização da batelada 29 pode ser observado na Figura 5.13. Essa figura mostra que as deconvoluções levam a um ajuste tão bom quanto as deconvoluções geradas para a batelada 28. Portanto, percebe-se que há uma provável diminuição da importância do processo não linear de polimerização, em relação à batelada 27 (Figura 5.9). Nessa batelada, ocorreu um aumento da temperatura de polimerização desde 71°C até 110°C, que promove a formação de frações de polímeros de baixa massa molar, representados pelo sítio 4. A inclusão desse sítio é necessária para ajustar a distribuição a partir de 89% de conversão de monômero na polimerização (Figura 5.14). Essas frações de baixa massa molar provocam o alargamento significativo das distribuições. Ao final da reação ocorre o aparecimento de uma fração de polímero de alta massa molar, representado pelo sítio 5 (Figura 5.14), que ajusta de forma mais adequada a distribuição nessa região. O aparecimento dessa fração de polímero mesmo após a conversão total do monômero pode corroborar a hipótese da presença de um mecanismo não linear mesmo após a conversão total do monômero. Além disso, os demais sítios (1 – 4) produzem polímeros de menor massa molar, à medida que a conversão aumenta (Figura 5.14).



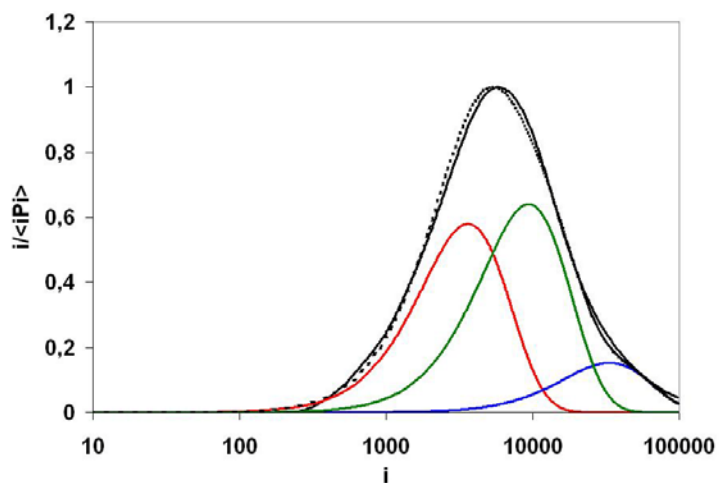
56%



89%



98%



100%

Figuras 5.9 – Distribuições de massas molares deconvoluídas da batelada 27 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (--) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3. Tempo de envelhecimento: 6 dia; Temperatura inicial: 56°C; Temperatura final: 102°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol

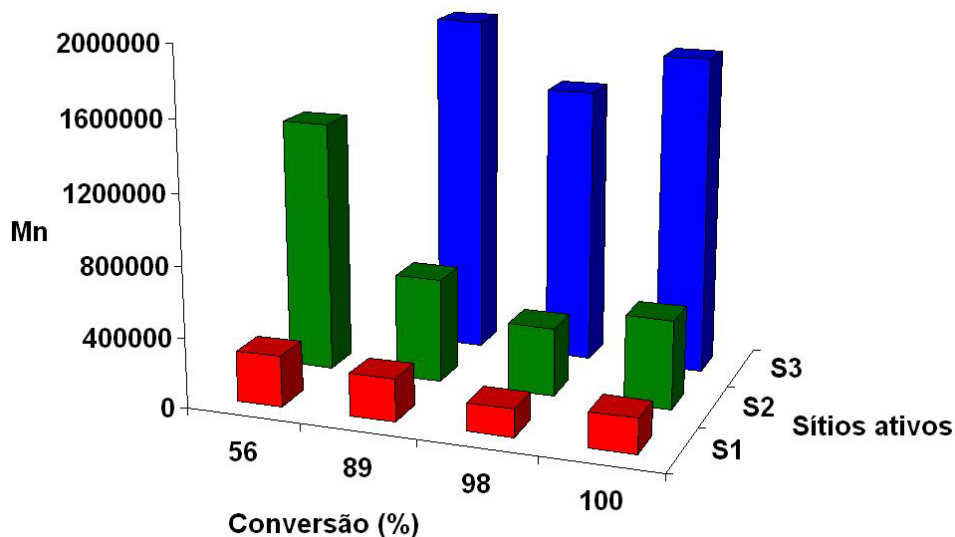
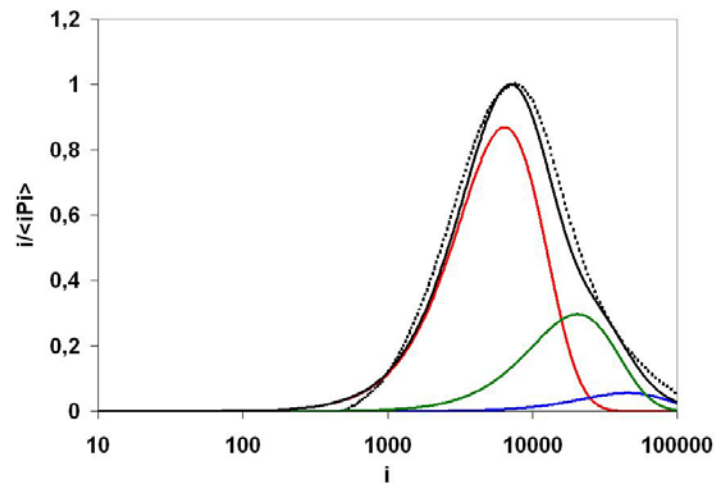
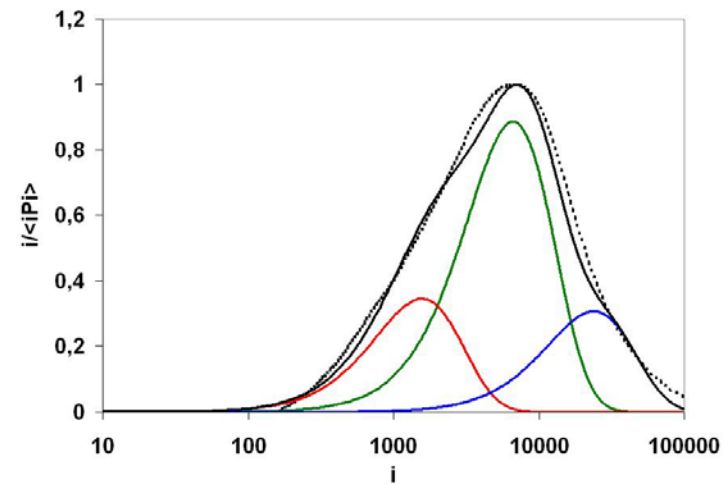


Figura 5.10 - Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 27.

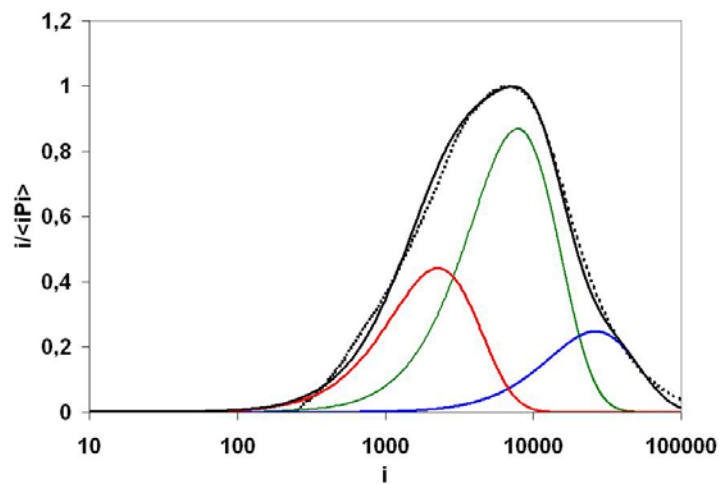
A batelada 30 é mostrada na Figura 5.15. Observa-se o ajuste ruim da distribuição simulada com os dados experimentais de massa molar no início da polimerização (56% de conversão), indicando a presença de algum mecanismo não linear de crescimento. Nesse caso, o catalisador foi envelhecido dois dias. Esse tempo de envelhecimento não promoveu o desaparecimento do processo não linear de polimerização. A única diferença significativa dessa batelada para as demais foi a maior estabilidade da temperatura de polimerização (ocorreu apenas uma variação de 70°C a 79°C). Além disso, ocorreu uma diminuição na quantidade de 1,3 butadieno utilizada nessa reação (foi utilizado 79 kg do monômero para essa batelada, ao contrário dos 158 Kg que são normalmente empregados nas demais). Essa menor quantidade de 1,3-butadieno talvez possa ser responsável por esse comportamento, pois o 1,3-butadieno pode funcionar como estabilizador dos sítios ativos ao se coordenar com o catalisador.



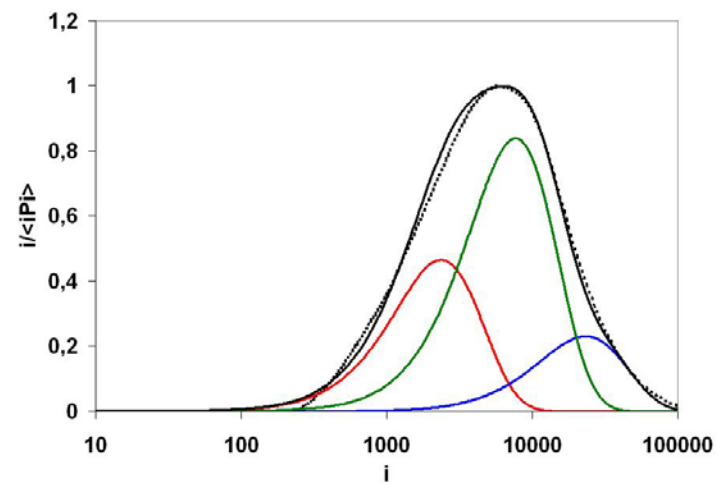
56%



89%



98%



100%

Figura 5.11 – Distribuições de massas molares deconvoluídas da batelada 28 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (--) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3. Tempo de envelhecimento: 1 dia; Temperatura inicial: 61°C; Temperatura final: 107°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol

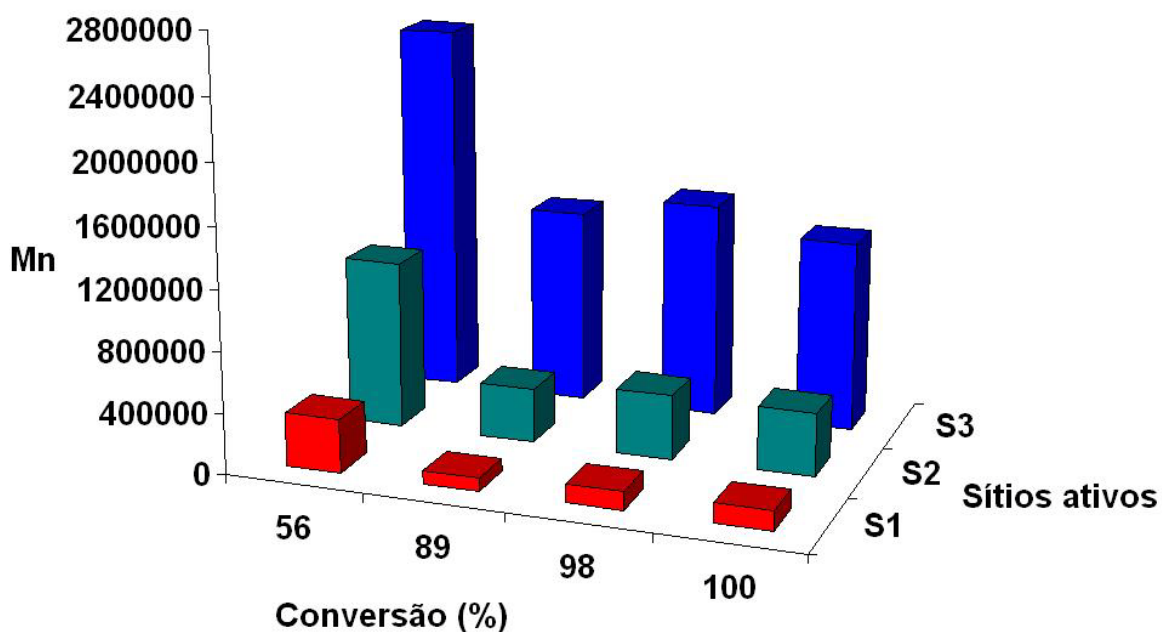
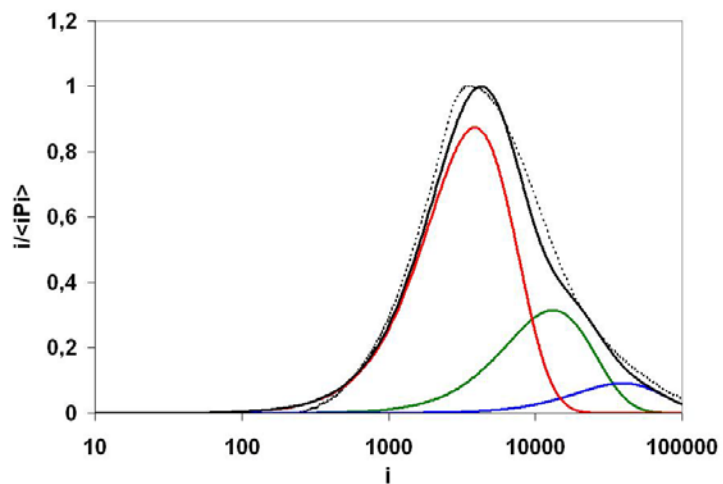
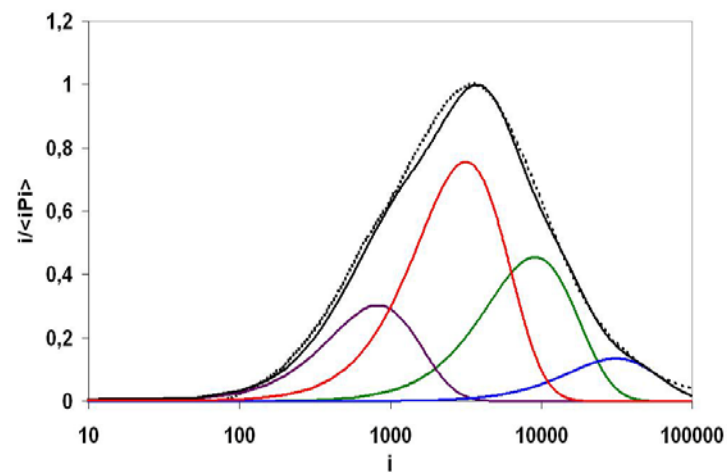


Figura 5.12 - Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 28.

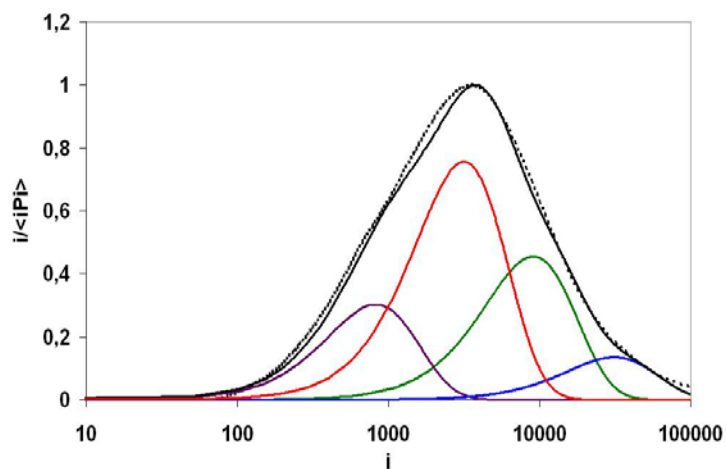
A Figura 5.15 mostra que as frações de polímeros produzidas pelos sítios 1 e 2 mudam drasticamente ao longo da polimerização, embora o mesmo não ocorra com o sítio 3. Além disso, pode-se perceber que a fração de massa molar (M_n) produzido pelos sítios 2 e 3 aumentam sistematicamente a partir de 89% de conversão, mesmo com concentrações baixas de monômero (ao final da reação). Novamente, percebe-se a possível presença de um mecanismo não linear de polimerização.



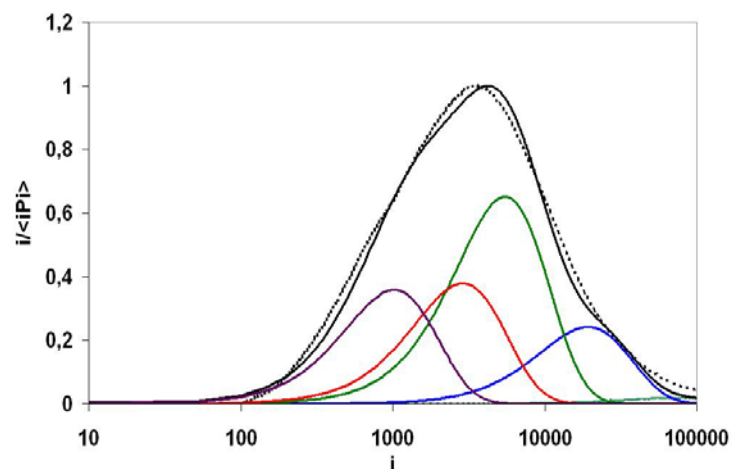
56%



89%



98%



100%

Figuras 5.13 - Distribuições de massas molares da batelada 29 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (---) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3; (—) sítio 4. Tempo de envelhecimento: 2 dia; Temperatura inicial: 71°C; Temperatura final: 110°C; Bd: 158Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol

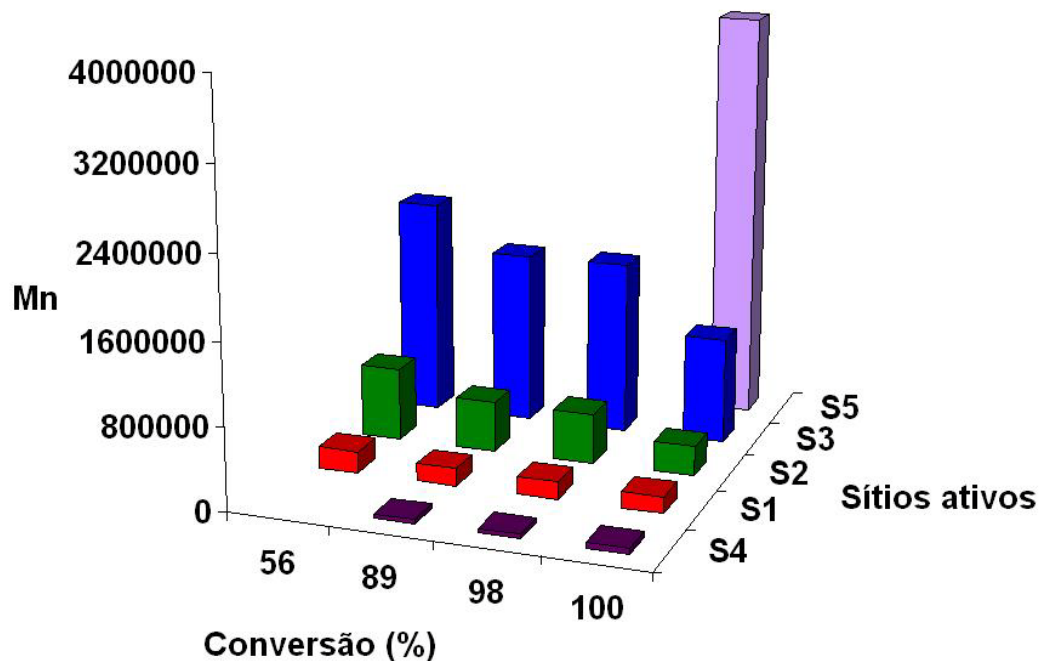
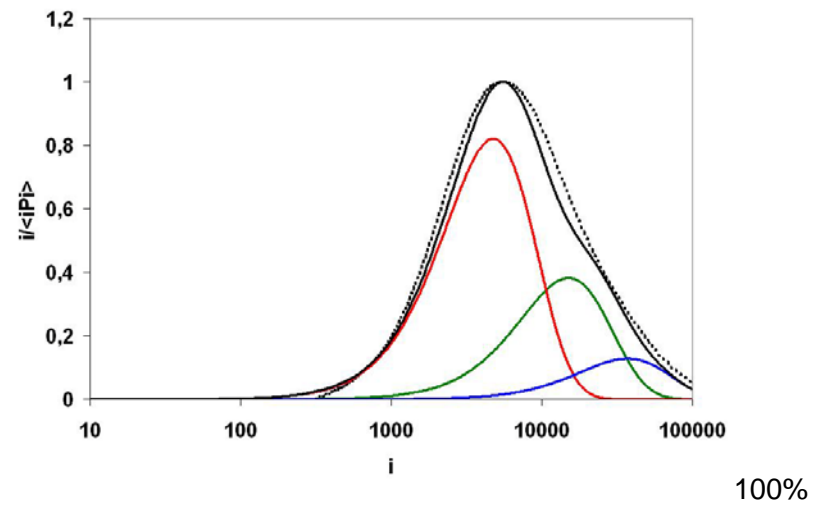
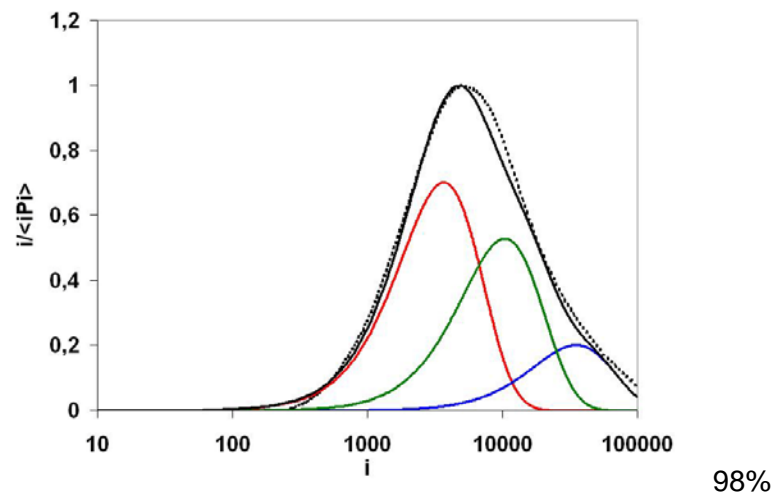
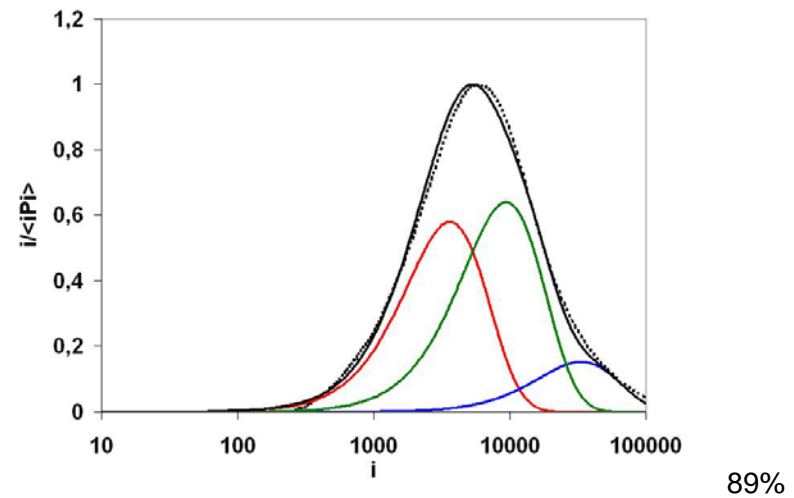
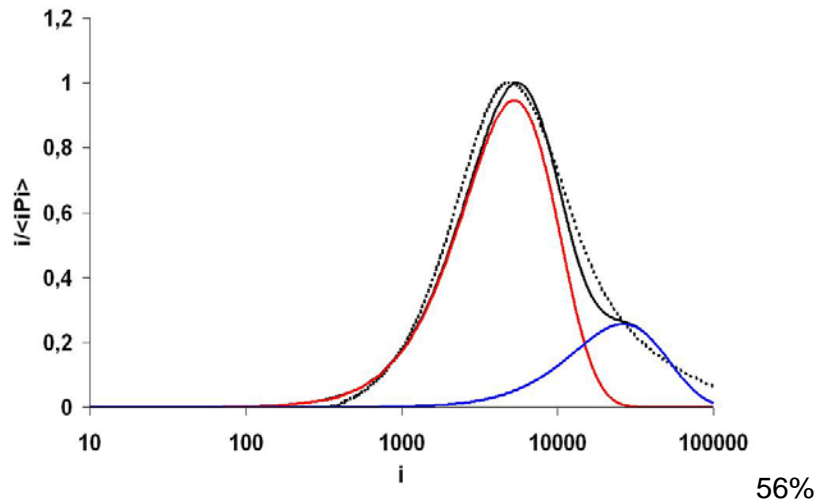


Figura 5.14 - Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 29.

A temperatura de polimerização é a principal diferença existente entre as bateladas 31 e 30 (Figura 5.9). A batelada 31 foi realizada a uma temperatura maior, que variou no intervalo de 79°C até 84°C. Nesse caso, percebe-se que a maior temperatura de reação leva ao aumento do processo de polimerização não linear. Esse efeito pode ser observado pelo ajuste ruim das curvas Schulz-Flory ao longo das distribuições. No entanto, ao longo da polimerização o caráter não linear torna-se menos expressivo, fato que pode ser comprovado pela melhora no ajuste das curvas simuladas. O aumento da temperatura de polimerização também leva ao aumento de reações de transferência de cadeia, tornando as massas molares médias obtidas para os polímeros da batelada 31 menores que para os polímeros da batelada 30.



Figuras 5.15 – Distribuições de massas molares deconvoluídas da batelada 30 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (--) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3; (—) sítio 4. Tempo de envelhecimento: dois dias; Temperatura inicial: 70°C; Temperatura final: 79°C; Bd: 79 Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol

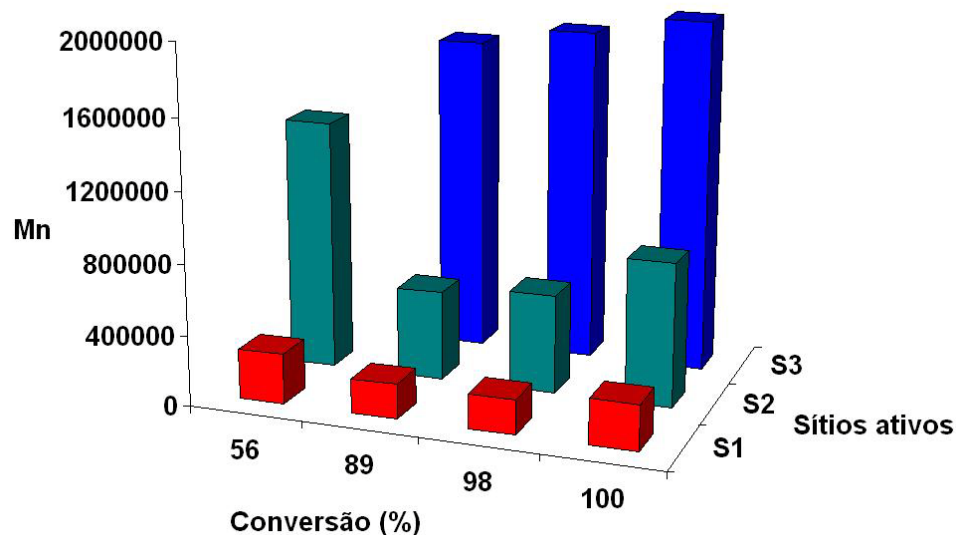


Figura 5.16 - Acompanhamento da massa molar média dos polímeros produzidos por cada sítio ativo com a conversão da batelada 30.

5.3 EFEITOS PRINCIPAIS DAS CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E MODELOS EMPÍRICOS

Foi feita uma análise estatística por meio do software STATISTICA 6.0, sendo possível identificar os principais efeitos das condições de polimerização sobre as propriedades do polibutadieno listadas na Tabela 5.1. A seguinte convenção foi utilizada para destacar os principais efeitos das condições de polimerização:

- 1.0 < |Efeito| < 0.8 (Efeito forte)
- 0.8 < |Efeito| < 0.7 (Efeito médio)
- 0.7 < |Efeito| < 0.5 (Efeito leve)

A matriz de correlações entre as condições de polimerização e as massas molares no início da polimerização (após 5 minutos) e no final da polimerização (após 60 minutos) é mostrada na Tabela 5.2.

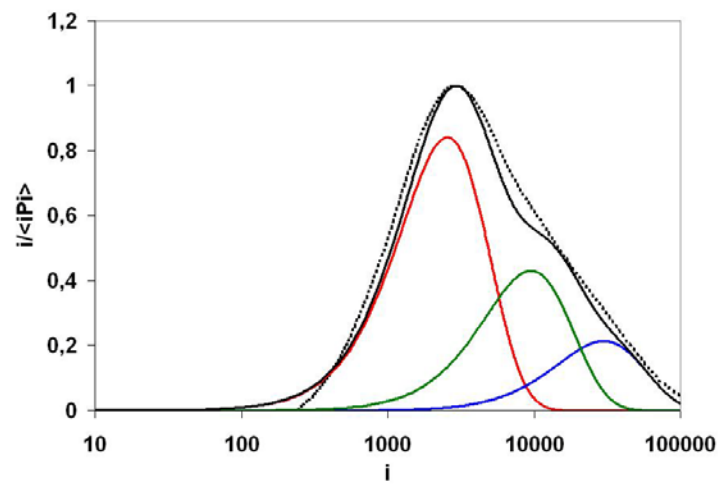
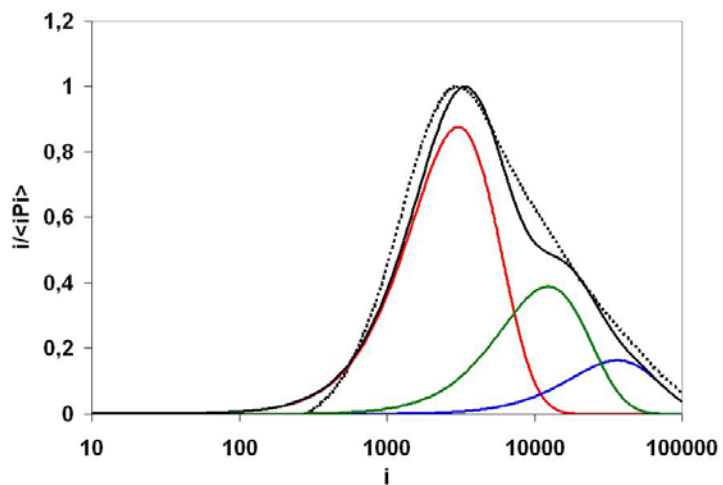
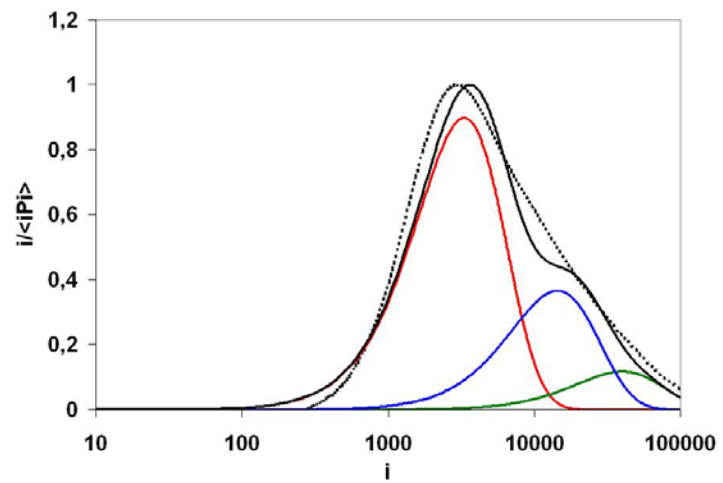
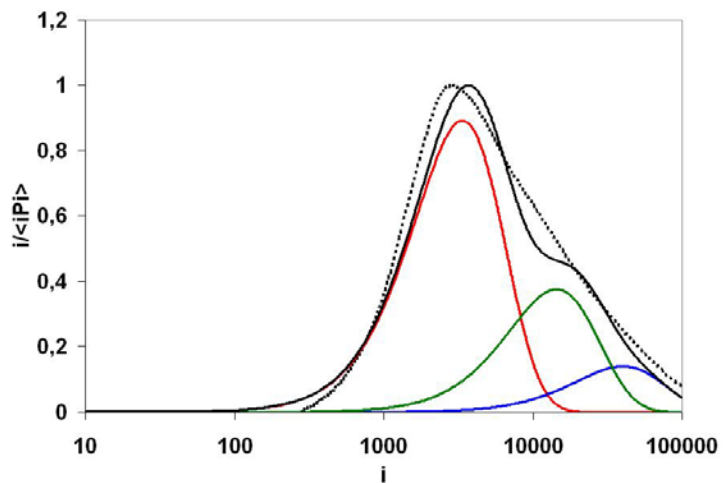


Figura 5.17 – Distribuições de massas molares deconvolvidas da batelada 31 ao longo da polimerização. (—) curva total simulada; (--) curva experimental; (—) sítio 1; (—) sítio 2; (—) sítio 3. Tempo de envelhecimento: 3 dia; Temperatura inicial: 70°C; Temperatura final: 79°C; Bd: 79 Kg; Al/Nd: 11; Nd: 0,3 mol; Cl/Nd: 3; TIBA Adicional: 2,1 mol

Tabela 5.2 – Matriz de correlação entre as massas molares numérica e ponderal médias e as variáveis de operação.

	TE	Ti	Tf	Bd	Alquil	Nd	DEAC	TIBAL Adicional
Mwi	-0,48	<u>-0,62</u>	-0,53	-0,27	-0,35	-0,35	-0,35	-0,36
Mni	<u>-0,85</u>	<u>-0,76</u>	-0,05	0,30	0,20	0,20	0,20	0,15
Mw/Mni	<u>0,86</u>	<u>0,64</u>	-0,30	<u>-0,61</u>	-0,54	-0,54	-0,54	-0,46
MWf	-0,39	-0,48	<u>-0,91</u>	<u>-0,70</u>	<u>-0,71</u>	<u>-0,71</u>	<u>-0,71</u>	<u>-0,72</u>
Mnf	-0,54	-0,58	<u>-0,84</u>	-0,59	<u>-0,61</u>	<u>-0,61</u>	<u>-0,61</u>	<u>-0,64</u>
Mw/Mnf	<u>0,71</u>	<u>0,70</u>	<u>0,64</u>	0,33	0,36	0,36	0,36	0,42

TE: Tempo de Envelhecimento; Ti: Temperatura inicial; Tf: Temperatura final; Alquil: Triisobutilalumínio ou hidreto de diisobutilalumínio; TIBAL : Triisobutilalumínio

A análise da Tabela 5.2 revelou que o tempo de envelhecimento é uma condição de processo importante para explicar a diminuição da massa molar numérica média. Além disso, pode também levar ao aumento da polidispersão dos polímeros produzidos, tanto no início como no final da polimerização. Esse comportamento pode estar ligado à formação de múltiplas espécies de sítios ativos, próprio desse sistema catalítico. O aumento do tempo de envelhecimento do catalisador leva à formação de polímeros com menor massa molar e ao mesmo tempo com distribuições mais largas. Nesse caso, pode-se dizer que ocorre a formação de sítios ativos que levam à formação de polímeros com menor massa molar, à medida que o tempo de envelhecimento aumenta. Esse comportamento também foi observado anteriormente, quando foram avaliadas as deconvoluções das distribuições de massas molares para a batelada 28. A avaliação do tempo de envelhecimento do catalisador como variável de processo é de grande interesse prático, pois afeta a logística de produção.

A produção de polibutadieno deve ser otimizada. Nesse caso, quanto menor o tempo de envelhecimento, maior a produtividade, pois se evita que um novo catalisador seja envelhecido durante muitos dias. Estudos sobre o comportamento catalítico como função do tempo de envelhecimento mostram um aumento na atividade do catalisador e um aumento discreto na massa molar (RICCI, 1987). No caso da massa molar, o comportamento dos dados obtidos e avaliados anteriormente mostram comportamento contrário. No entanto, os sistemas catalíticos avaliados na literatura não utilizam um

doador de elétrons no preparo do catalisador (como o próprio 1,3-butadieno). Esse pode ser o fator responsável pela diferença observada entre os dados obtidos e publicados a respeito da influência do envelhecimento do catalisador sobre o andamento da polimerização.

A temperatura inicial de polimerização afeta apenas as massas molares médias dos polímeros produzidos no início da polimerização (M_{ni} e M_{wi}), enquanto os materiais obtidos no final da polimerização não são afetados de forma significativa pela temperatura inicial. A diminuição das massas molares com o aumento da temperatura inicial de polimerização está ligada às reações de transferência de cadeia espontânea, cujas taxas aumentam com a temperatura. Pode ser observado que ocorre uma diminuição na polidispersão dos polímeros formados no início da polimerização com o aumento da temperatura inicial. Isso mostra que a temperatura inicial não afeta na mesma proporção M_{ni} e o M_{wi} . Por sua vez, a polidispersão do polímero obtida ao final da polimerização também é afetada pela temperatura inicial de polimerização. Nesse caso, observa-se um efeito decorrente do rápido consumo de monômero nos instantes iniciais de polimerização, que torna a polimerização muito sensível a reações de transferência de cadeia no final da reação, devido à menor concentração de monômero.

A temperatura final da polimerização afeta os valores finais das massas molares, devido aos efeitos relacionados às reações de transferência de cadeia, cujas taxas aumentam com a temperatura de polimerização. No caso específico desse sistema catalítico, é importante perceber que as taxas de reações de transferência de cadeia aumentam significativamente na temperatura de 80°C, quando DIBA-H é usado como agente alquilante. Isso decorre provavelmente da capacidade do DIBA-H formar dímeros, que acima de 80°C se desfazem, acelerando as reações de transferência de cadeia para o alquilalumínio (PIRES, 2004). A polidispersão também aumenta juntamente com a temperatura final de polimerização por motivos semelhantes.

A análise do efeito da quantidade de 1,3-butadieno sobre o andamento da polimerização pode não ser de grande importância, pois foram realizados apenas dois experimentos com redução na quantidade de monômero. Por isso, a análise do efeito da concentração de 1,3-butadieno não permite conclusões sobre o assunto.

Não houve variação nas quantidades de triisobutilalumínio, neodímio, cloreto de diisobutilalumínio e trisobisobutilalumínio adicionadas ao meio, de maneira que não foi possível avaliar a influência desses fatores sobre as propriedades dos polímeros. Isso

explica as correlações iguais, e as altas correlações desses fatores entre si (não mostrados na Tabela 5.2).

Apenas a temperatura inicial e final de polimerização parece capaz de influenciar de forma significativa o valor da viscosidade em solução e da viscosidade Money no final da polimerização. A Tabela 5.3 mostra que os principais efeitos que se destacam são aqueles cujo módulo é maior que 0,7; portanto, o aumento no perfil de temperatura ao longo da reação leva à diminuição das viscosidades. Esse fato é de grande importância para o controle dessas duas propriedades essenciais às características do polibutadieno comercializado (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Avaliação dos efeitos de algumas variáveis de processo sobre a viscosidade Mooney e em solução

	TE	Ti	Tf	[Alquil]	[Nd]	DEAC	TIBAL Adicional
ML4f	0,44	<u>-0,76</u>	<u>-0,72</u>	-0,28	-0,28	-0,28	-0,24
Viscosidade	0,49	<u>-0,77</u>	<u>-0,70</u>	-0,25	-0,25	-0,25	-0,21

TE: Tempo de Envelhecimento; Ti: Temperatura inicial; Tf: Temperatura final; Alquil: Triisobutilalumínio ou hidreto de diisobutilalumínio; TIBAL : Triisobutilalumínio

A viscosidade do polímero ao final da polimerização possui uma relação direta com a massa molar do material produzido no início da polimerização. Esse comportamento pode indicar que as cadeias geradas logo no início da polimerização podem definir a viscosidade final. A maior parte do polímero é produzido majoritariamente, no início da polimerização. As deconvoluções das distribuições de massas molares mostram que a natureza dos sítios não muda após uns quinze minutos de reação. Esses dois fatos mostram que a fração inicial de polímero parece ser muito importante para a determinação da viscosidade como propriedade final. Não deve ainda ser esquecido que as frações de mais alta massa molar são produzidas no início da polimerização e que essas frações são mais influentes sobre a viscosidade. Portanto, parece claro que o controle das condições iniciais da reação é muito importante para o processo.

O desenvolvimento de modelos empíricos pode ser de grande importância para a simulação de propriedades tais como a viscosidade Mooney e a viscosidade em solução, pois torna possível a análise de como as variáveis de operação afetam essas

propriedades essenciais do polímero final. Além disso, a representação por meio de modelos empíricos ou semi-empíricos diminui a demanda de desenvolvimento de tempo computacional, em comparação com os modelos essencialmente fenomenológicos. Portanto, o desenvolvimento de bons modelos empíricos pode melhorar o acompanhamento em tempo real de um processo industrial, com o objetivo de controle e otimização do processo de polimerização.

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 mostram os valores experimentais e os valores preditos por modelos empíricos lineares que correlacionam a viscosidade em solução com as massas molares numéricas e ponderal médias. O modelo empírico que correlaciona a viscosidade com as massas molares numérica e ponderal médias obtidas no início da polimerização (5 minutos) é suficiente para representar o comportamento da viscosidade (Figura 5.18). Um ajuste melhor pode ser observado ao adicionar as massas molares numérica e ponderais médias obtidas ao final da polimerização. Isso provavelmente indica uma pequena influência da fração final de polímero produzido sobre a viscosidade em solução. Esse comportamento confirma os resultados anteriores, que indicam que as massas molares das frações de polímero produzidas no início da polimerização exercem maior influência que as frações finais. Essa afirmação pode ser confirmada na Figura 5.19 e 5.20. O modelo empírico linear utilizado para representar o comportamento da viscosidade com as massas molares é descrito da seguinte forma:

$$\text{Viscosidade} = a \cdot M_{ni} + b \cdot M_{wi} + c \cdot M_{nf} + d \cdot M_{wf} \quad (5.3)$$

onde a, b, c, d são parâmetros que definem a correlação entre a viscosidade e as massas molares médias.

A Tabela 5.4 mostra todos os parâmetros estimados para um modelo empírico, onde as frações de polímero produzidas tanto no início como no final da polimerização são consideradas importantes para representar a viscosidade em solução. Percebe-se que nesse caso o modelo ajusta-se bem aos dados experimentais, como pode ser observado na Figura 5.18, que mostra uma boa correlação entre os valores preditos e observados.

Tabela 5.4 – Valores estimados para os parâmetros da equação (4.1)

	a	B	c	d
Estimado	- 8,71E-4	4,42E-3	5,61E-4	3,12E-3

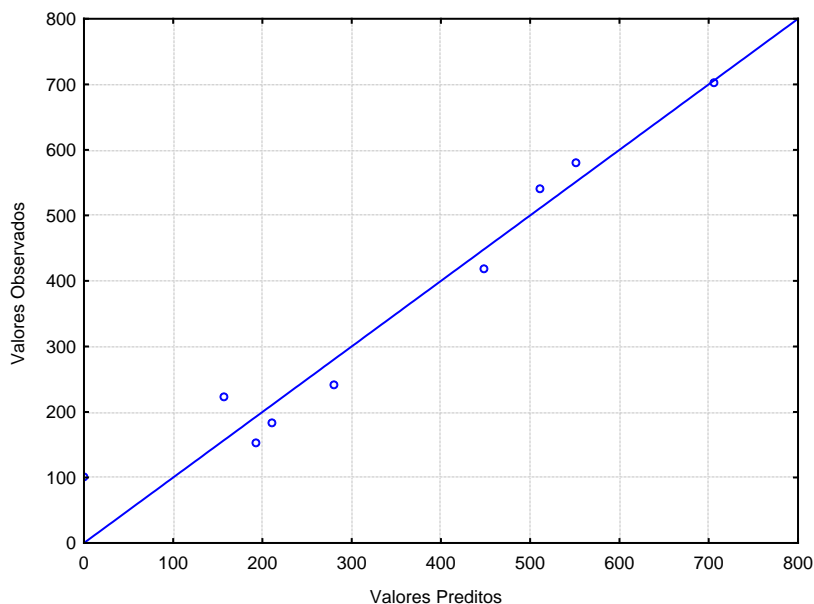


Figura 5.18 – Valores preditos pelo modelo linear (estimando a, b, c e d) e observados experimentalmente para a viscosidade em solução, segundo a Equação 4.1 e a Tabela 4.4

É importante avaliar qual fração de polímero, produzido no início ou final da reação, tem maior influência sobre a viscosidade em solução do produto final. Nesse caso, foi utilizada a mesma Equação 5.3 considerando os parâmetros c e d nulos e procedeu-se a estimação dos parâmetros a e b. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.5. A Figura 5.19 mostra uma correlação entre os valores observados e simulados, mostrando que apenas as frações de polímero produzidas no início da reação são suficientes para representar a viscosidade em solução do produto final.

Tabela 5.5 – Valores estimados para os parâmetros da Equação (5.3) quando c e d são nulos

	A	b	c	D
Estimado	-1,23E-3	5,60E-3	0	0

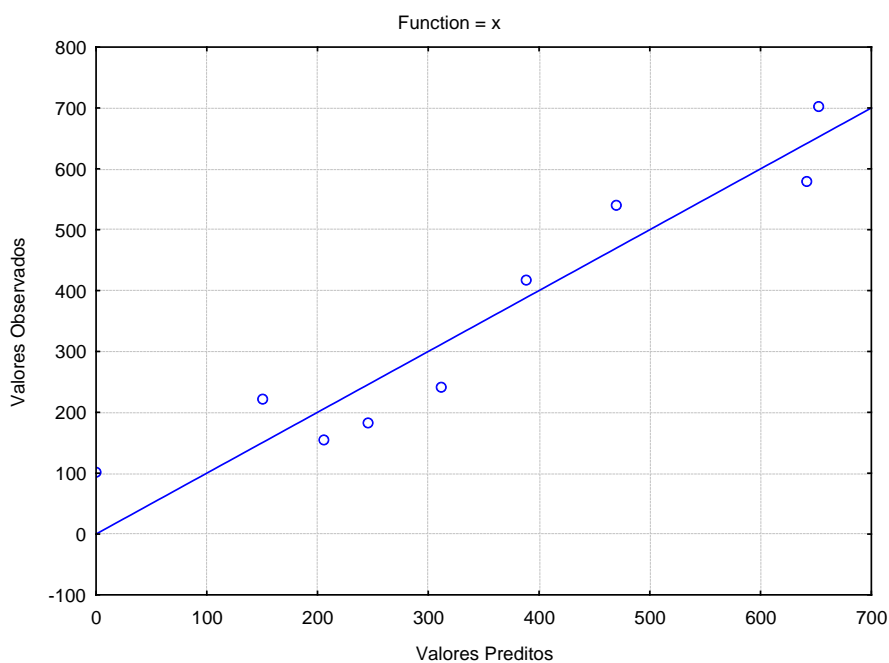


Figura 5.19 – Valores preditos pelo modelo linear (estimando a e b) e observados experimentalmente para a viscosidade em solução, segundo a Equação 4.1 e a Tabela 4.5

A Tabela 4.6 mostra os valores dos parâmetros c e d, considerando nulos os valores de a e b na equação 4.1. Os resultados mostrados na Figura 4.20 deixam claro que as massas molares das frações de polímeros produzidas ao final da reação não representam de forma adequada os valores de viscosidade do produto final.

Tabela 5.6 – Valores estimados para os parâmetros da equação (5.3) quando a e b são nulos

	A	b	c	D
Estimado	0	0	1,06E-3	1,15E-3

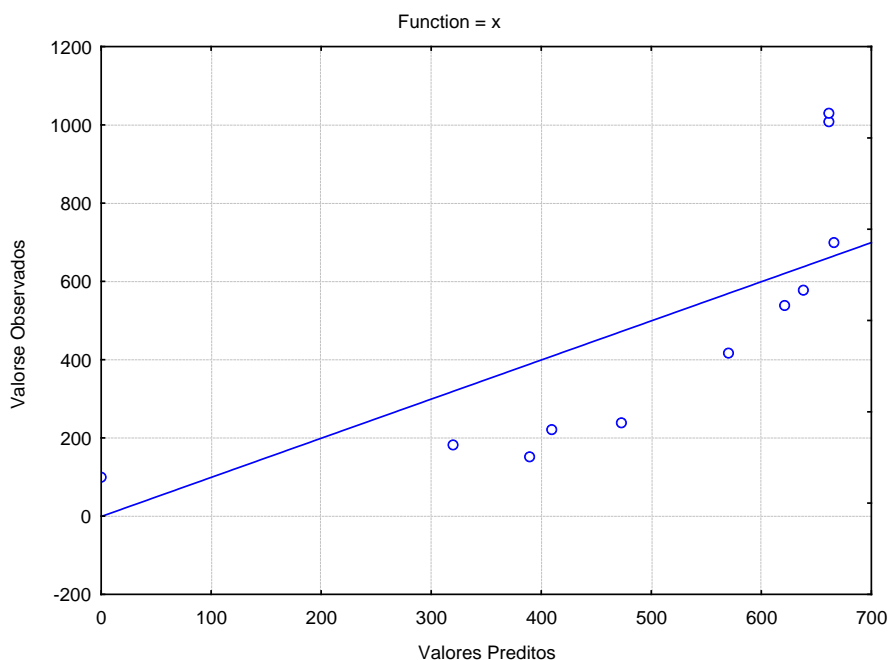


Figura 5.20 – Valores preditos pelo modelo linear (estimando c e d) e observados experimentalmente para a viscosidade em solução, segundo a Equação 5.3 e a Tabela 4.6

Os dados analisados até aqui permitiram avaliar de que forma a conversão, a viscosidade em solução e as massas molares ponderal e numérica médias podem variar com o tempo de polimerização. A conversão do monômero é próxima de 100% logo aos trinta minutos de polimerização para a maioria das reações (Figura 5.21). Esse comportamento é observado em quase todas as reações discutidas e demonstra que a cinética de propagação é bem rápida e possivelmente de 1ª ordem (veja capítulo 6).

Após quinze minutos de polimerização, a conversão do monômero é quase total. A partir de então, predominam as reações de transferência de cadeia, que resultam na formação de polímeros com cadeias mais curtas, como mostrado nas deconvoluções das distribuições de massas molares dos materiais obtidos. É importante destacar que se observa o endurecimento do polímero, com difícil retirada do reator, quando a massa polimérica é mantida por um longo tempo de residência, após o consumo total do monômero. Esse último resultado pode ser devido à formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero, devido a reações de reincorporação de macromônmeros por meio de duplas ligações internas. Essa explicação pode ser fundamentada por meios dos

trabalhos de MAKOBTSKI (2006). (Maiores comentários serão feitos no Capítulo 7, que descreve a influencia de ramos longos nas propriedades reológicas.)

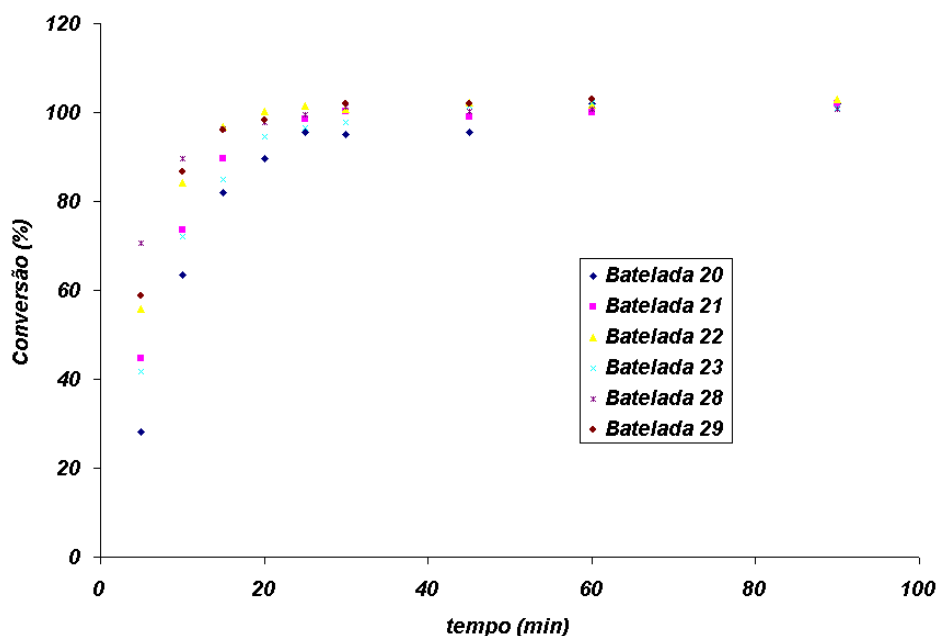


Figura 5.21 – Acompanhamento da conversão com o tempo de polimerização

As massas molares numérica e ponderal médias caem continuamente em relação à massa molar nos primeiros instantes da reação, durante os vinte minutos iniciais de reação (Figura 5.22). No entanto, a forma das distribuições de massas molares é influenciada de forma significativa durante todo o tempo de polimerização, principalmente no que diz respeito à formação de polímeros com cadeias curtas, que alargam a distribuição de massa molar nessa região, como mostrado anteriormente. Não se observam mudanças pronunciadas das massas molares média no estágio final de reação, apesar de ocorrerem mudanças apreciáveis da forma da distribuição, como discutido anteriormente.

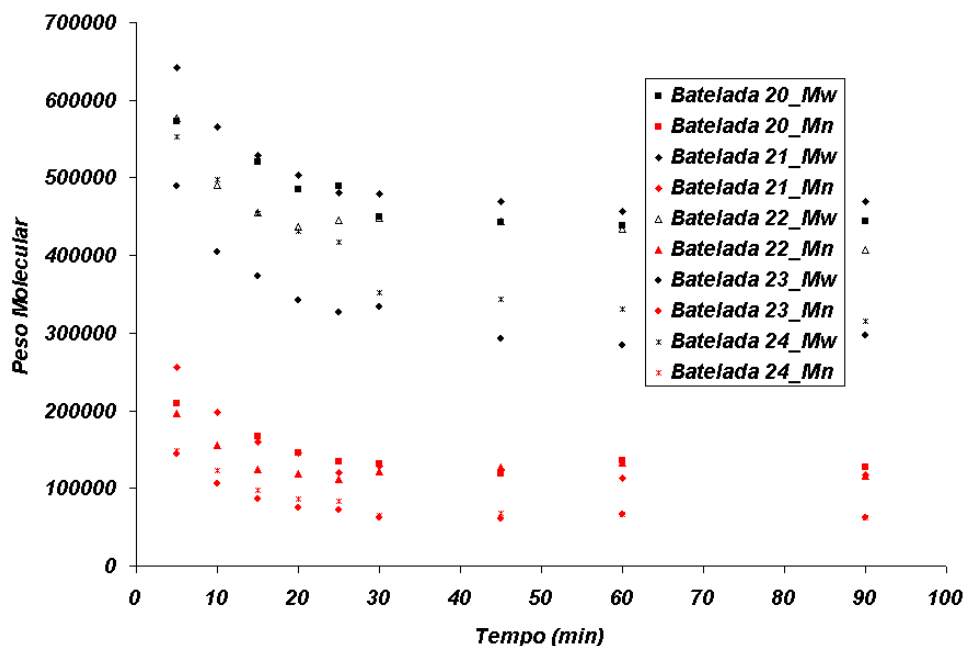


Figura 5.22 – Acompanhamento dos pesos moleculares médios com o tempo de polimerização

A viscosidade Mooney possui comportamento similar ao descrito para a massa molar (Figura 5.23). Ocorre diminuição da viscosidade Mooney ao longo do tempo inicial de polimerização. Nesse caso, é importante ressaltar que essa queda ocorre em relação aos altos valores de viscosidade Mooney, geradas pelas altas massas molares dos polímeros produzidos nos instantes iniciais de reação. Portanto, como a massa molar cai com o tempo de polimerização, é natural que também se observe uma queda da viscosidade Mooney. No entanto, a batelada 27 mostra um comportamento diferente, em que ocorre um aumento da viscosidade Mooney ao longo do tempo de polimerização após o consumo de monômero. Esse comportamento é próprio de polímeros que apresentam ramos ou alguma estrutura não linear, que modifica a dependência da viscosidade com a massa molar. Nesse caso, pode-se considerar que ocorre a reincorporação de macromonômeros, embora distribuições de massas molares não indiquem esse fato de forma clara. Sabe-se que pequenas quantidades incorporadas podem não ser detectadas no GPC, embora alterem profundamente o comportamento reológico do produto. Essa etapa do trabalho será descrita no Capítulo 7 dessa Tese, no qual trataremos a relação da presença de ramos com as propriedades viscoelásticas. O

aumento final da viscosidade Mooney reflete a mudança da distribuição de massa molar, a despeito da constância das médias.

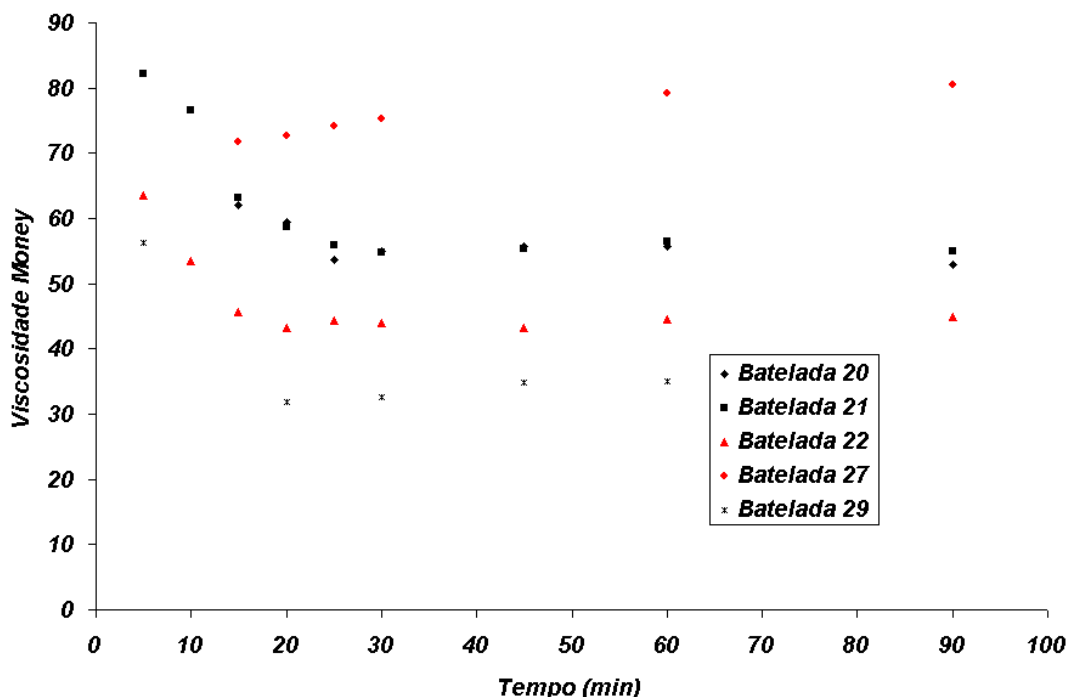


Figura 5.23 – Acompanhamento da Viscosidade Mooney com o tempo de polimerização

5.4 - COMENTÁRIOS FINAIS

O estudo das deconvoluções das distribuições de massas molares indica que o sistema catalítico com catalisadores à base de neodímio, para polimerização em solução de 1,3-butadieno, apresenta no máximo quatro sítios ativos para representação das distribuições. Além disso, as simulações das deconvoluções não se mostraram boas para os dados experimentais, obtidos no início das polimerizações, na região de altas massas molares das distribuições. Esses resultados mostram que pode ocorrer um mecanismo cinético de polimerização não linear, que pode ser representado por uma distribuição de massas molares que considera um catalisador onde os átomos de neodímio estão ligados entre si em um oligômero. Foram implementados modelos lineares para obter relações empíricas entre a viscosidade em solução e as massa molares dos polímeros finais. Identificou-se que as frações de polímeros iniciais afetam bastante propriedades finais

dos materiais. Essa relação linear entre viscosidade em solução final e as massas molares iniciais serão úteis para implementação de modelos dinâmicos, que possam descrever ao longo da polimerização o comportamento da viscosidade em solução.

CAPÍTULO 6 – AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DO 1,3 - BUTADIENO COM CATALISADOR A BASE DE NEODÍMIO ATIVADO COM HIDRETO DE DIISOBUTILALUMÍNIO (DIBAL-H) E CLORETO DE DIETILALUMÍNIO (DEAC)

6.1 OBJETIVO

O objetivo principal desse capítulo é avaliar a influência das condições de polimerização (razão molar DIBAL-H/Nd, DEAC/Nd e DOADOR/Nd) sobre as propriedades finais dos polímeros obtidos. Além disso, investigou-se os efeitos que as condições de polimerização exercem sobre a conversão, amperagem do motor do reator e as propriedades dos polímeros obtidos, tais como massas molares médias e a polidispersão. Além disso, pretende-se finalmente utilizar um método de deconvolução para as distribuições de massas molares para avaliar a natureza linear das polimerizações. Os dados são também usados para ajustar um modelo fenomenológico que simula as trajetórias dinâmicas da conversão de monômeros nas reações realizadas.

6.2 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Foi avaliada a influência da variação de condições de polimerização, tais como a razão molar Al/Nd, a razão molar Cl/Nd, a razão molar 1,3-butadieno/Nd usada na composição de síntese do catalisador e o tempo de envelhecimento do catalisador sobre o andamento da polimerização. Essas condições foram utilizadas para projetar um plano experimental com reduzida quantidade de experimentos, visando a identificar como cada uma dessas variáveis pode influenciar a atividade do catalisador e as propriedades finais dos polímeros obtidos.

A escolha das condições de processo decorreu de efeitos já conhecidos e reportados para processos similares de polimerização, referentes à transferência de cadeia para o alquilalumínio e ativação do catalisador. Além desses efeitos, a adição de uma pequena quantidade de 1,3-butadieno pode ser útil para a síntese do catalisador, como mostrado em poucos trabalhos descritos na literatura.

Foi escolhido o hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H) para promover a alquilação do complexo de versatato de neodímio. A alquilação é necessária para que o catalisador seja depois halogenado por meio de um haleto de composto orgânico ou por um haleto de alquilalumínio. Portanto, o DIBAL-H contribui com a geração de sítios catalíticos ativos para polimerização de 1,3-butadieno. Além do seu papel como

alquilante, o alquilalumínio funciona como agente de transferência de cadeia, com importante papel no controle da massa molar do polímero formado.

O haleto de alquilalumínio utilizado para halogenação foi o cloreto de dietiletilalumínio. A cloração do alquilalumínio leva à formação dos sítios ativos para a polimerização. Portanto, o haleto é essencial como ativador do complexo de neodímio e exerce uma importante influência sobre a dinâmica de conversão do monômero. Sabe-se que o DEAC pode exercer influência sobre a massa molar, pois o mesmo pode funcionar como agente de transferência de cadeia. Esse comportamento, embora não mencionado detalhadamente na literatura, torna-se um ponto interessante para investigação nesse sistema catalítico, já que a presença de dois agentes de transferência de cadeia (DIBAL-H e DEAC) pode ser útil para o controle da massa molar.

Uma pequena quantidade de 1,3-butadieno é usada durante a síntese do catalisador para aumentar a estabilidade do catalisador. Esse aumento na estabilidade é provocado pela formação de uma ligação entre o 1,3-butadieno e o centro metálico de neodímio. Essa ligação é conhecida como η_4 ou alílica. A estabilidade dessa ligação pode ser notada quando se compara o desempenho do sistema catalítico na ausência e na presença dessa pequena quantidade de 1,3-butadieno. O catalisador produzido sem esse componente é bem menos ativo e muda sua natureza muito mais rapidamente com o tempo de envelhecimento, além de sofrer desativação com uma maior facilidade.

O tempo de envelhecimento é outra variável de síntese importante. Essa variável exerce influência significativa sobre a atividade do catalisador, sobre as massas molares médias e sobre a polidispersão. Essa condição já foi estudada no sistema catalítico preparado na ausência de 1,3-butadieno como doador de elétrons. Nesse caso, percebe-se um ligeiro aumento sobre a massa molar, enquanto a atividade aumenta significativamente com o aumento do tempo de envelhecimento. Portanto, o tempo de envelhecimento é de grande interesse prático e afeta a logística de produção do polibutadieno, sendo necessário a melhor otimização possível para esse parâmetro para que não se perca tempo na produção.

Utilizando as informações de processo destacadas acima, foi construído um plano experimental do tipo $2^{(4)}$, com o objetivo de avaliar os efeitos principais e interações existentes entre cada uma dessas variáveis. No entanto, esse plano experimental tornou-se demasiado grande para o tempo disponível na planta piloto da Petroflex, utilizada para essas reações. Por esse motivo foram realizados experimentos utilizando um plano experimental fatorial do tipo $2^{(4-1)}$, capaz de avaliar

os efeitos principais e interações binárias de interesse, sem perder as informações de interesse desse estudo.

6.3 MATERIAIS

Etanol – Grau Comercial com pureza de 99% e usado como recebido.

Alumina – Procedência: Rhone Poulenc Chemicals. A alumina foi seca em estufa por 12 horas a 150^oC e resfriada sob fluxo de nitrogênio superseco. Utilizada como agente dessecante para solventes e monômeros, a alumina possui formato esférico com ¼ de polegada de diâmetro.

Blend B (solução de butadieno em hexano) – Procedência: Petroflex S.A.. A solução contém 35% em peso de butadieno e é isenta de inibidor. A solução era purificada em leito de alumina e mantida em câmara fria a 5^oC.

3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno (BHT) – Procedência: Shell Brasil S.A.. Nome Comercial: IONOL CP, fornecida com grau de pureza 99,8% em peso no mínimo e usado como recebido.

Ciclo-hexano: Procedência – Unipar com grau pureza comercial igual a 99% e usado como recebido.

Cloreto de dietil alumínio (DEAC) – Procedência: Akzo Nobel, com concentração de 98% (w/v) e usado como recebido.

Fosfito de trinonilfenila (TNPP) – Procedência: GE Specialty Chemicals, com grau de pureza mínimo de 97,5% e usado como recebido.

Hexano (mistura de isômeros) – Procedência: Petroflex Ind. & Com. S.A., com teor de água entre 1 e 10 ppm. A mistura contendo hexano/ciclo-hexano: 20/80 a 30/70 em peso foi purificada em leito de alumina e mantida em câmara fria a 5^oC.

Hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H) – Procedência: Akzo Nobel, com grau de pureza de 97% em peso e usado como recebido.

Irganox – Procedência: Ciba Geigy Química S.A., com grau de pureza mínimo de 98% e usado como recebido.

Nitrogênio super-seco – Procedência: White Martins S.A., com grau de pureza comercial. O nitrogênio foi purificado através de percolação em leito de peneira molecular.

Peneira molecular – cedida pela Petroquímica União, com diâmetro de 1,5 mm. A peneira molecular tinha diâmetro do poro de 3 μ m e foi seca a 150^o, durante 12 horas em estufa e resfriada sob fluxo de nitrogênio super-seco.

Versatato de Neodímio – Procedência: Rhodia Rare-Earths and Gallium, em solução de hexano com concentração de 50% em peso e utilizado como recebido.

6.4 PARTE EXPERIMENTAL

6.4.1 LIMPEZA, SECAGEM E INERTIZAÇÃO DE VIDRARIA

A vidraria utilizada em todas as etapas do processo de síntese do polibutadieno e do catalisador requer um procedimento especial de limpeza, secagem e inertização, para garantir a ausência de impurezas. As vidrarias foram inicialmente tratadas com solução de potassa alcoólica e solução de ácido clorídrico (2% v/v). Em seguida, a vidraria foi lavada com água e acetona e seca em estufa a temperatura de 125°C por no mínimo 12 horas. Imediatamente antes de ser utilizada, a vidraria foi resfriada sob fluxo de nitrogênio superseco, tratado em leito de peneira molecular.

6.4.2 TRATAMENTO DO SOLVENTE

O hexano era recebido diretamente da área industrial da Petroflex em butijões secos e inertizados. Antes de serem adicionados ao reator, os solventes foram tratados por percolação em leitos de alumina inertizados, para garantir um teor de água inferior a 3 ppm.

6.4.3 TRATAMENTO DO MONÔMERO

O butadieno utilizado na reação era recebido da área industrial da Petroflex, isento de inibidor, como uma solução em hexano a 35% em peso, já tratado (denominada nessa tese como Blend B). Esta solução, antes de ser utilizada no reator, foi purificada por percolação em leitos de alumina inertizada, para garantir a ausência de água e contaminantes.

6.3.4 SÍNTESE DO CATALISADOR

6.3.4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE HIDRETO DE DIISOBUTILALUMÍNIO (DIBAL-H) E CLORETO DE DIETILALUMÍNIO (DEAC)

As soluções de hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H) foram preparadas sob fluxo de nitrogênio superseco em solução de hexano, em garrafas de vidro inertizadas e previamente taradas. O solvente foi retirado diretamente da planta de polimerização e transferido para garrafa de vidro, sendo então pesada e o (DIBAL-H)

foi então transferido. O (DIBAL-H) foi retirado de um frasco metálico do tipo “pyrosafe”, por meio de seringa. Logo após, a garrafa era pesada. As massas de todos os componentes foram obtidas por diferença entre as massas adicionadas. A solução de DEAC foi preparada da mesma maneira descrita anteriormente. A solução de 1,3-butadieno foi preparada por meio da dissolução do 1,3-butadieno em hexano como solvente. Foi utilizado o 1,3-butadieno retirado diretamente da planta piloto e coletado em garrafa.

6.4.4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

Os catalisadores foram preparados em garrafas de vidro de 500 mL, previamente inertizadas e pesadas, contendo uma barra magnética no seu interior. As garrafas foram seladas com gaxetas de borracha e as tampas metálicas foram encaixadas sob pressão. A adição dos componentes foi feita com seringas previamente inertizadas e pesadas. Os componentes que constituem o catalisador foram adicionados na seguinte ordem: solução em hexano de hidreto de diisobutilalumínio, solução em hexano de versatato de neodímio, o doador de elétrons (solução de 1,3-butadieno em hexano) e solução de cloreto de dietilalumínio (DEAC). Após a adição de todos os componentes, o catalisador foi agitado por 1 hora e envelhecido por 12 horas à uma temperatura de 5°C, antes de ser utilizado nas polimerizações.

6.4.5 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

As reações foram realizadas em uma unidade piloto de polimerização de 1,3-butadieno. A unidade é composta por um reator de 2 galões e por colunas de secagem, recheadas com alumina para secagem do solvente da reação (hexano) e do “Blend” de hexano e 1,3-butadieno. O solvente e o “Blend” de hexano e butadieno foram armazenados em cilindros guardados em câmara fria. Os reagentes foram transferidos para o reator na seguinte ordem: mistura de hexano e butadieno (35% w/v), parte do hexano, catalisador e o restante do hexano. O catalisador foi carregado no reator por meio de um cilindro de aço inox de 100 mL, através de seringa. O catalisador contido no cilindro de 50 mL foi então adicionado ao reator e carregado pelo restante do solvente. Todos os componentes foram adicionados por diferença de pressão.

6.4.6 TÉRMINO E ESTABILIZAÇÃO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Após o tempo de polimerização ser completado, o cimento (mistura que contém o polímero) foi transferido para um reator de 1 galão. O ambiente foi mantido inertizado. Logo após, foi adicionada uma solução de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno (BHT) em hexano (50% w/v). Após 20 minutos de agitação, foi introduzida uma solução (10% w/v) de fosfito de trinonifenila (TNPP) e Irganox em hexano. Essa etapa foi conduzida sob agitação durante 20 min. A relação TNPP/Irganox foi sempre igual a 2:1. Ambas as etapas foram conduzidas a temperatura de 60°C. Após essa etapa, o cimento foi conduzido para um reator de coagulação.

6.4.7 COAGULAÇÃO E SECAGEM

A solução polimérica foi transferida para um vaso de coagulação com água a temperatura de 75 °C. O solvente (hexano) foi então evaporado, restando apenas o polibutadieno. O polímero foi seco em estufa com circulação de ar à temperatura de 60°C por uma noite.

6.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Distribuições de massas molares e massas molares médias: as massas molares médias e as distribuições de massa molar foram obtidas por meio do SEC (cromatografia por exclusão de tamanho). Um equipamento da Konik, equipado com detector refratométrico, foi usado para este fim. Quatro colunas foram utilizadas em série com as seguintes porosidades (500Å, 10⁴ Å, 10⁵ Å, 10⁶ Å). O equipamento foi mantido a temperatura de 40°C. Tetrahidrofurano (THF) foi usado como fase móvel a uma vazão de 1 mL/min. As amostras foram previamente filtradas, para evitar que partículas estranhas ou gel pudessem contaminar as colunas utilizadas. A curva de calibração foi construída com padrões de poliestireno. As soluções de polibutadieno foram preparadas a uma concentração de 0,2% (p/v) em tetrahidrofurano.

6.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 6.1 mostra os experimentos que foram realizados na planta piloto localizada na Petroflex (Duque de Caxias). Para algumas reações não foi possível a determinar as massas molares, pois o conteúdo reacional foi descartado pela baixa amperagem do motor, que indica a formação de polímeros com baixa massa molar.

A presença do DIBAL-H é essencial para alquilação do catalisador, que apenas nessa forma pode ser halogenado pelo DEAC. Portanto, percebe-se que as razões mais baixas de DIBAL-H/Nd, observadas nas corridas de 1 a 4, levam a velocidades mais baixas de reação, devido à menor quantidade de sítios ativos. Dessa forma, a presença de ambos os componentes, tanto DEAC como DIBAL-H, é essencial para a ativação do catalisador.

A Tabela 6.2 apresenta a avaliação dos efeitos das condições de polimerização sobre a conversão, amperagem final do motor e sobre as massas molares dos polímeros. Essa tabela mostra que o tempo de envelhecimento (TE) exerce pouca influência, tanto sobre a conversão como sobre as massas molares dos polímeros obtidos. Esse comportamento mostra que a presença de 1,3-butadieno pode ser importante para tornar os sítios ativos mais homogêneos e reduzir a importância do tempo de envelhecimento sobre o processo.

A taxa de reação (que pode ser identificada pela Veloc na Tabela 6.2) é influenciada principalmente pela razão molar DIBAL-H/Nd. No entanto, comparando-se as corridas 1 e 2, ou 1 e 5 (Tabela 6.1), percebe-se que quantidade de DIBAL-H é essencial para formação de uma quantidade maior de sítios ativos. Nesse caso, percebe-se que a quantidade de sítios ativos é formada essencialmente pela presença do alquilalumínio, sendo que logo após halogenadas pelo haleto de alquilalumínio.

Tabela 6.1 – Influência das condições de polimerização sobre as propriedades dos polibutadienos produzidos.

Corrida	DIBAL-H/Nd	DEAC/Nd	BD/Nd	TE (dias)	Amperf (A)	Veloc	Mw (Dalton)	Mn (Dalton)	PD
1(3x)	10	1	2	0	0,38	0,00	nd	nd	nd
2	10	5	2	2	0,81	0,10	309531	88607	3,49
3	10	1	6	2	0,50	0,10	251036	83556	3,00
3	10	1	6	2	0,62	0,06	nd	nd	nd
3	10	1	6	2	0,51	0,10	nd	nd	nd
4	10	5	6	0	0,65	0,10	241820	71829	3,37
5	14	1	2	2	0,43	0,09	nd	nd	nd
6	14	5	2	0	0,62	0,21	186453	53628	3,48
6	14	5	2	0	0,63	0,21	171427	48137	3,56
7	14	1	6	0	0,38	0,00	Nd	nd	nd
8	14	5	6	2	0,81	0,22	234493	60055	3,9
9	12	3	4	1	1,09	0,10	424489	124795	3,4
9	12	3	4	1	0,83	0,22	257198	71712	3,59

TE: tempo de envelhecimento; Amperf: Amperagem final do motor do reator; Veloc: Velocidade da reação (%Sólidos/Tempo final); Mw: Massa molar Ponderal Média; Mn; Massa molar numérica média; PD: polidispersão.

Tabela 6.2 – Avaliação dos efeitos principais das condições de polimerização sobre as propriedades dos polímeros.

	Amperf	Veloc	Mw	Mn	PD
DIBAL-H/Nd	0,08	0,83	-0,35	-0,42	0,62
DEAC/Nd	-0,02	0,29	-0,41	-0,52	0,70
Bd/Nd	-0,08	-0,27	0,10	0,13	-0,15
TE	0,08	-0,15	0,17	0,15	0,07

TE: tempo de envelhecimento; Amperf: Amperagem final do motor do reator; Veloc: Velocidade da reação (%Sólidos/Tempo final); Mw: Massa molar Ponderal Média; Mn; Massa molar numérica média; PD: polidispersão

As massas molares ponderal e numérica médias são influenciadas razoavelmente pelas razões molares DIBAL-H/Nd e DEAC/Nd. Esse efeito está associado ao funcionamento do DIBAL-H e ao DEAC, como agentes de transferência de cadeia. Discute-se pouco, a influência do DEAC na transferência de cadeia (FERREIRA Jr., 2005). No entanto, um sistema catalítico formado por duas substâncias que podem reduzir a massa molar pode ser otimizado, para que se encontre a melhor proporção entre os dois cocatalisadores, como forma de otimizar a massa molar do produto. A polidispersão, por sua vez, sofre uma influência significativa tanto da razão molar DIBAL-H/Nd como da razão molar DEAC/Nd, aumentando à medida que ocorre um aumento nas quantidades tanto de DIBAL-H como também de DEAC. Esse efeito pode indicar a formação de sítios ativos extras, resultantes de reações de sobre-alquilação ou de sobre halogenação (LEE *et al*, 1994). Esses tipos de reações podem levar à formação de catalisadores heterogêneos. Esse comportamento pode ser também devido ao aumento relativo das reações de transferência de cadeia ao final de reação, resultando em alargamento das distribuições de massas molares.

A Figura 6.1 mostra o comportamento do teor de sólidos (conversão) com o tempo de polimerização. Essa figura mostra três grupos diferentes de curvas de teores de sólido, que podem ser separadas da seguinte maneira: Grupo 1: corridas 3 e 5; Grupo 2: corridas 2 e 4; Grupo 3: corridas 6, 8, 9 e 9_2.

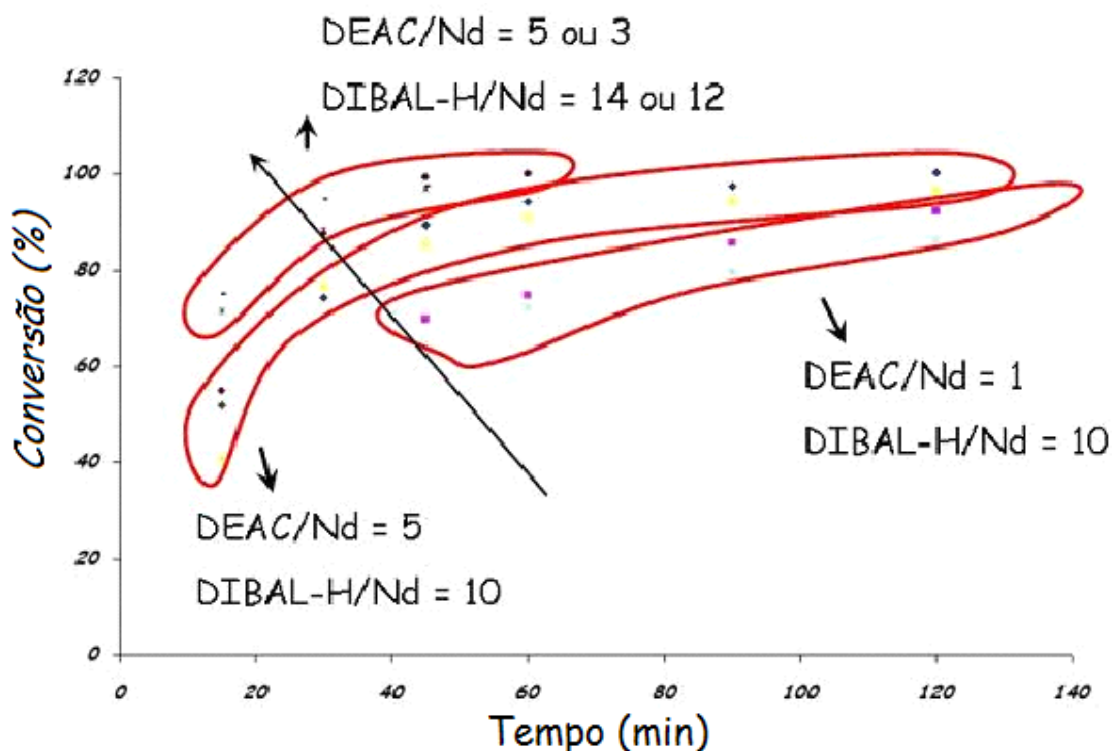


Figura 6.1 – Comportamento das conversões versus tempo de polimerização

Os diferentes grupos mostram como a presença do DEAC e DIBAL-H são essenciais para ativação do catalisador. No Grupo 1 estão os catalisadores que foram sintetizados com quantidade pequenas de DEAC ($\text{DEAC/Nd} = 1$) e razão molar DIBAL-H/Nd = 10. Esses sistemas levaram à formação de catalisadores menos ativos, que formaram polímeros de mais baixa massa molar que os outros. No Grupo 2 estão aqueles catalisadores que foram sintetizados com razão molar ($\text{DEAC/Nd} = 5$) e com a mesma quantidade de DIBAL-H ($\text{DIBAL-H/Nd} = 10$), levando à formação de catalisadores mais ativos que os do Grupo 1; no entanto as massas molares dos polímeros não foram muito modificados. No Grupo 3 ($\text{DEAC/Nd} = 5$ ou 3) e ($\text{DIBAL-H/Nd} = 14$ ou 12) há um aumento significativo das taxas de polimerização. Com esses catalisadores, a maior parte do monômero foi convertida após cerca de 30 minutos de reação. Está claro, portanto, que a presença de alquilalumínio altera significativamente, a natureza dos sítios ativos e suas quantidades relativas.

As conclusões acima podem nos levar a interpretar a ativação dos catalisadores de acordo com as seguintes equações:

$$\frac{dcat_0}{dt} = -K_{ativ_{DEAC}} cat_0 DEAC - K_{ativ_{DIBAL-H}} cat_0 DIBALH \quad (6.1)$$

$$\frac{dcat}{dt} = +K_{ativ_{DEAC}} cat_0 DEAC + K_{ativ_{DIBAL-H}} cat_0 DIBALH \quad (6.2)$$

$$\frac{dM}{dt} = -K_p cat M \quad (6.3)$$

onde cat_0 é a concentração inicial de complexo catalítico, cat é a concentração de sítios ativos, M é a concentração de monômero, $K_{ativ_{DEAC}}$ é a constante cinética de ativação pelo DEAC, $K_{ativ_{DIBAL-H}}$ é a constante cinética de ativação pelo DIBAL-H.

Essa equação pode ser adicionada ao modelo descrito anteriormente, para explicar a formação dos sítios ativos, em função de diferentes quantidades de alquilalumínio e haleto de alquilalumínio. Outro ponto a ressaltar é que a síntese dos sítios ativos ocorre em garrafa, a temperatura baixa, enquanto essa equação propõe uma dinâmica de formação de sítios ativos que também pode ser usada para descrever a ativação no interior do reator de polimerização, na temperatura especificada para reação.

6.7 SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE CONVERSÃO PARA POLIMERIZAÇÃO DE 1,3-BUTADIENO

As Equações 6.1-6.3 descritas anteriormente foram utilizadas para simulação das taxas de polimerização observadas nas reações realizadas nesse capítulo. Essas equações mostram que a ativação do catalisador depende da concentração de cada um dos componentes que são essenciais para formação dos sítios ativos. Esse tipo de abordagem é útil para o entendimento da formação desse complexo sistema catalítico, pois nos mostra uma possível rota para geração de diferentes tipos de sítios ativos. A Figura 6.1 mostra que a formação dos sítios pode ser explicada por meio das Equações 6.1 a 6.3, que pode levar à formação de catalisadores com maior ou menor quantidade de sítios ativos, por meio da variação na concentração de DEAC ou então DIBAL-H.

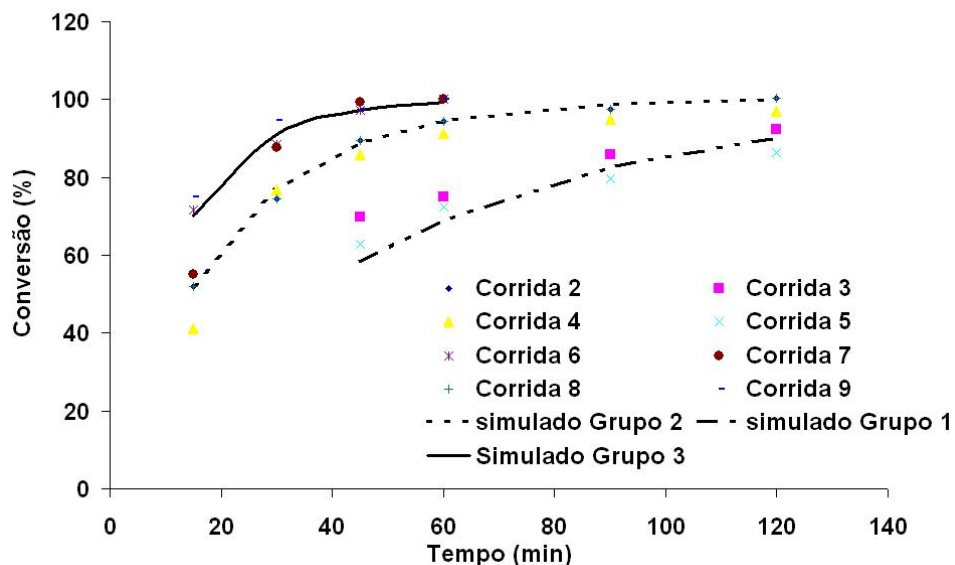


Figura 6.3 – Simulação das curvas de conversão versus tempo de polimerização após ajustes dos termos de ativação.

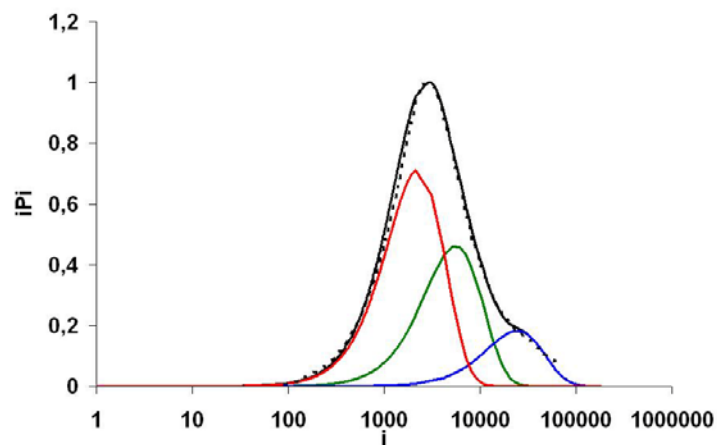
6.8 DECONVOLUÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSA MOLAR

As deconvoluções das distribuições de massas molares de alguns materiais obtidos são mostradas na Figura 6.2. As curvas mostradas na Figura 6.2 indicam que nem todas as polimerizações podem ser descritas por mecanismos essencialmente lineares. No entanto, sabe-se que a formação dos sítios ativos depende da quantidade dos componentes usados para ativação e pode ocorrer interconversão de sítios ao longo da polimerização. Esses mecanismos podem levar à formação de algum tipo de sítio que produza polímeros de alta massa molar, como observado nas corridas 2, 4, 6.

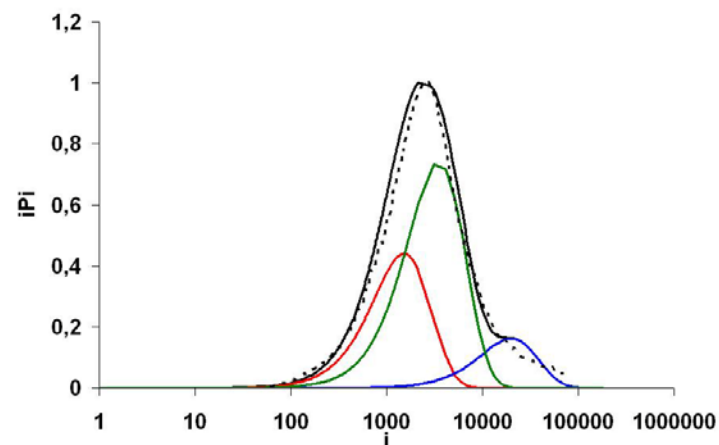
As corridas 2 e 4 foram realizadas com razão molar DEAC/Nd = 5 e DIBAL-H/Nd = 10. Essas curvas indicam a presença de um sítio ativo de alta massa molar que não pode ser descrito adequadamente por curvas de Flory. Esse sítio se sobressai principalmente na curva 6. Isso indica que sítios que geram uma curva de Flory não podem representar uma curva de distribuição produzida pelo catalisador 6, que foi sintetizado em condições extremas para ambas as razões molar DEAC/Nd = 5 e DIBAL-H/Nd = 14. Esse comportamento já foi observado no capítulo anterior, quando foram feitas as deconvoluções das curvas de distribuições de massa molar dos produtos obtidos nas corridas conduzidas na planta piloto da Petroflex. Isso se deve provavelmente a algum

sítio ativo gerado nas condições de elevadas concentrações dos cocatalisadores. É interessante destacar que esse sítio ativo não parece sofrer a influência de agentes de transferência de cadeia; pelo contrário, esse sítio produz polímeros de alta massa molar que permanecem inalterados ao longo da reação, enquanto os outros, por sofrerem influência do DIBAL-H, deslocam-se sistematicamente, para massas molares mais baixas (Tabela 6.2).

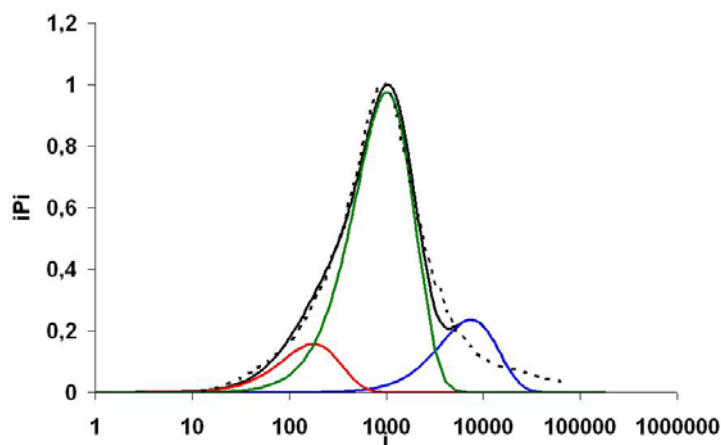
O comportamento descrito no parágrafo anterior pode ser confirmado na corrida 9, que levou à produção de um polímero que segue uma polimerização linear típica, obtidas em concentrações moderadas (razões molares DEAC/Nd = 3 e DIBAL-H/Nd = 12). Nesse caso, a menor quantidade de alquilalumínios deslocou as distribuições de massas molares na direção da distribuição gerada pelo sítio de alta massa molar, escondendo-o e tornando o ajuste da deconvolução melhor que no caso anterior. Esses resultados mostram que a natureza do sítio catalítico pode mudar para cada tipo de catalisador sintetizado.



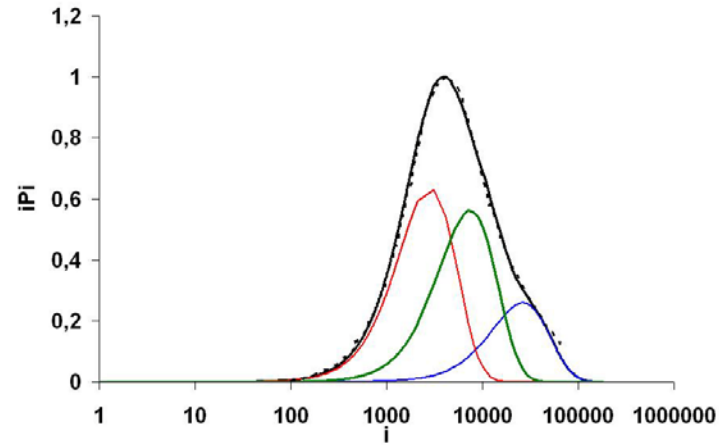
Corrida 2: DIBAL-H/Nd = 10; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2; TE = 2



Corrida 4: DIBAL-H/Nd = 10; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 6; TE = 0



Corrida 6 DIBAL-H/Nd = 14; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2; TE = 0



Corrida 9: DIBAL-H/Nd = 12; DEAC/Nd = 3; BD/Nd = 4; TE = 1

Figura 6.2 – Deconvolução das distribuições de massas molares obtidas com algumas corridas experimentais da Tabela 6.1

5.9 COMENTÁRIOS FINAIS

Os dados experimentais obtidos nesse estudo mostraram que as variáveis de operação influenciam as propriedades finais dos polímeros obtidos. As taxas de polimerização são influenciadas principalmente pelas concentrações de DEAC e DIBAL-H. Percebe-se que o aumento na concentração dessas variáveis pode levar ao aumento mais rápido na taxa de consumo de monômero. As massa molares diminuem com o aumento na concentração dos alquilalumínios utilizados para síntese dos sistemas catalíticos. Além disso, foram realizados estudos de deconvolução que corroboram com as conclusões obtidas nos capítulos anteriores, sendo necessários três sítios ativos no máximo para simular as distribuições de massas molares. O aumento do tempo de envelhecimento permite a formação de polímeros com distribuições que podem ser simuladas por meio da soma de distribuições normais de Schulz-Flory. Em contraste com as distribuições geradas por catalisadores não envelhecidos, que não permitem boas simulações e denotam o comportamento cinético não linear. Esse comportamento pode ser explicado em termos de uma distribuição gerada por um catalisador na forma oligomérica.

7. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE POLIBUTADIENO E DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE RAMIFICAÇÕES LONGAS

7.1 OBJETIVO

O entendimento da relação entre as propriedades reológicas e a estrutura das ramificações longas é o problema mais importante na área de reologia de polímeros no estado fundido. No entanto, a influência dos ramos longos ainda não foi estudada de forma sistemática e independente de outras propriedades como massa molar e polidispersão, para o cis-1,4 polibutadieno produzido com catalisadores de neodímio. Portanto, o objetivo desse capítulo é esclarecer alguns detalhes sobre o mecanismo de polimerização com catalisadores de neodímio, que podem ser melhor entendidos por meio de uma análise das propriedades reológicas e sua correlação com os teores de ramificação.

7.2 INTRODUÇÃO

As propriedades viscoelásticas dos polímeros são influenciadas pela arquitetura da cadeia polimérica e pelas características da macroestrutura das cadeias, como massa molar, formas das distribuições de massas molares e de ramificações longas. Mudanças dessas características podem levar a variações significativas da relação tensão-deformação de um material polimérico. Os detalhes da teoria sobre propriedades reológicas é descrita por (MALKIN, 2006). Essa introdução é apenas uma breve discussão baseada no livro desse mesmo autor.

Considerando o caso da deformação ao cisalhamento descrito na Figura 7.1, a tensão de cisalhamento (σ), é representada por (F/A) , onde (F) é a força cisalhante e (A) é a área da superfície. A deformação é determinada pela tensão de cisalhamento (γ). Essa medida é a razão entre o deslocamento (Δx) por unidade de distância normal ao plano de cisalhamento (H). A razão de deformação é especificada por $\dot{\gamma}$ calculada por $(d\Delta/dt)/H$, que representa a mudança da tensão de cisalhamento com o tempo (t). Quando $\sigma, \gamma, \dot{\gamma}$ têm o mesmo valor em todo o material, a deformação é homogênea.

Os valores $\sigma, \gamma, \dot{\gamma}$ guardam uma relação representada pelas equações da Lei de Newton e Hookes, para um comportamento linear da viscosidade. As Equações

7.1 e 7.2 mostram a relação entre $\sigma(t)$ em qualquer tempo (t) e $\gamma(t)$ e $\dot{\gamma}(t)$, respectivamente. Uma constante chamada de módulo (G) para os sólidos e viscosidade (η) para líquidos permite uma relação linear entre essas propriedades.

$$\sigma(t) = G\gamma(t) \quad (7.1)$$

$$\sigma(t) = \eta \dot{\gamma}(t) \quad (7.2)$$

Um típico experimento reológico pode ser realizado quando a deformação ao cisalhamento γ_0 é imposta instantaneamente ao material, enquanto a tensão de cisalhamento é monitorada com o tempo e a deformação mantida constante. Nesse caso, quando a deformação é pequena o bastante, a razão entre a deformação e a tensão é função apenas do tempo. Essa resposta é linear e conhecida como uma propriedade viscoelástica chamada módulo de relaxação a tensão de cisalhamento (Equação 7.3).

$$G(t) = \sigma(t) / \gamma_0 \quad (7.3)$$

Além disso, o comportamento viscoelástico pode ser representado por dois importantes valores, que são a viscosidade a tensão zero (η_0) e o módulo de recuperação (J_0^e). η_0 pode ser obtido por meio do comportamento de (σ_0) e $\dot{\gamma}(t)$, enquanto, J_0^e pode ser obtido de γ_r na fase de recuperação.

O princípio da superposição de Boltzmann permite o cálculo tanto de η_0 quanto de J_0^e , por meio da propriedade viscoelástica $G(t)$, segundo as equações 7.4 e 7.5.

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (7.4)$$

$$J_0^e = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} tG(t) dt \quad (7.5)$$

A Figura 7.2 mostra o comportamento típico de $G(t)$ com o tempo de análise. A curva é dividida em várias regiões distintas. Para um polímero monodisperso e linear no estado sólido, o valor de $G(t)$, comporta-se segundo as regiões descritas na Figura (7.2). Logo de início, o comportamento é vítrico. A resposta

do módulo G é alta e essencialmente constante. O módulo começa a diminuir ao longo do tempo, quando as cadeias começam a relaxar localmente e continua a decrescer enquanto a relaxação propaga-se progressivamente pelas cadeias mais longas de polímero. A relaxação das cadeias mais curtas continua progressivamente até atingir o valor zero para o módulo. Para cadeias longas, a taxa de relaxação, $d \log G(t) / d \log(t)$, diminui perceptivelmente, e o módulo permanece constante durante um longo tempo, até ocorrer uma etapa onde a taxa de relaxação chega a um equilíbrio.

A zona intermediária, ou platô separa a região de curto tempo de relaxação, chamada zona de transição, onde a macroestrutura do polímero exerce pouco efeito. A região de longo tempo de relação, após o platô, chamada de zona terminal, é influenciada por características da arquitetura como massa molar, distribuição de massa molar e existência de ramificações longas. O comprimento do platô aumenta juntamente com a massa molar, mas o módulo G_N^0 depende da espécie de polímero e independe do tamanho da cadeia polimérica (Figura 6.1).

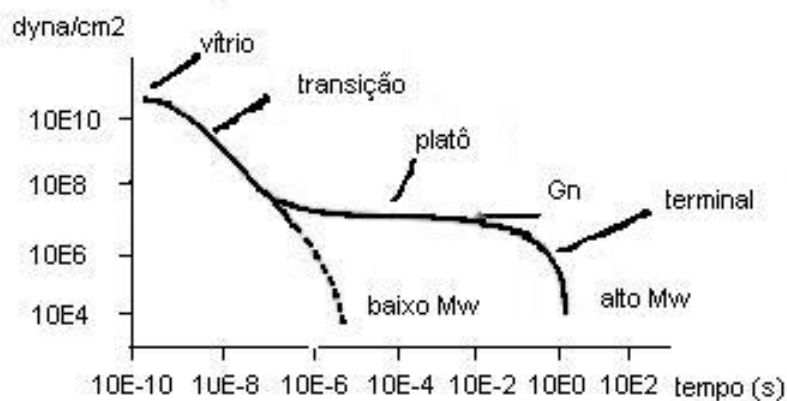


Figura 7.2 – Comportamento do módulo dinâmico em função do tempo de análise

A interrupção no fenômeno de relaxação das cadeias de polímeros é atribuído às restrições no movimento das enoveladas cadeias poliméricas. Cadeias longas e lineares permanecem em um estado de equilíbrio, mantendo uma distância média entre si. Essa distância média influencia o final da região de transição, onde começa o platô. Além disso, as cadeias poliméricas se difundem em torno dessas restrições. À medida que o material é submetido à determinada tensão de cisalhamento, pode retornar ao estado de equilíbrio mantendo sua memória da forma original, quando a tensão é retirada. Esse processo de relaxação é dominado pelos enovelamentos nas cadeias poliméricas e determina comportamento viscoelástico dos

materiais poliméricos. Portanto, as propriedades viscoelásticas são governadas pela natureza da macroestrutura das cadeias poliméricas (Figura 7.3).

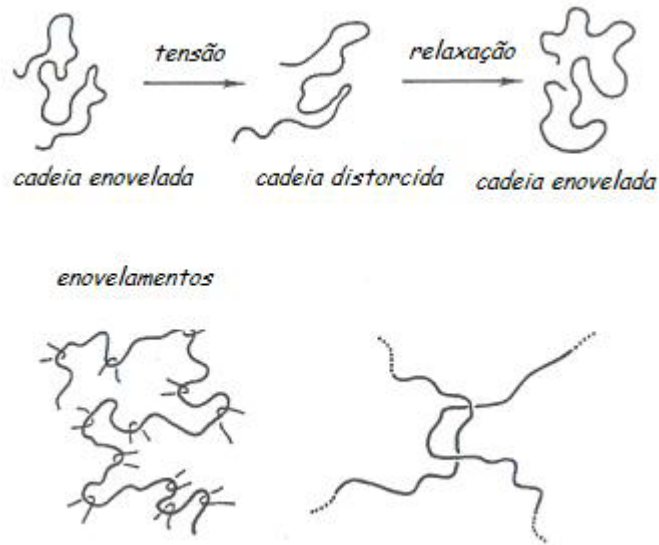


Figura 7.3 – Comportamento de um polímero enovelado em função do estiramento e relaxação

Os experimentos que envolvem tensões oscilatórias são utilizados para determinação das propriedades viscoelásticas de polímeros em solução ou no estado fundido. As relações que representam o comportamento viscoelástico das cadeias poliméricas em função do ângulo de oscilação das tensões são mostradas nas Equações 7.6 e 7.7.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (7.6)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \text{sen}(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (7.7)$$

$G'(\omega)$ é o módulo dinâmico de armazenamento e $G''(\omega)$ é o módulo dinâmico de perda. A amplitude γ_0 é mantida pequena o bastante para obter respostas lineares. O ângulo de fase $\delta(\omega)$ é definido como $\arctg(G''(\omega)/G'(\omega))$. Outras propriedades podem ser derivadas dos valores dos módulos, como, a viscosidade dinâmica ($\eta' = G''(\omega)/\omega$) e a tangente de perda ($G''(\omega)/G'(\omega)$), e são muitas vezes utilizadas nas avaliações das propriedades viscoelásticas dos polímeros.

A Figura 7.4 mostra o comportamento de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para um polímero linear monodisperso no estado fundido. Percebe-se que a aparência é contrária a de Figura 7.3 que representa $G(t)$. No entanto, a interpretação é a mesma,

onde a região de baixa frequência corresponde aos tempos longos e a região de altas frequências corresponde aos tempos curtos de análise.

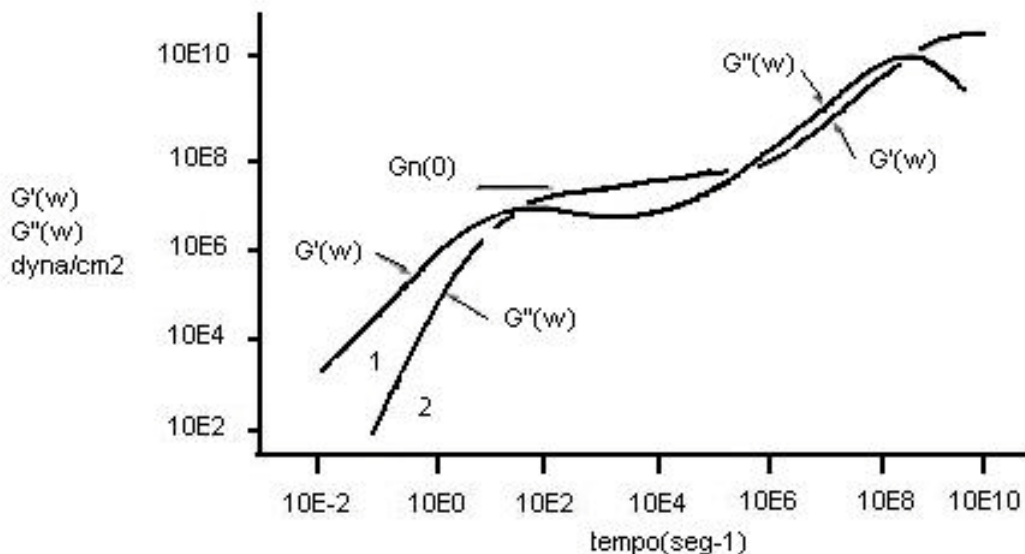


Figura 7.3 – Comportamento típico dos módulos G' e G'' em frequência de análise

7.3 REOLOGIA DO CIS-1,4 POLIBUTADIENO E A PRESENÇA DE RAMOS LONGOS

Um dos mais importantes problemas práticos na área de reologia do polímero fundido é a caracterização das ramificações longas e a previsão da influência dessas ramificações nas características reológicas do polímero fundido. A caracterização das ramificações longas envolve a medida da densidade das ramificações, comprimento das ramificações e, se possível, a localização das ramificações ao longo da cadeia principal. As propriedades reológicas de um polímero estão relacionadas sensivelmente com o nível de ramificações longas. Além disso, as medidas de viscosidade sob tensão de cisalhamento são capazes de medir níveis de ramificações longas que não são medidos por meio de técnicas como o espalhamento de luz e a medida da viscosidade intrínseca. Além disso, as medidas de reologia do polímero fundido são sensíveis à distribuição das ramificações ao longo da cadeia de polímero (MALKIN, 2006).

Por causa dessa sensibilidade, foi utilizado para as medidas de reologia do polímero fundido o RPA (Rubber Process analyser). O uso dessas medidas tem sido bem sucedido para inferir informações sobre a estrutura molecular de polímeros lineares polidispersos. No entanto, as largas polidispersões dos polímeros, como

poliolefinas produzidas com catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou cis-1,4 polibutadieno produzido com catalisadores à base de neodímio, torna difícil desacoplar os efeitos das largas curvas de distribuição de massa molar da presença de ramificações longas nas propriedades reológicas.

O polibutadieno produzido com catalisadores à base de neodímio, possui polidispersão larga. No entanto, até então a presença de ramificações nesses polímeros é pouco compreendida, assim como o mecanismo de formação dessas ramificações. (KROPACHEVA *et al*, 1996) propôs um mecanismo cinético de formação de ramificações longas em catalisadores à base de cobalto na polimerização de 1,3-butadieno. (MAKOVETSKI *et al*, 2006) por sua vez mostrou que catalisadores a base de neodímio são capazes de produzir cis-1,4 polibutadieno com ramificações longas, por meio da técnica de copolimerização com oligômeros de polibutadieno sintetizados em uma etapa anterior à polimerização por coordenação. As ramificações longas são formadas por meio da reincorporação de macromônmeros na cadeia principal do polímero. Os macromônmeros são cadeias de polímeros mortos com duplas ligações terminais formadas por meio da transferência de cadeia espontânea. No caso do cis-1,4 polibutadieno, a reincorporação pode ocorrer por meio de ligações duplas terminais e internas na cadeia de polímero.

O principal interesse dos experimentos realizados a seguir é mostrar que por meio da análise das propriedades reológicas do polímero é possível esclarecer a microestrutura e quantidade de ramificações longas presentes no cis-1,4 polibutadieno. Além disso, mostrar que a produção de polibutadieno com ramificações longas é possível com catalisadores de neodímio e que a formação dessas ramificações depende da disponibilidade de macromônmeros produzidos *insitu* e da reatividade do catalisador.

7.3.1 EXPERIMENTAL

As ramificações foram determinadas por meio do GPC com três detectores – TRISEC (Viscotek – 3030-040 Triple detector) equipado com índice de refração diferencial, viscosímetro capilar diferencial e um detector de espalhamento de luz. Foi utilizado tetrahydrofurano como solvente em um fluxo de 1 mL/min. As soluções (1 mg/mL) foram filtradas por meio de um microfiltro de 0.45 µm antes de ser injetado no cromatógrafo. A técnica de Zimm (ZIMM, 1948) foi utilizada para calcular as massas molares e os raios de giração a cada volume eluído.

As medidas de reologia foram obtidas em um equipamento RPA 2000 (Rubber Process Analyser) da Alpha Technology. Aproximadamente 5g da amostra foi cortada e a análise foi realizada por meio de um teste padrão à temperatura de 100°C, com 1° de deformação e frequência de análise entre 0,03 e 33 Hz.

As viscosidades Mooney foram determinadas em um equipamento ODR2000 da Alpha Technology. A amostra for cortada e a análise foi feita em um teste padrão à temperatura de 100°C e frequência de análise de 1,67 Hz.

7.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de reologia por meio do RPA foram realizadas de uma forma sistemática, como descrito na Tabela 7.1, para desacoplar os efeitos das massas molares, polidispersões e presença de ramificações longas. Dessa forma foi possível investigar os efeitos de cada uma dessas variáveis sobre as propriedades reológicas dos polímeros analisados (Tabela 7.1).

Tabela 7.1 – Amostras de Polibutadieno e suas propriedades

Amostras	ML (Bn)	Mw (Dalton)	Mn (Dalton)	Polidispersão
22(5')	63,6	576000	196160	2,93
28(60')	63,9	455310	131615	3,45
20(15')	62,0	519796	166770	3,14
32(25')	66,9	606242	176023	3,44
20(20')	59,5 (3,2)	484843	145092	3,34
31(40')	46,5 (2,1)	488118	140708	3,46
28(90')	70,0 (5,7)	460053	149805	3,07
26(45')	42,0	510804	105518	4,84
31(60')	42,5	489246	131863	3,71
24(30')	24,8	294000	55170	5,30
23(60')	25,5	284402	66375	4,20
Comercial A	45,0 (1,1)	348000	129000	2,70
Comercial B	45,0 (1,8)	309000	110000	2,80
Comercial C	47,0 (2,2)	451000	115000	3,90

Código das amostras: xx(yy') (xx – número da corrida e yy – tempo de reação em minutos); ML – viscosidade Mooney; (Bn) – N° de ramos/1000 carbonos

A determinação dos teores de ramificações longas foi realizada por meio de equipamento TRI-SEC (GPC com três detectores). Os ensaios foram realizados nas amostras 20(20'), 31(40'), 28(90') e nas amostras comerciais de polibutadieno Comercial A e B, polímeros predominantemente lineares, e na amostra Comercial C.

A Figura 7.5 mostra que existe uma relação linear entre a viscosidade Mooney e os teores de ramificações longas encontrados nas amostras de *cis*-1,4 polibutadieno obtido com o catalisador de neodímio. Esse comportamento é descrito na literatura como resultante dos efeitos dos nós ou enlaçamentos entre as cadeias poliméricas, que ocorrem mais freqüentemente com o aumento das ramificações longas. Além disso, percebe-se que mesmo um sistema catalítico predominantemente homogêneo à base de neodímio é capaz de produzir polímeros com ramificações longas, assim como os catalisadores à base de níquel e cobalto. Por esse motivo, os catalisadores de neodímio podem tornar-se mais vantajosos no processo de produção de *cis*-1,4 polibutadieno com ramificações longas, pois o resíduo de cobalto no polímero final é retirado em etapas de purificação que encarecem a produção.

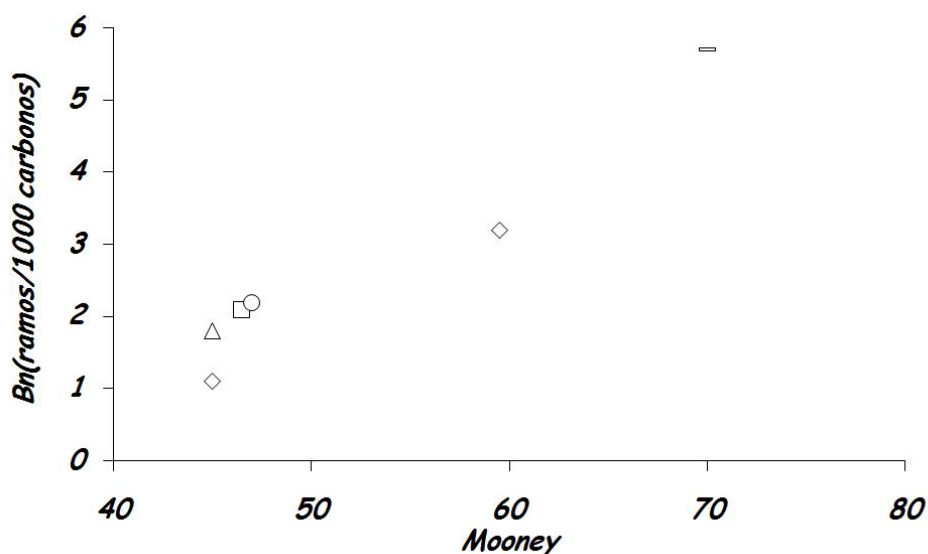


Figura 7.5 – Relação entre a quantidade de ramificações e a viscosidade Mooney

(KRAUSS e GRUVS, 1965) investigaram o efeito das ramificações longas no comportamento reológico em amostras de polibutadieno lineares ou com ramificações do tipo estrela, todas elas com distribuição de massa molar estreita. As amostras de polibutadieno ramificado com baixa massa molar possuíam viscosidade η_0 menor que as amostras lineares com a mesma massa molar. Por outro lado, para polímeros ramificados com massas molares além de um determinado valor crítico, a η_0 dos polímeros ramificados torna-se maior que para o polímeros lineares.

Esse comportamento é explicado com base na relação entre o tamanho da ramificação longa e os enlaçamentos na cadeia polimérica – massa molar de espaçamento (M_e). Quando as ramificações não são tão longas quanto o M_e , o deslizamento dos enlaçamentos não oferece resistência significativa para o escoamento. Inclusive, em algumas borrachas as ramificações podem deslizar dos enlaçamentos facilmente, com o aumento da tensão de cisalhamento. Por outro lado, quando as ramificações são maiores que M_e , a resistência ao escoamento pode ser causado pelos enlaçamentos das ramificações e na cadeia principal.

Moléculas de polímeros com valor de massa molar suficiente para observar o efeito do aumento da viscosidade com o teor de ramificações, também mostram a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Eventualmente as viscosidades de polímeros ramificados podem tornar-se menores do que a viscosidade dos polímeros equivalentes lineares. Esse comportamento pode ser interpretado pela baixa recuperação dos enlaçamentos em altas taxas de tensão. Nesse caso, os ramos funcionam com lubrificantes para o escoamento, resultando na diminuição da viscosidade.

O método de caracterização do cis-1,4 polibutadieno foi baseado no comportamento dos módulos de armazenamento G' e de perda G'' , como função da frequência. (NAKAGIMA *et al*, 1996) mostrou que o nível de ramificações podem ser avaliado por meio da posição relativa de G' e G'' . Por esse motivo, foram utilizados os valores do ângulo de fase δ para estudar o efeito das ramificações nas propriedades reológicas, segundo as equações abaixo:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (7.8)$$

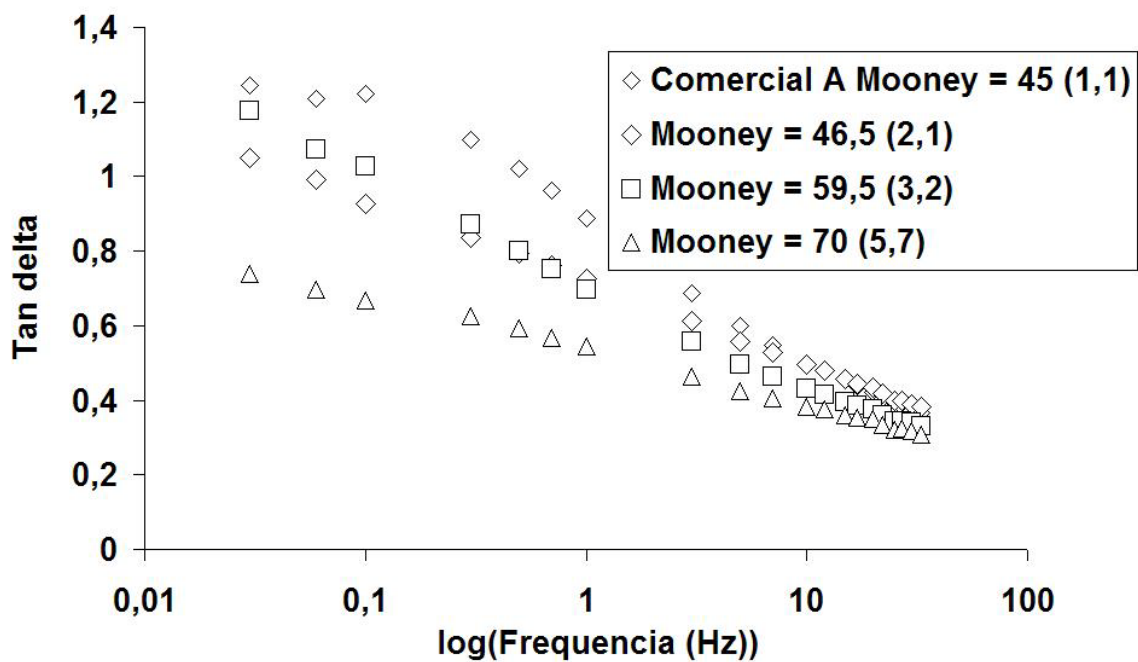
$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (7.9)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (7.10)$$

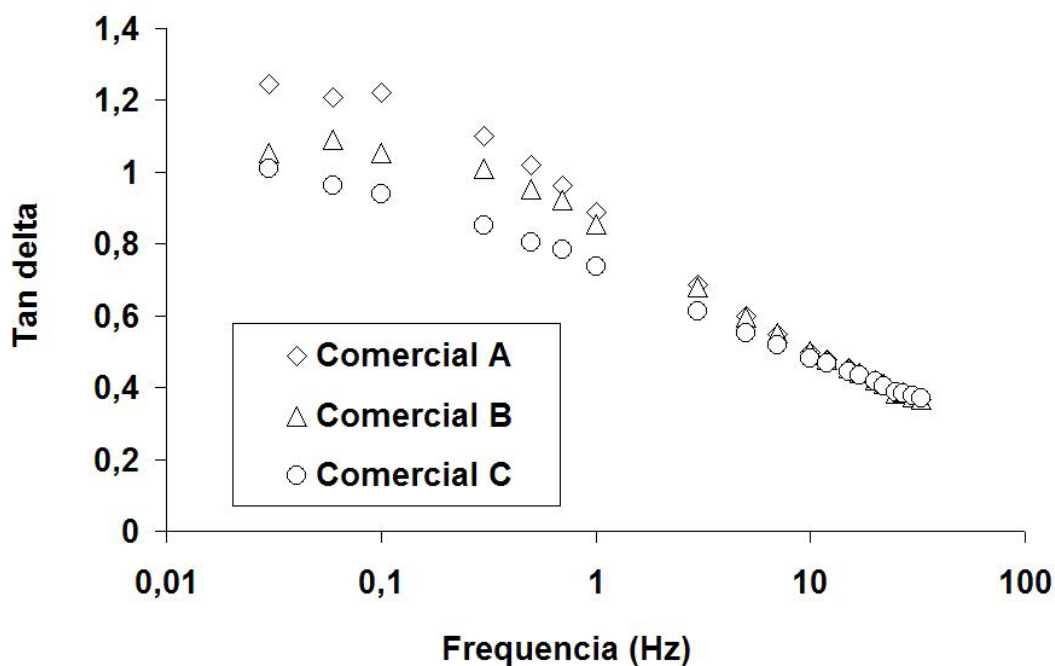
onde σ_0 é a amplitude da oscilação harmônica devido a tensão, γ_0 é a amplitude da oscilação harmônica devido a deformação. (NAKAGIMA *et al*, 1996) mostrou que o aumento nos valores de G' , na região de baixa frequência, representa aumento de relaxação terminal das ramificações longas na cadeia polimérica. Portanto, a análise do $\tan \delta$ na região de baixa frequência representa um meio de estudar a presença de ramos, levando em conta G' e G'' .

A Figura 7.6(a) compara polibutadienos obtidos em planta piloto com polímeros comerciais, predominantemente lineares, todos obtidos a partir de catalisadores à base de neodímio. Percebe-se que, à medida que aumenta o valor da viscosidade Mooney, ocorre uma diminuição nos valores de $\tan \delta$. Essa resposta do comportamento viscoelástico do polímero indica que as amostras com menores valores de $\tan \delta$ na região de baixa frequência, possuem estruturas com longo tempo de relaxação, quando comparada com a amostra Comercial A linear; portanto, maior quantidade de ramificações. Esse comportamento não pode ser explicado pelas massas molares ou pela polidispersão, pois as amostras 20(20'), 31(40'), 28(90') possuem valores de massa molar e polidispersão parecidos e dentro de uma faixa que não modificam as propriedades reológicas. Além disso, a menor massa molar da amostra Comercial A não modifica os valores de $\tan \delta$ na região de baixa frequência.

Percebe-se que a resposta do $\tan \delta$ pode ser linear com o aumento da frequência de análise, como no caso das amostras com viscosidade Mooney entre 46,5 e 70. Por outro lado, a presença de um platô na região de mais baixa frequência para a amostra com Mooney 45 (Comercial A), indica que esse polímero possui ramos mais espaçados que nas outras amostras, como descrito por (ROBERTSON, 2003). A Figura 7.6(b) compara o comportamento viscoelástico de três amostras comerciais de cis-1,4 polibutadieno. Percebe-se que mesmo uma pequena fração de ramos pode levar a mudanças significativas no comportamento reológica das amostras. As diferenças de comportamento entre as amostras Comerciais B e C deixam claro que, além da quantidade de ramificações, a arquitetura dos ramos e a maneira como estão distribuídos ao longo da cadeia principal, podem influenciar o comportamento viscoelástico do material.



(a)



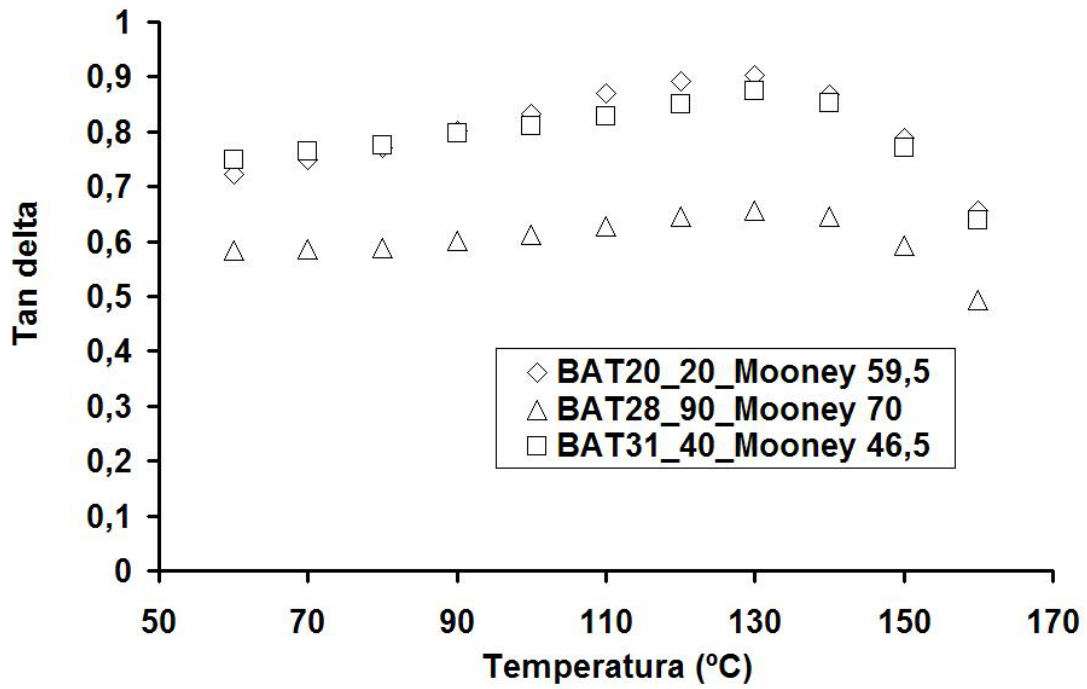
(b)

Figura 7.6 – Comportamento do $\tan \delta$ na região de baixa frequência

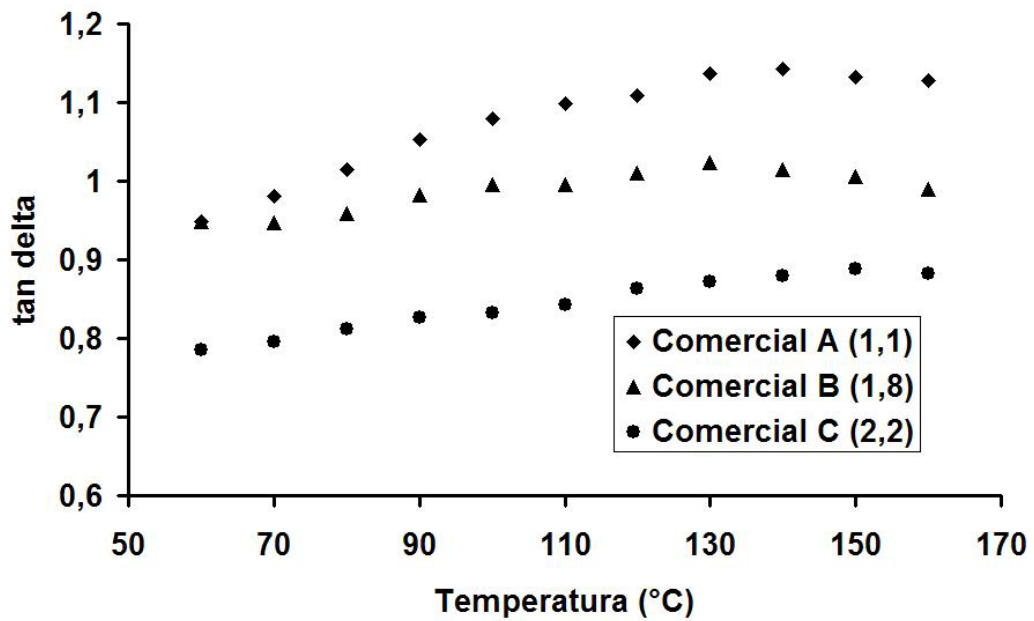
Realizar a análise no intervalo de temperatura entre 60°C e 160°C pode mostrar informações sobre o comprimento ou arquitetura das ramificações presentes nas amostras de polímero. Nesse caso, espera-se que os polímeros mais ramificados

ou com diferentes arquiteturas apresentem comportamento viscoelástico distintos, que dependem da temperatura de análise. A Figura 7.7(a) mostra que as amostras 20(20') e 31(30') apresentam o mesmo comportamento reológico em relação à temperatura. Por outro lado, percebe-se que a análise do $\tan \delta$ ao longo da frequência de análise mostra que a amostra 20(20') possui menor valor de δ , devido ao aumento no teor de ramos longos. Essa diferença nas respostas mostra que mesmo amostras com diferentes teores de ramificações e em pequena quantidade, podem possuir distribuição espaçada. As amostras comerciais A, B e C, mostram diferentes comportamentos reológicos mesmo com pequenas e diferentes quantidades de ramificações na cadeia principal (Figura 7.7b). Esse comportamento não pode ser explicado pelas diferentes massas molares, pois a amostra Comercial A possui massa molar intermediária entre as outras duas amostras. Nesse caso, o maior teor de ramificações nas amostras Comerciais B e C explica os menores valores para $\tan \delta$.

Os efeitos das massas molares foram investigados por (KRAUS E GRUUS, 1965) em amostras de polibutadieno com distribuição de massa molar estreita. As amostras da Figura 7.8 possuem polidispersões entre 3,1 e 3,4 e viscosidade Mooney entre 62 e 66. Portanto, nenhuma das duas variáveis irá influenciar a relação entre as massas molares e as propriedades viscoelásticas do material. Observa-se que G' aumenta juntamente com a frequência de análise (Figura 7.8a), até chegar a um platô onde o módulo G'' permanece insensível à frequência da análise. Além disso, quanto maior a massa molar do polímero, maiores valores são alcançados para G' . Esse comportamento é explicado pela maior presença de enlaces nos polímeros de maior massa molar, dificultando o deslizamento das cadeias durante o escoamento.

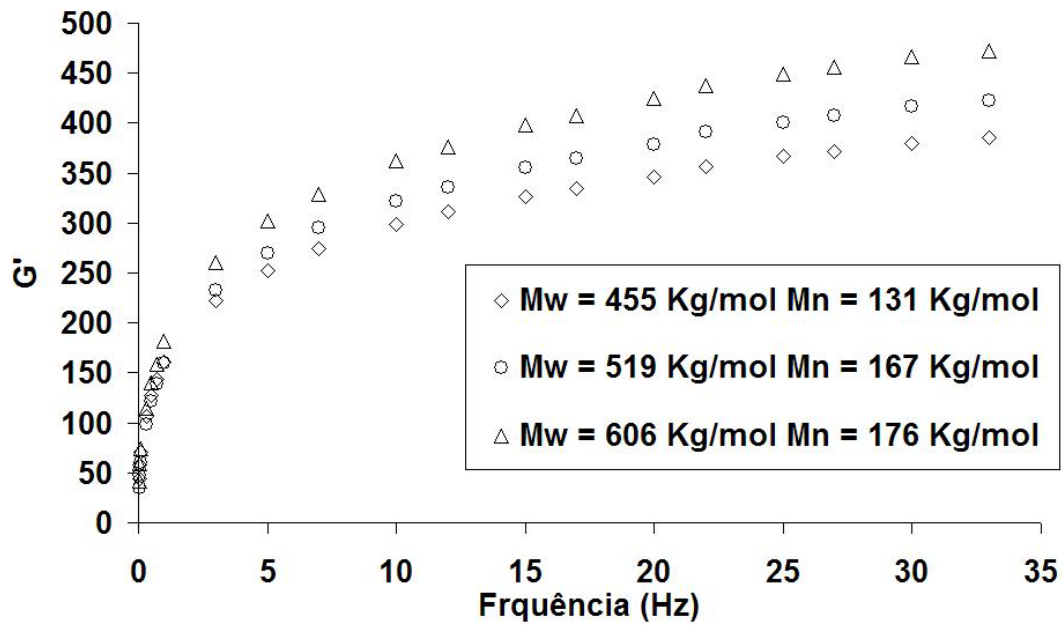


(a)

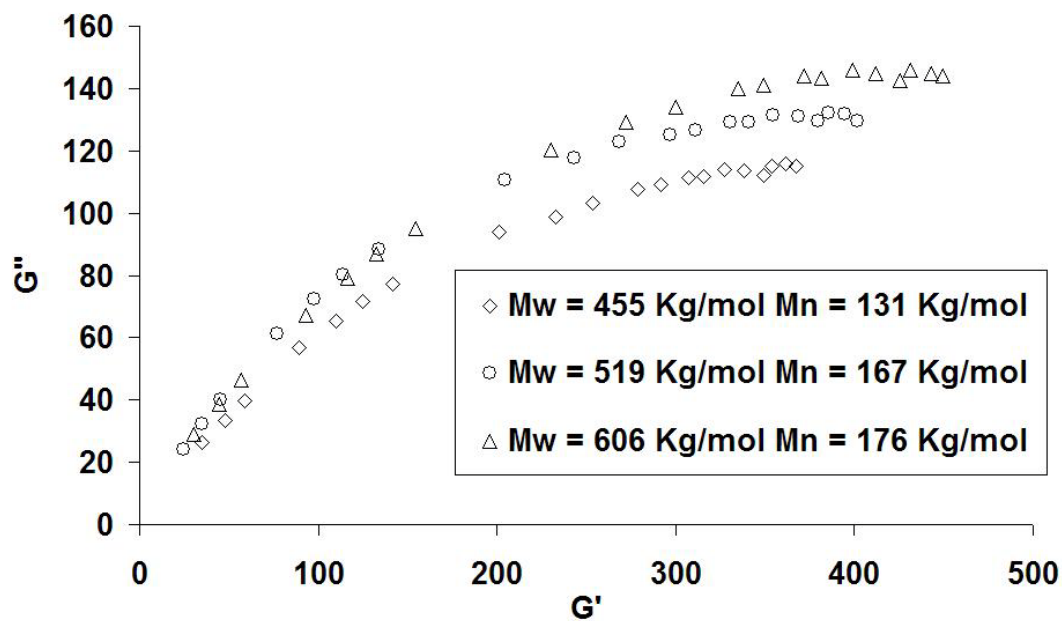


(b)

Figura 7.7 – Comportamento do $\tan \delta$ em função da temperatura de análise



(a)

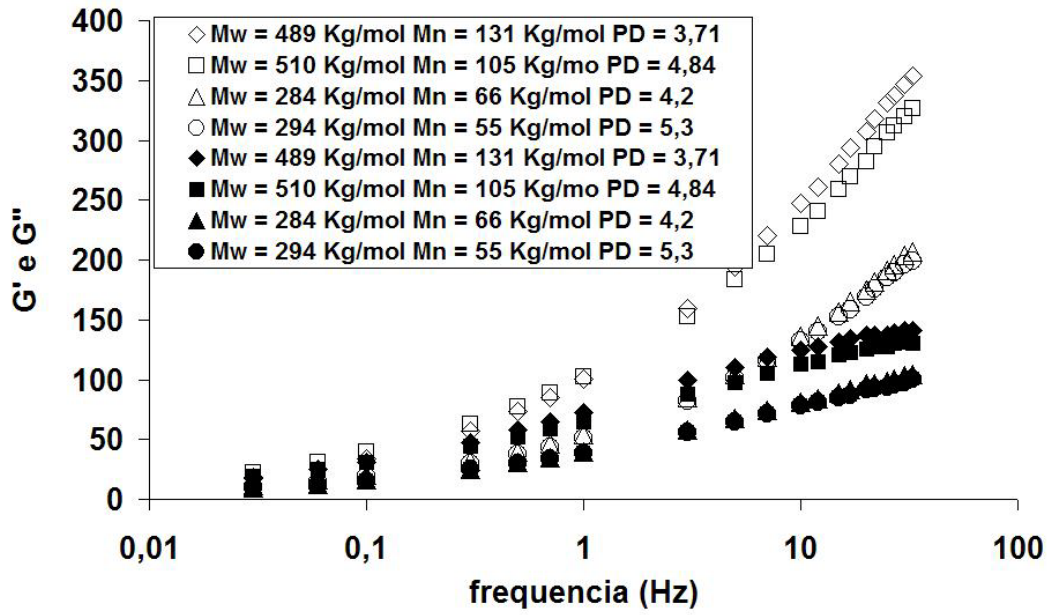


(b)

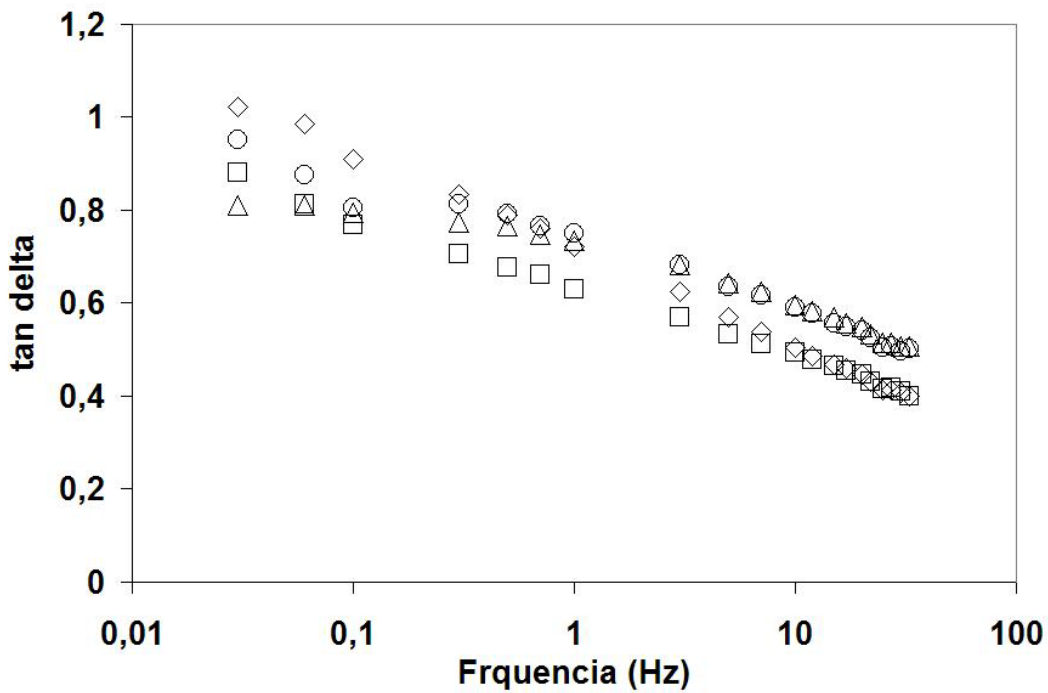
Figura 7.8 – Comportamento dos módulos de armazenamento G' e perda G'' com a variação nas massas molares

(KRAUS e GRUVS, 1965) estudou o efeito da polidispersão em amostras de polibutadieno com curvas de distribuições de massas molares estreitas e identificou que variações na polidispersão podem alterar as propriedades do polibutadieno. As amostras da Figura 7.9 possuem distribuições de massas molares largas e frações de

polímero de mais baixa massa molar. Essas frações de baixa massa molar podem funcionar como lubrificantes para o escoamento, diminuindo os valores de G' na região de alta frequência. No entanto, as análises apresentadas na Figura 7.8(a) e 7.8(b) mostram que apenas os polímeros com massas molares ($M_w = 489 \text{ Kg/mol}$ e $M_w = 520 \text{ Kg/mol}$) apresentam esse comportamento. Devido à fração de mais baixa massa molar no polímero com polidispersão (4,84), o polímero com ($M_w = 520 \text{ Kg/mol}$) possui menor valor de G' que o outro de menor massa molar. As outras duas amostras foram produzidas com menores massas molares ($M_w = 284 \text{ kg/mol}$ e $M_w = 294 \text{ kg/mol}$) e distribuições de massas molares mais largas. Nesse caso, é possível que o efeito lubrificante das frações de polímero de mais baixa massa molar supere a resistência causada pelos enlaçamentos da cadeia polimérica, explicando a menor sensibilidade da técnica de análise para amostras desse tipo. A Figura 7.9(b) mostra o comportamento do $\tan \delta$ em função da frequência de análise. Observa-se que as amostras com massa molar ($M_w = 489 \text{ Kg/mol}$ e $M_w = 520 \text{ Kg/mol}$) apresentam uma diminuição nos valores $\tan \delta$ na região de baixa frequência. Esse comportamento não pode ser explicado pelo efeito lubrificante causado pelas frações de polímero de mais baixa massa molar na amostra com polidispersão 4,84, pois esse efeito causaria uma diminuição nos valores de $\tan \delta$, devido à diminuição da viscosidade. Portanto, é possível que esse comportamento seja explicado pelo aumento da viscosidade decorrente dos enlaces de ramificações longas, como descrito anteriormente.



(a)



(b)

Figura 7.9 – Comportamento das propriedades viscoelásticas em função da frequência

As ramificações observadas em polímeros produzidos em sistemas catalíticos por coordenação, como no caso do cis-1,4 polibutadieno, não são formadas por meio de reações de transferência de cadeia para o polímero, próprio de polymerizações via radicais livres. No caso da polymerização via coordenação, as

cadeias de polímero crescem por meio de inserções sucessivas de monômero. As ramificações são formadas por meio da inserção de macromonômeros. A inserção de um macromonômero na cadeia principal torna difícil a inserção de um macromonômero seguinte devido ao efeito de estéreo impedimento. Portanto, a reincorporação é por si só autorestritiva e colabora para formação de uma menor quantidade de ramos. Além disso, a quantidade e comprimento das ramificações dependem da disponibilidade de macromonômeros e da natureza do catalisador. Um exemplo são os catalisadores à base de cobalto que produzem cis-1,4 polibutadieno com uma fração maior de ramos com aumento da conversão. Os catalisadores de neodímio, por sua vez, formam diversos tipos de complexos e sítios ativos ao longo da polimerização, como sugerido por (FRIEBE *et al*, 2006), alguns deles inativos e outros muito impedidos (inserção de alquilalumínio ou grupamentos alquila) para reações de reincorporação de macromonômeros. Portanto, a obtenção de ramos no cis-1,4 polibutadieno está ligada ao uso de catalisadores e co-catalisadores muito reativos, capazes de formar sítios ativos pouco impedidos ao longo da polimerização.

7.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Foi realizado estudo sistemático do comportamento reológico (por RPA), teor de ramificações de amostras de cis-1,4 polibutadieno produzidos com catalisadores à base de neodímio. Observa-se que os polímeros produzidos possuem ramificações longas que podem ser identificadas por meio da análise por RPA e que existe uma relação entre a viscosidade Mooney e o teor de ramos. O estudo da influência da massa molar e da distribuição de massa molar sobre as propriedades viscoelásticas mostrou que a presença de ramos pode ser observada na região de baixa frequência e também identificada mesmo em amostras que não possuam a mesma massa molar ou polidispersão. A presença de ramos dessa natureza deixa claro, que mesmo catalisadores com um ambiente de coordenação impedido, como os catalisadores de neodímio, podem gerar cis-1,4 polibutadieno com ramos longos. Nesse caso, a reatividade do catalisador e do cocatalisador são importantes para favorecer o mecanismo de reincorporação.

8. UMA NOVA METODOLOGIA PARA DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

8.1 OBJETIVO

Esse capítulo apresenta uma nova técnica de deconvolução usada para interpretar as distribuições de massas molares de forma versátil e com baixo custo computacional. São levadas em consideração características moleculares como o tamanho da cadeia, a composição química e o teor de ramos longos. Além disso, são discutidas as limitações e simplificações feitas para derivar essas expressões. Finalmente, um novo método de deconvolução das distribuições de massas molares é desenvolvido para sistemas catalíticos com estrutura oligomérica, que produzem frações iniciais de polímero que podem influenciar as propriedades finais dos polímeros.

8.2 INTRODUÇÃO

As polimerizações de olefinas e diolefinas podem ser realizadas em meios homogêneos ou heterogêneos. Existem essencialmente três tipos de catalisadores para polimerização de olefinas: Ziegler-Natta, Phillips e metallocênicos. Além desses, as polimerizações de diolefinas podem ser conduzidas com os catalisadores à base de neodímio, cobalto, níquel e titânio (FRIEBE, 2006). Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta são geralmente complexos de $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$, combinados com uma variedade de doadores de elétrons e cocatalisadores. Esses catalisadores são responsáveis pela produção industrial da maior parte dos polietilenos e polipropilenos comercializados (HAMIELEC, 1996). Os catalisadores do tipo Phillips em sua maior parte são constituídos por óxido de cromo suportado em sílica e são responsáveis pela produção de uma fração considerável do polietileno de alta densidade (SOGA, 1997). Os metallocenos são complexos do tipo sanduíche $[B(L_1L_2)MX_2]$, onde M é um metal de transição (os mais comuns são zircônio e titânio). Com um desses metais é formado um sanduíche com os ligantes L_1 e L_2 (ciclopentadienil, indenil, fluorenil, etc.). O metal de transição é ligado também à dois substituintes X (o mais comum é o cloro). Os ligantes podem ser ligados por meio de pontes, B (etil, silil, etc). Em algumas formulações um dos ligantes volumosos é retirado. Atualmente, o uso industrial de metallocenos tem crescido rapidamente, devido ao seu excelente controle da microestrutura do polímero, alta atividade e fácil implementação nas plantas já existentes que usam os catalisadores do tipo Ziegler-Natta e Phillips (SOGA, 1997).

Várias revisões já foram publicadas sobre catalisadores do tipo Ziegler-Natta, Phillips e metalocênos e estão disponíveis na literaturas (HAMIELEC E SOARES, 1996; KAMINSKY, 1996; SOGA, 1997; PULLUKAT *et al*, 1999).

Mais recentemente uma nova classe de catalisadores baseado em metais de transição do tipo níquel e paládio tem surgido. Esses catalisadores têm atraído considerável interesse acadêmico e aplicações industriais serão implementadas com base nessa nova tecnologia. Esses catalisadores são capazes de produzir polietileno com ramificações curtas em sua maioria, devido a um mecanismo conhecido como “chain-running”. Nesse mecanismo, o sítio ativo pode migrar ao longo da cadeia polimérica a partir do final da cadeia de polímero. Recentemente, alguns artigos têm publicado modelos matemáticos para a polimerização com esses catalisadores. Existem muitas revisões na literatura a respeito desse novo sistema catalítico (BENNETT *et al*, 1999; BRITOVSEK *et al*, 1999; ITTEL E JOHNSON, 2000).

Além desses, existem ainda os sistemas catalíticos à base de neodímio que são capazes de polimerizar dienos conjugados com alto teor de unidades cis-1,4 e ramificações longas, como já explicado nos capítulos anteriores. Esses catalisadores possuem uma estrutura oligomérica, onde os sítios ativos estão ligados uns aos outros por meio de pontes de carbonila (FRIEBE, 2006).

Todos esses catalisadores e processos de polimerização, juntamente com a dinâmica e os efeitos de transferência de massa e calor, podem afetar a taxa de polimerização e a microestrutura final do polímero. A modelagem da distribuição de massas molares é alvo de diversos estudos, como a análise da quantidade de sítios ativos e o papel de cada um deles na formação da distribuição de massas molares acumulada total do polímero. Dentre os métodos já propostos, destaca-se o método de convolução das distribuições instantâneas. Desde que a dinâmica de polimerização no reator ou na partícula de polímero ocorra em uma escala de tempo superior ao tempo de vida de uma cadeia de polímero em crescimento, as distribuições instantâneas para massa molar, composição química e ramificações longas podem ser usadas para descrever a microestrutura de uma população de cadeias de polímeros em um intervalo curto de tempo (SOARES, 1996). Assim, o polímero final pode ser descrito como a soma dessas frações individuais.

O tempo de reação e a dinâmica da partícula durante uma reação de polimerização de olefinas e diolefinas nas condições industriais soa da ordem de minutos ou horas. (No caso da polimerização de olefinas, ocorre uma exceção logo no início da reação, quando picos locais de temperatura e gradientes de concentração de

monômero podem ocorrer. No entanto, a quantidade de polímero produzido logo de início é muito pequena e não tem decisiva influência sobre a microestrutura acumulada do polímero. Por outro lado, há vários processos industriais que utilizam catalisadores prépolimerizados que diminuem o efeito dessas condições extremas indesejáveis.) Além disso, o tempo de vida médio de uma cadeia em crescimento é muito curto para catalisadores usuais. Portanto, o método das distribuições instantâneas pode ser justificado no caso das polimerizações de olefinas.

A distribuição de massas molares instantâneas para polimerização de olefinas é dada por uma equação de parâmetro único, conhecida por distribuição de probabilidade de Schulz-Flory (Equação 8.1).

$$w(r) = r\tau^2 \exp(-r\tau) \quad (8.1)$$

onde $w(r)$ é a distribuição de massa molar em massa para uma cadeia de tamanho (r) e τ é a razão entre todas as taxas de transferência de cadeia e a taxa de propagação. Adotando um mecanismo típico de homopolimerização de olefinas, baseado em efeitos de transferência de cadeia para o monômero, transferência espontânea, transferência para o hidrogênio e para o alquilalumínio, o parâmetro τ pode ser derivado de acordo com a Equação (8.2)

$$\tau = \frac{k_{tM}M + (k_{\beta} + k_{tH}H_2 + k_{tAl}Al)}{k_p M} \quad (8.2)$$

onde M é a concentração de monômero, H_2 é a concentração de hidrogênio, Al é a concentração de alquilalumínio, k_{tM} é a constante de transferência de cadeia para o monômero, k_{tAl} constante de transferência de cadeia para o alquilalumínio, k_{tH} é a constante de transferência de cadeia para o hidrogênio e k_p é a constante de propagação.

O método da distribuição instantânea também pode ser usado para descrever a distribuição de composição química de um co-polímero. Nesse caso, a distribuição de Stockmayer (STOCKMAYER, 1945) descreve a distribuição instantânea bivariada do tamanho de cadeia e da composição química de polímeros lineares produzidos com catalisadores de sítio único na forma:

$$w(r, y) dr dy = r\tau^2 \exp(-r\tau) dr \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta/r}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\beta/r}\right) dy \quad (8.3)$$

Onde

$$\beta = F_1(1 - \bar{F}_1)[1 + 4\bar{F}_1(1 - \bar{F}_1)(r_1 r_2 - 1)]^{0.5} \quad (8.4)$$

$$y = F_1 - \bar{F}_1 \quad (8.5)$$

r é comprimento de cadeia de polímero, y é o desvio da fração molar média do monômero 1, em relação ao valor médio F_1 no copolímero, r_1 e r_2 são as razões de reatividade de copolimerização. F_1 pode ser obtida por meio da equação de Mayo-Lewis se f_1 , r_1 e r_2 são conhecidos. A distribuição de Flory é uma solução particular da distribuição de Stockmayer. A Equação 8.3 se reduz à Equação 8.1 quando é feita a integração em toda a região de composição de copolímero. A Equação 8.3 mostra que a distribuição de composição química é gaussiana, com variância σ^2 igual a β/r . Dessa forma, a distribuição de composição química torna-se larga, a medida que cresce o produto $r_1 r_2$; ou seja, com o aumento na tendência de formação de copolímero em bloco. Assim, a distribuição de composição química de cadeias curtas será mais larga do que no caso de cadeias longas.

SOARES e HAMIELEC, (1996) derivaram uma expressão para o cálculo da distribuição de massa molar, composição química e ramificações longas para poliolefinas formadas por meio de um mecanismo que envolve reações de propagação de cadeia, transferência de cadeia, reações de copolimerização e formação de ramos longos por meio de reincorporação de macromônmeros via dupla ligação terminal (Equação 8.6).

$$w(r, y) dr dy = \frac{1}{(2n+1)!} r^{2n+1} \tau^{2n+2} \exp(-r\tau) dr \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta/r}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\beta/r}\right) dy \quad (8.6)$$

onde r é o tamanho da cadeia, y o desvio da fração molar média de monômero do tipo (1) no copolímero e n é o número de ramificações longas por cadeia. Os parâmetros τ e β seguem as definições de Flory e Stockmayer (Equações 8.2 e 8.4). Essa equação permite obter uma informação detalhada sobre a estrutura ramificada dos polímeros. É possível notar que, à medida que aumenta o número de ramos longos por cadeia, ocorre o aumento na massa molar média e no índice de polidispersão. Esse efeito é devido à reação de reincorporação do macromônmero nas reações.

Os catalisadores à base de neodímio usados para conduzir a polimerização de dienos conjugados são capazes de produzir logo no início da reação frações de

polímero com altas massas molares, que modificam as propriedades do polímero ao término da reação. Outra característica desses sistemas catalíticos é a sua forma oligomérica, que se destaca em relação aos catalisadores metalocênicos ou Ziegler-Natta. Nesse caso, os sítios ativos são ligados uns aos outros por meio de pontes de carbonila (seu ligante volumoso), formando uma estrutura capaz de produzir cadeias de polímero pendentes que se enovelam e formam ramos longos por reincorporação mais facilmente, devido à proximidade das cadeias em crescimento. Suas características deixam claro que a abordagem convencional para o cálculo das curvas de distribuição de massa molar, não é adequada para esses catalisadores (PIRES, 2004).

8.3 NOVO MÉTODO PARA O CÁLCULO DAS DISTRIBUIÇÕES DE MASSAS MOLARES EM CATALISADORES OLIGOMÉRICOS

As polimerizações de 1,3-butadieno por meio de catalisadores à base de neodímio são caracterizadas por produzirem polímeros com distribuições de massas molares largas, que não são descritas eficientemente por meio de curvas de Schulz-Flory (veja Capítulo 5). Essa característica é devida à presença de múltiplos sítios catalíticos ligados entre si por meio de pontes de carbonila. Dessa forma, pode ocorrer a formação de oligômeros com diversos sítios catalíticos, que podem também reagir a taxas de polimerização distintas, produzindo polímeros que podem estar enovelados e que formam aglomerados de alta massa molar.

A Figura 2.18 da página 37 ilustra a forma oligomérica do carboxilato de neodímio, desde a ativação do catalisador com alquilalumínio e haleto de alquilalumínio, até a formação de cadeias de polímeros nos sítios ativos do oligômero. Percebe-se que a estrutura oligomérica, torna os sítios mais próximos um do outro. Dessa forma, os polímeros em crescimento podem se enovelar enquanto crescem. Essa proximidade aumenta de forma significativa a presença de reações de reincorporação de macromônômeros. Além disso, as cadeias de polímero podem estar ligadas por meio do oligômero de neodímio, levando à formação de polibutadieno com alta massa molar.

Essa característica dos catalisadores de neodímio levou ao desenvolvimento de uma técnica de deconvolução que leva em conta a multiplicidade e presença de sítios ativos na forma de oligômero (Equação 8.7).

As seguintes considerações foram feitas:

- (a) Os oligômeros são formados por sítios ativos potencialmente ativos;
- (b) A cadeia de oligômero tem tamanho variável $k = 1, 2, 3 \dots \infty$, medido em termos de número de átomos de neodímio;
- (c) A distribuição de massa molar dos oligômeros de catalisador segue uma distribuição de Schulz-Flory;
- (d) Como os todos os sítios ativos são potencialmente ativos, o crescimento das cadeias de polímero pode ocorrer de várias formas:
 - As cadeias de polímero crescem independentemente em cada sítio ativo;
 - As cadeias de polímero crescem também por meio da combinação, entre si, dos sítios ativos presentes no catalisador, (que podem levar ao crescimento e enlaçamento de cadeias poliméricas).

A Tabela 8.1 ilustra como os sítios ativos de uma cadeia de oligômeros de neodímio podem formar polímeros, que podem ser produzidos independentemente em cada sítio ativo, mostrado para cadeias de oligômero com dois ou três sítios ativos (representação_a). Outra maneira para formação de polímero é que em um oligômero com tamanho k , pode combinar seus sítios entre si, gerando polímeros enovelados, que podem ter maior reatividade para reações de reincorporação de macromonômero.

A Tabela 8.1 mostra a combinação dos sítios em um oligômero com tamanho igual à $1, 2, 3 \dots k$ (unidades de neodímio). Essa combinação foi derivada como uma convolução de curvas de Schulz-Flory, onde a probabilidade de formação de uma cadeia de polímero com tamanho i em cada um dos sítios ativos é usada para gerar a probabilidade total da combinação considerada. Além da convolução, foi adotado que a concentração dos oligômeros em uma solução de catalisador segue uma distribuição de Flory. Portanto, a distribuição de cadeias de tamanho i produzidas por oligômeros de tamanho k pode ser escrita segundo a expressão abaixo:

$$F(i, k) = f(\alpha, k) * P(i, k, q) \quad (8.7)$$

onde $f(\alpha, k)$ é a fração de sítios de tamanho k , caracterizado pela constante de crescimento do oligômero (α), e $P(i, k, q)$ é a fração de cadeias de polímero de tamanho i , produzida no oligômero de tamanho k , caracterizada pela constante de crescimento de cadeia de polímero (q).

A Equação 8.7 pode ser escrita substituindo a função de Flory ($f(\alpha, k)$) e a distribuição de cadeia i produzida por cada tipo de oligômero $P(i, k, q)$, gerando a Equação 8.8.

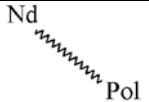
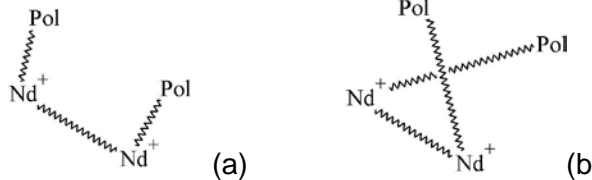
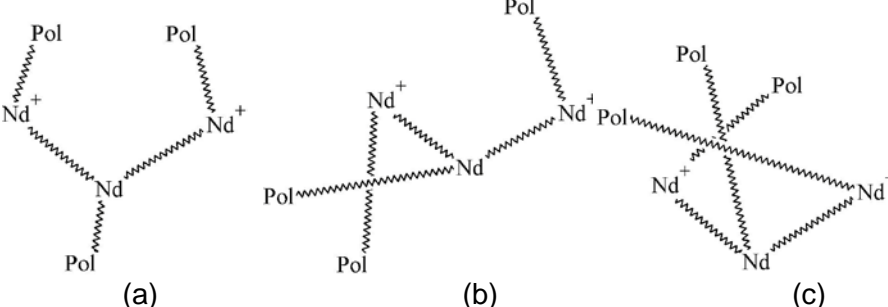
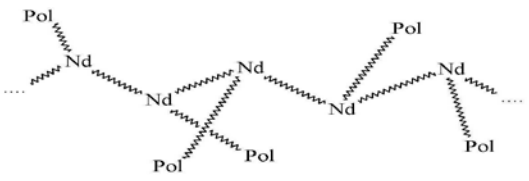
$$w(r) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[(1-\alpha)\alpha^{k-1}(1-q)^k q^r] \prod_{j=1}^{k-1} (r+j)}{k!} \quad (8.8)$$

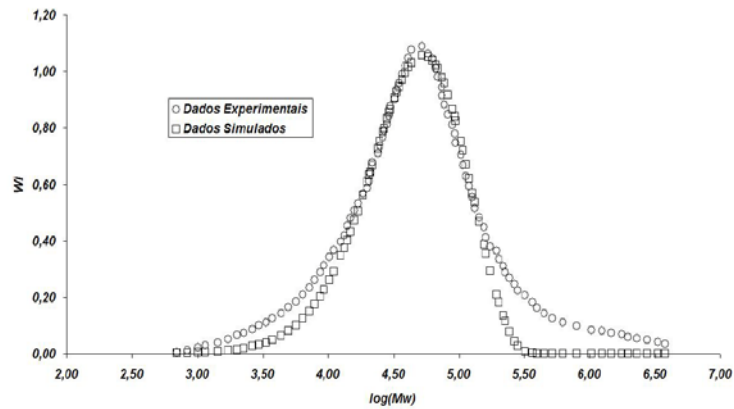
onde α é a probabilidade de formação de oligômeros de tamanho (k) e r é o tamanho da cadeia da cadeia polimérica. A Equação (8.8) foi utilizada para o cálculo das distribuições de massas molares de polibutadieno obtido com catalisadores a base de neodímio. Essa nova equação é capaz de calcular as distribuições de massas molares com diferentes formas, e diferentes faixas de polidispersão (Mostrar diferentes formas e polidispersões).

Essa distribuição foi implementada tomando a hipótese de que todos os sítios possuem a mesma probabilidade de crescimento de cadeia de polímero (q), com uma probabilidade de crescimento de oligômero (α). A Figura 8.2 mostra duas deconvoluções. A deconvolução (a) mostra que uma distribuição que leva em conta a hipótese de sítios com a mesma probabilidade de propagação não é suficiente para simular as curvas de distribuição de massas molares dos polibutadienos obtidos com catalisadores à base de neodímio. A Figura 8.2 (b) mostra que a mesma distribuição de massa molar pode ser simulada de maneira muito aproximada, por meio da Equação 8.8, levando em conta que oligômeros com (k) sítios ativos possuem probabilidade de propagação distintas e com distribuição α (Figura 8.2(c)). Essas diferentes probabilidades de propagação que foram estimadas podem ser justificadas pelos diferentes sítios ativos que podem se formar em oligômeros de tamanho k por causa do acesso mais difícil ou fácil do monômero aos sítios catalíticos nos aglomerados de polímeros, dado ao efeito de impedimento estérico ao redor dos metais de neodímio.

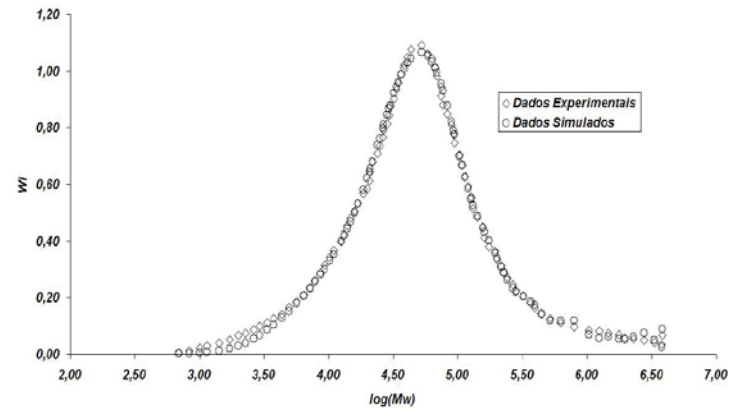
A Figura 8.3 mostra boas aproximações para algumas curvas de distribuição geradas por meio da nova equação. Isso parece indicar que a hipótese de formação de uma estrutura oligomérica é boa para justificar as distribuições de massas molares experimentais. Percebe-se que a nova distribuição permite uma boa simulação na região de alta massa molar. Esse ajuste não era possível com uma distribuição do tipo Schulz-Flory nessa mesma região de massa molar, como observado pelas Figuras 8.3(b) e 8.3(d). A Figura 8.4 mostra as probabilidades de propagação para cada oligômero de tamanho k e também para os sítios na distribuição de Schulz-Flory. Esses resultados mostram que a distribuição oligomérica de sítios ativos pode ser responsável pela forma da distribuição de massa molar dos polímeros obtidos com catalisadores à base de neodímio. Nesse caso, a fração de polímero de alta massa molar produzida logo no início da polimerização pode estar associada à rápida taxa de polimerização inicial e ao mais fácil acesso dos sítios no oligômero. O polímero que aglomera no oligômero pode levar a menores taxas de polimerização, por meio da pior difusão do monômero em direção ao sítio ativo. Além disso, pode-se levar em consideração a presença de sítios mais rápidos, que são desativados logo no início da polimerização.

Tabela 8.1 - Representação das diferentes formas de convolução dos sítios no oligômero de neodímio

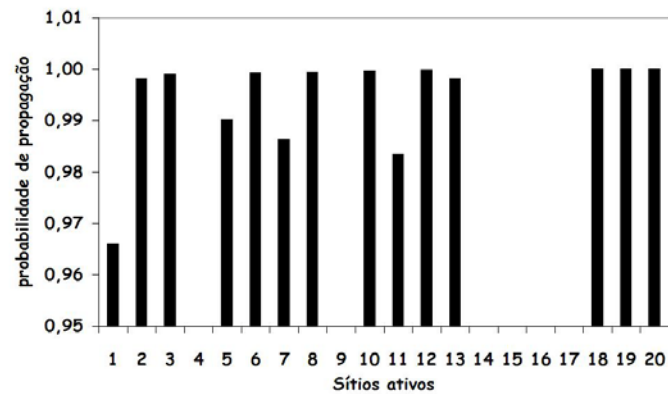
N° sítios	Representação	Convolução
1		$P_i^{(1)} = (1-q)q^{i-1}$
2		$P_i^{(2)} = \frac{(1-q)^2 q^{i-2} + i(1-q)^2 q^{i-2}}{2}$ $= \frac{(i+1)(1-q)^2 q^{i-2}}{2}$
3		$P_i^{(3)} = \frac{[2(1-q)^3 q^{i-3} (a) + 3i(1-q)^3 q^{i-3} (b) + i^2(1-q)^3 q^{i-3} (c)]}{6}$ $= \frac{(i+1)(i+2)(1-q)^3 q^{i-3}}{6}$
k		$P_i^{(k)} = \frac{[(i+1)(i+2)\dots (i+(k-1))](1-q)^k q^{i-k}}{k(k-1)(k-2)\dots 2}$



(a) sítios com a mesma probabilidade de propagação

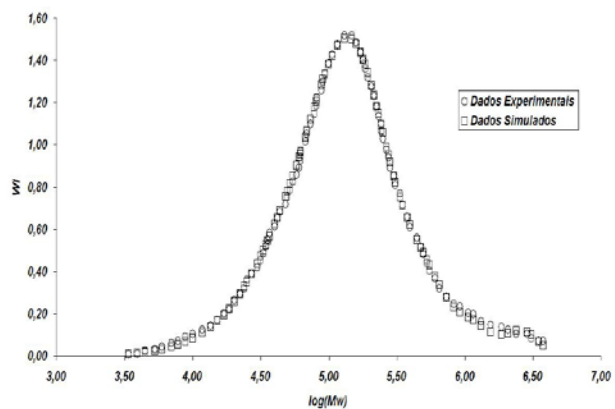


(b) sítios com distintas probabilidades de propagação

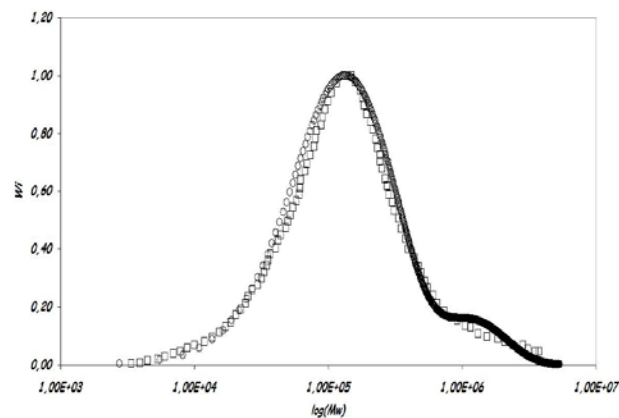


(c) probabilidade de propagação para cada sítio usado na estimação da curva (b)

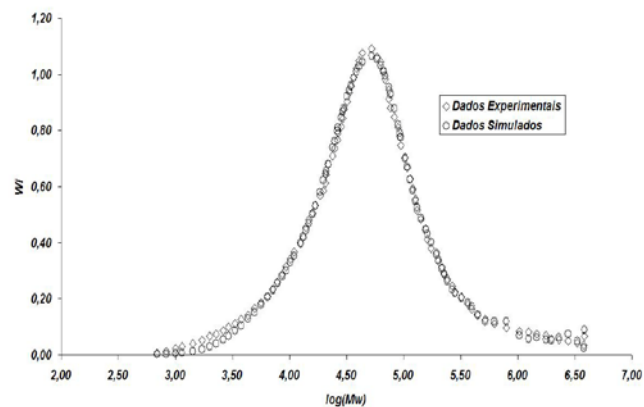
Figura 8.2 – Curvas de distribuição simuladas para os mesmos dados experimentais [Catalisador 1 - DIBAL-H/Nd = 14; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2]



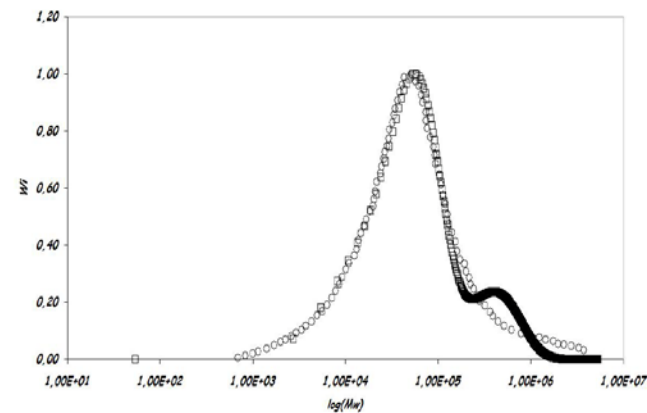
(a) nova distribuição



(b) Schulz-Flory

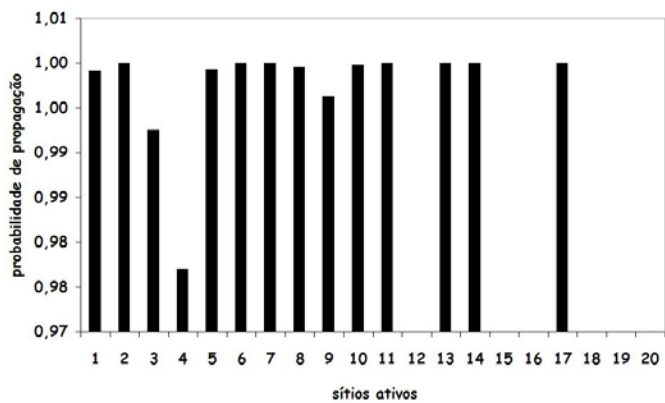


(c) nova distribuição

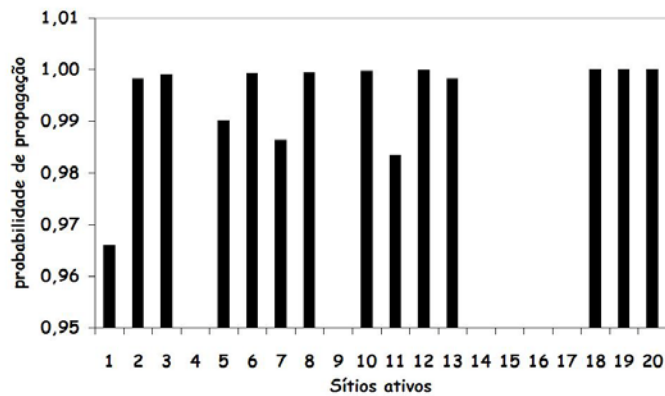


(d) Schulz-Flory

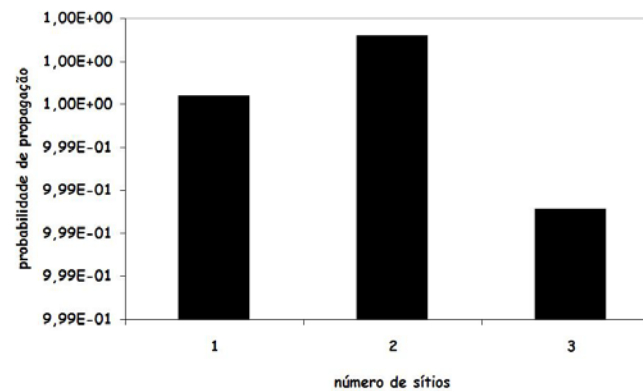
Figuras 8.3 – Curvas de distribuição simuladas para duas corridas experimentais:(a) e (b) [Catalisador 2: DIBAL-H/Nd = 10; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 6]; (c) e (d) [Catalisador 3 DIBAL-H/Nd = 14; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2]



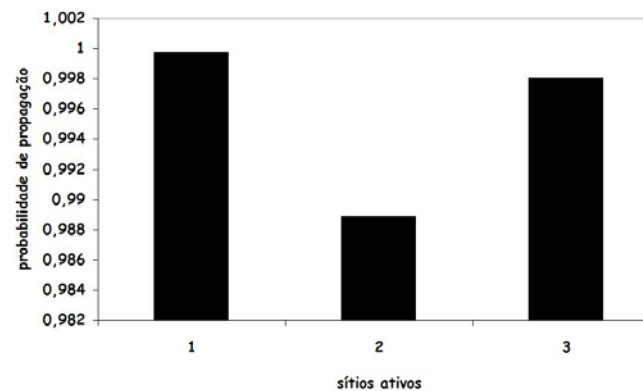
(a) nova distribuição



(c) nova distribuição



(b) Schulz-Flory



(d) Schulz-Flory

Figuras 8.4 – Curvas de distribuição simuladas para duas corridas experimentais:(a) e (b) [Catalisador 2: DIBAL-H/Nd = 10; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 6]; (c) e (d) [Catalisador 3 DIBAL-H/Nd = 14; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2]

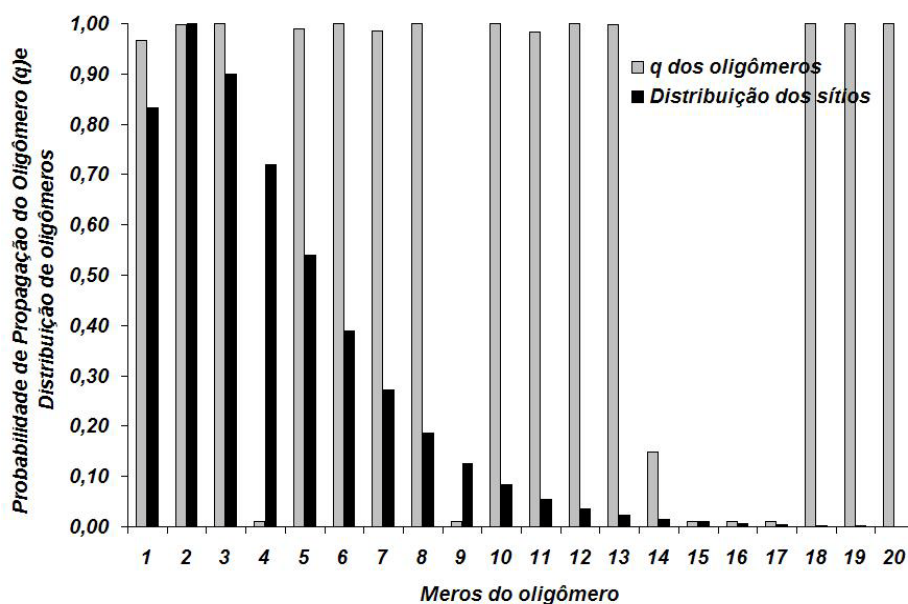
A Figura 8.4 mostra para os catalisadores 2 e 9 os valores das constantes de crescimento de cadeia de polímero para o novo método de desconvolução como para o método que usa o somatório de sítios ativos do tipo Schulz-Flory. O uso de mais que três sítios ativos não permite um melhor ajuste entre as curvas experimentais e simuladas. Além disso, as Figuras 8.5 e 8.6 mostram que não mais que 5 sítios são necessários em média (segundo a curva de distribuição de tamanho do oligômero) para ajustar de modo significativo as curvas experimentais e simuladas. O fato que corrobora para o melhor ajuste dado pela nova distribuição é que ao mesmo tempo, mostra que um oligômero de neodímio de tamanho médio que em nossas estimativas não ultrapassa 5 átomos de neodímio é suficiente para ajustar a curva experimental. No entanto, o novo método mostra que é também necessário, uma distribuição de tamanho do oligômero de neodímio α . Portanto, o êxito do uso da técnica de convolução de sítios de Schulz-Flory para representar os catalisadores na forma de oligômero, está em representar as curvas de distribuição de massa molar do polímero, levando em conta o crescimento do oligômero de catalisador e a formação de sítios (com probabilidades de crescimento de polímeros diferentes) que podem ser representados pela média da curva de crescimento do oligômero (Figura 8.5 e 8.6).

As Figuras 8.5 também mostra as distribuições de massas molares para os oligômeros de neodímio e a probabilidade de propagação para cada oligômero de tamanho k , para dois catalisadores sintetizados em condições diferentes. A Figura 8.5 (a, b) mostra que os resultados da deconvolução das distribuições de massas molares do polibutadieno produzido por meio do catalisador (2), resultou na identificação de um catalisador com uma média de oligômeros de 2 ou 3 meros. Esse valor mostra que os oligômeros não precisam ser muito longos para causarem efeitos expressivos na distribuição de massas molares. A Figura 8.6 (a, b) mostra que o catalisador (9) formado possui entre 5 e 6 meros em média, com uma distribuição mais larga de massa molar para os oligômeros de catalisador. O crescimento dos oligômeros pode ser devido ao envelhecimento do catalisador. Tanto o catalisador 2 e 9 geraram polímeros com curvas de distribuição que foram bem ajustadas as curvas simuladas, como pode ser observado pela Figura 8.7.

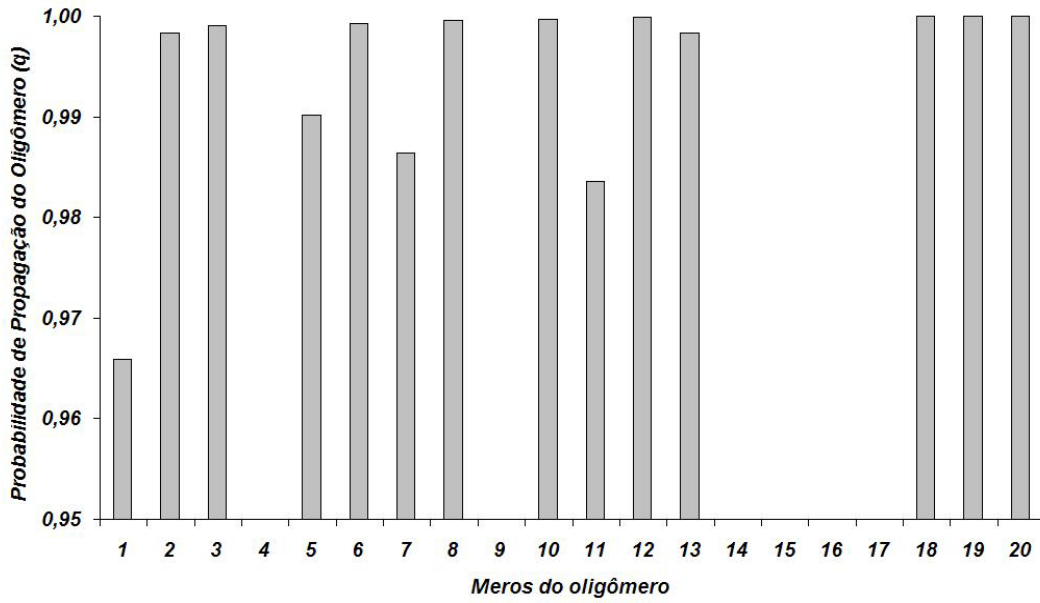
A distribuição de probabilidade de propagação para os oligômeros é uma propriedade um pouco mais difícil de ser interpretada. No entanto, percebe-se que no catalisador (2) a fração de oligômeros em torno do tamanho médio possui maior valor

para a probabilidade de propagação. Essa característica pode ser observada pela maior densidade de barras em torno do valor médio, embora os oligômeros com maior massa molar tenham significativos valores de (q) . Esses oligômeros são pouco significativos na formação das curvas de distribuição de massa molar por causa da menor fração nesse catalisador, de acordo com o resultado da deconvolução.

O catalisador (9) possui uma curva de distribuição de massa molar para os oligômeros mais largo; logo, ocorre a presença de sítios com valores significativos de (q) para oligômeros com meros em qualquer tamanho.

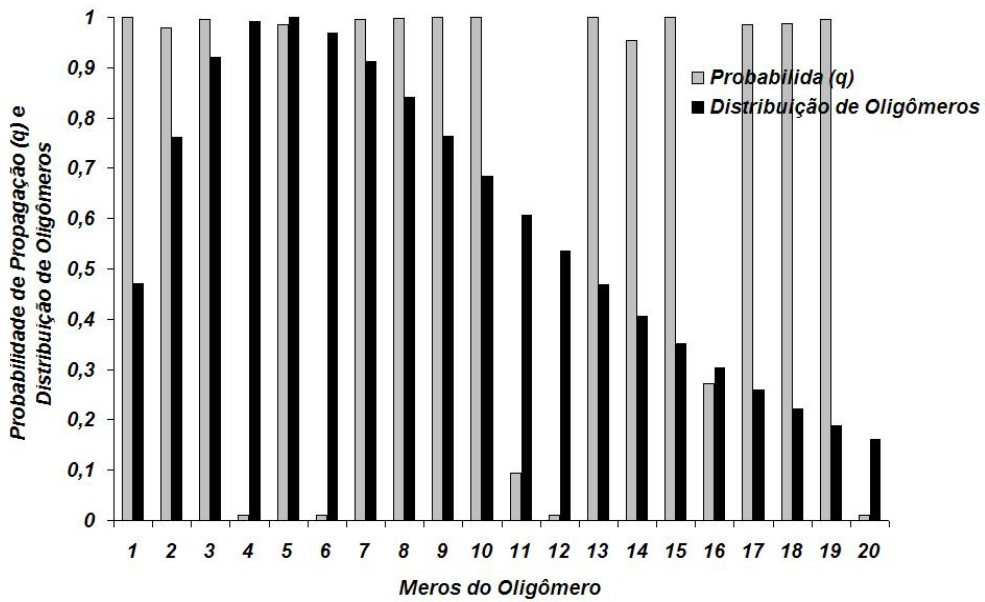


(a)

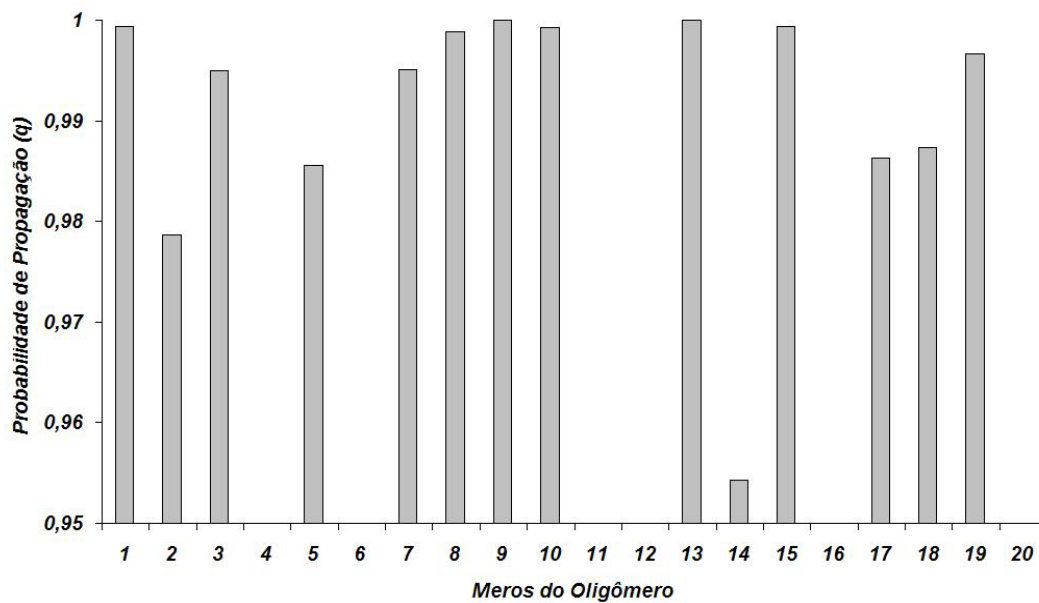


(b)

Figura 8.5 - Deconvolução das curvas de distribuição de massa molar para os polímeros produzidos com o catalisador (2): DIBAL-H/Nd = 10; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2

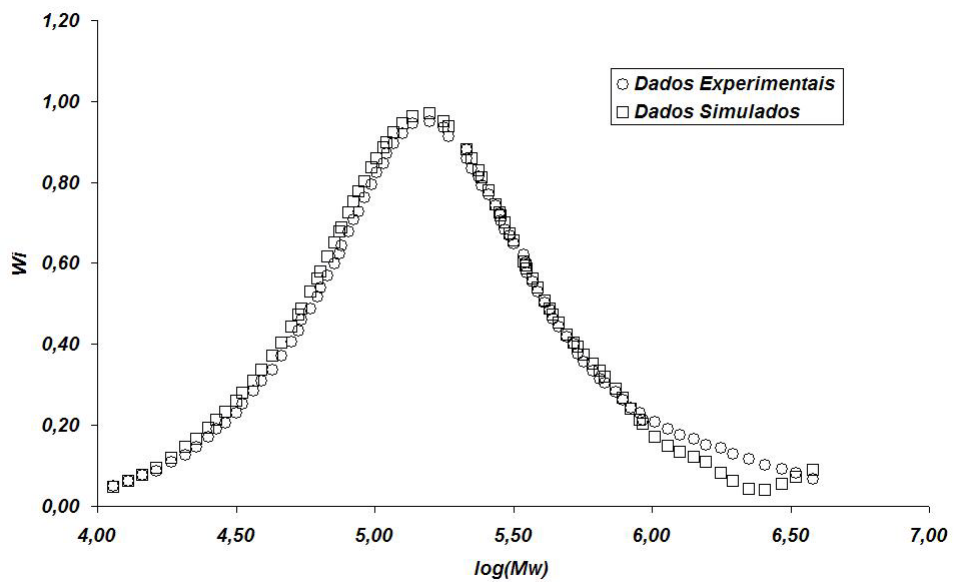


(a)

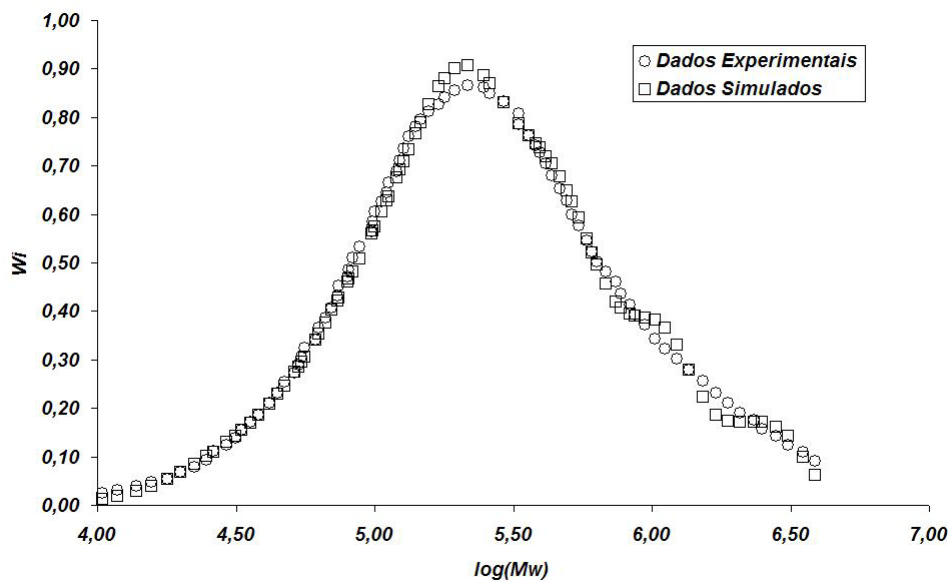


(b)

Figura 8.6 – Deconvolução das curvas de distribuição de massa molar para os polímeros produzidos com o catalisador (9): DIBAL-H/Nd = 12; DEAC/Nd = 3; BD/Nd = 4; TE = 1.



(a) catalisador 2



(b) catalisador 9

Figura 8.7 – Deconvolução das curvas de distribuição de massa molar para os polímeros produzidos com o catalisador (2): DIBAL-H/Nd = 10; DEAC/Nd = 5; BD/Nd = 2 e com o catalisador (9): DIBAL-H/Nd = 12; DEAC/Nd = 3; BD/Nd = 4; TE = 1.

8.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Foi desenvolvida uma nova metodologia para o cálculo da distribuição de massa molar de polidienos produzidos com catalisadores à base de neodímio. Essa nova equação permitiu gerar deconvoluções bem mais aproximadas das curvas de distribuição de massa molar, quando comparada com as simulações geradas por meio das curvas de Schulz-Flory. Isso mostra que a produção inicial de frações de polímero de alta massa, que influenciam as propriedades acumuladas do polibutadieno e a estrutura oligomérica do catalisador são características importantes na determinação da microestrutura do polímero.

9. CONCLUSÕES

Os catalisadores de neodímio, até então, mostram-se pouco conhecidas a respeito da formação de sítios ativos para polimerização de 1,3-butadieno, as formações de ramos longos também é um dos aspectos importantes e pouco explorados durante a polimerização de dienos com esses catalisadores. A modelagem e simulação de propriedades finais dos polímeros com esses catalisadores, além de ser um desafio, foram feitas poucas pesquisas nessa área e com muito pouco êxito.

Essa tese mostra que o problema da produção de polibutadieno com catalisadores de neodímio é complexo, pois os catalisadores de neodímio possuem uma variedade grande de aspectos que podem tornar esse catalisador heterogêneo tanto física (formação de partículas de catalisador ou então uma solução) como quimicamente (variedade de sítios ativos). Por outro lado, os estudos dessa tese permitem esclarecer como as condições de síntese do catalisador podem influenciar as propriedades do polímero (distribuição de massa molar, massa molares médias e viscosidade em solução e viscosidade Mooney) e também a performance do catalisador.

As técnicas de desconvolução, por meio do somatório de curvas de Schulz-Flory, permitiu identificar o possível número de sítios ativos presentes durante a polimerização, em diferentes condições de síntese (temperatura, concentração de alquilalumínio, tempo de envelhecimento do catalisador). Essa análise permitiu distinguir como as distribuições de massas molares são explicadas por diferentes condições de síntese do catalisador e de polimerização. Nesse caso, uma importante descoberta foi a presença de uma mecanismo não linear de polimerização, que ocorre principalmente nos instantes da reação de produção do polímero. Esse novo aspecto, não descrito na literatura, permitiu tirar muitas conclusões sobre possíveis etapas na cinética de polimerização, tais como, etapas de interconversão de sítios ativos, na presença de alquilalumínio e reincorporação de macromônômeros (etapa não linear de polimerização).

A modelagem das distribuições de massa molar foram realizadas com a técnica de colocação ortogonal adaptativa e a técnica de momentos foi usada para simular as massas molares médias. Essas técnicas permitiram tirar conclusões importantes sobre esse sistema catalítico. Uma dessas conclusões é que a etapa não linear de polimerização não resulta apenas da reincorporação de macromônômeros, mas também da complexa estrutura do catalisador (oligômero de neodímio). Essa conclusão

foi fundamentada por um novo método de desconvolução das distribuições de massas molares desenvolvido para catalisadores oligoméricos. Essa técnica mostrou grande êxito em uma área que não tinha conclusões exatas tanto para explicar matematicamente a estrutura do catalisador e as curvas de distribuição de massa molar dos polímeros.

Foram utilizadas duas técnicas para determinar a presença de ramos longos no polibutadieno. Uma delas é o TRI-SEC um cromatógrafo com três detectores capaz de determinar a quantidade de ramos e a densidade de distribuição de ramificações. O RPA (rubber process analyser) é capaz de avaliar o comportamento viscoelástico do polibutadieno. Ambas as técnicas mostraram que os polímeros estudados possuem ramos e permitem concluir que a etapa de reincorporação de macromônmeros é importante na cinética de polimerização.

Essa tese tem como contribuição principal análise da cinética de polimerização, concluindo que a etapa de reincorporação de macromônmeros e a forma do oligômero de catalisador é importante para descrever as reações de produção do polibutadieno. A cinética de polimerização do 1,3-butadieno pode ser descrita por meio da técnica de momentos em relação à conversão de monômero e massas molares médias. No entanto, a distribuição de massas molares (para polímeros com polidispersões altas > 4) não foi descrita usando a técnica de colocação ortogonal. As distribuições de massas molares dos polímeros com polidispersões menores que 3 podem ser descritas satisfatoriamente.

10. SUGESTÕES PARA MELHORA DO TRABALHO

A. Desenvolvimento de um plano experimental seqüencial para estudar em quais regiões das condições de polimerização é possível produzir cis-1,4 polibutadieno com as características desejáveis para uso comercial, com diversas aplicações. Nesse caso, uma maior variedade de produtos pode ser conseguida com testes realizados com os próprios catalisadores à base de neodímio, cobalto ou mesmo uma mistura de ambos.

B. O plano experimental seqüencial também será útil na análise da cinética de polimerização e desenvolvimento de modelos mais precisos para explicar a ativação do catalisador com diferentes alquilalumínios. Dessa forma, será possível definir de modo mais preciso quais etapas da cinética de polimerização são mais importantes e determinar em quais proporções podem ocorrer em sistemas de polimerização diferentes, tanto com catalisadores de neodímio, como também com catalisadores a base de cobalto.

C. Avaliar como a fração de polímero com alta massa molar (produzida no início da polimerização) é formada e em quais condições de polimerização, essa fração pode ser diminuída. Além disso, desenvolver metodologias que possam definir que estrutura de catalisador leva a formação desses polímeros.

D. Desenvolver modelos dinâmicos que possam estimar a viscosidade em solução e Mooney, utilizando as relações empíricas mostradas nessa tese. Essa abordagem é extremamente importante para os processos de polimerização de 1,3-butadieno, ajudando a inferir propriedades essenciais do produto final com um baixo custo de computação.

E. Realizar um estudo mais detalhada do efeito da microestrutura do polímero nas propriedades reológicas. Mostrando qual o tipo de distribuição que os ramos podem ter na cadeia polimérica, qual a densidade e freqüência de ramificações em função das diversas

faixas de massa molar do polibutadieno. Essa sugestão pode ser realizada com facilidade com o uso do TRI-SEC em conjunto com um reômetro.

F. Desenvolver novas metodologias para deconvolução das curvas de distribuição de massa molar. A abordagem mostrada nessa tese, mostrou bastante êxito em relação ao uso da distribuição de Flory. No entanto, deve-se levar em conta que existe uma distinção significativa na reativa dos sítios ativos que estão nas pontas, para àqueles que estão no meio do oligômero de neodímio. Além disso, nem todos os sítios estão ativos ou disponíveis para polimerização. Portanto, outra abordagem pode ser estudada, levando a melhores resultados em relação a distribuições dos oligômeros e suas probabilidades de propagação.

G. Desenvolver modelos dinâmicos que venham a deconvoluir as distribuições de massas molares com um custo computacional baixo. Levando em conta etapas conjuntas (em paralelo ou em série) de ativação do catalisador e outras etapas como reincorporação de macromônmeros e desativação do catalisador. Dessa maneira, será possível estudar melhor a polimerização com sítios de diferentes reatividades.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., 1987., "Solutions of Summation-Diference Equations by Collocation Techniques", **Chemical. Engineering Science**, v. 42, n. 12, pp. 2883 - 2886.

ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., 1989, "Solutions of Dynamic-Diference Equations by Adaptive Collocation", **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 5, pp. 1161 - 1165.

AMINOVA, G. A., MANUIKO, G. V., IGNASHINA, T. V., BRONSKAYA, V. V., KHARITONOVA, N. E., D'YAKONOV, G. S., ARKHIREEV, V. P. ,2006, "Optimal Parameters of Butadiene Polymerization in the Synthesis of Rubber on a Neodymium-Containing Catalytic System", **Theoretical Foundation of Chemical Engineering**, v. 40, n. 1, pp. 59 - 65.

BARBOTIN, F., MONTEIL, V., LLAURO, M. F., BOISSON, C., SPITZ, R. , 2000, "First Synthesis of Poly(ethene-co-butadiene) with Neodymocene Catalysts", **Macromolecules**, v. 33, pp. 23-30.

BARTKE, M., WARTMAMM, A., REICHERT, K. H., 2003, "Gas Phase Polymerization of butadiene. Data Acquisition using Minireactor Technology and Particle Modeling", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, pp. 270-274.

BAZZINI, C., GIARUSSO, A., PORRI, L., PIROZZI, B., NAPOLITANO, R. , 2004, "Synthesis and characterization of syndiotatic 3,4-polyisoprene prepared with diethylbis (2,2'-bipyridine)iron-MAO", **Polymer**, v. 45, pp. 2871-2873.

BENNETT, A. M. A. ,1999, "Novel highly active iron and cobalt catalysts for olefin polymerization", **CHEMTEC**, July, p. 24-28.

BOISSON, C., BARBOTIN, F., SPITZ, R. ,1999, "Polymerization of Butadiene with a new catalyst based on a neodymium amide precursor", **Macromol. Chem. Phys.**, v. 200, pp. 1163-1165.

BOISSON, C., MONTEIL, V., THUILLIEZ, J., SPITZ, R., MONNET, C., LLAURO, M. F., BARBOTIN, F., ROBERT, P. ,2005, "Advances and Limits in the Copolymerization with Conjugated Dienes", **Macromol. Symp.**, v. 226, pp. 17-19.

BONNET, F., VISSEAU, M., PEREIRA, A., BARBIER-BAUDRY, D. ,2005, "Highly trans-Stereospecific Isoprene Polymerization by Neodymium Borohydrido Catalysts", **Macromolecules**, v. 38, pp. 3162-3167.

BRITOVSEK, G. J. P., GIBSON, V. C., WASS, D. F. ,1999, "The search for new generation olefin polymerization catalysts: Life beyond metallocenes", **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, pp. 428-430.

BUDDE, U., WULKOV, M., 1991, "Computation of Molecular Weight Distribution for Free Radical Polymerization Systems", **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 2, pp. 497-500.

CANUT, P., RAY, W. H., 1991, "Discrete Weight Residual Methods Applied to Polymerization Reactions", **Computers Chemical Engineering**, v. 15, n. 8, pp. 549-552.

CASS, P., PRATT, K., LASLETT, B., RIZZARDO, E., 2001, "Active-Center Equilibrium in Ziegler-Natta Butadiene Polymerization", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, pp. 2256-2259.

DOLGOPLOSK, B.A., TINYAKVA, E.I., 1994, "Method for polymerizing conjugated diolefins (dienes) with catalysts based on cobalt compounds in the presence of vinylaromatic solvents", **Polym. Sci. Ser. A**, v. 36, n. 10, pp.1380-1384.

DONG, W. AND MASUDA, T., 2002, "Novel Neodymium (III) Isopropoxide-methylaluminum Catalyst for Isoprene Polymerization" **Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.**, v. 40, pp. 1838-1842.

DONG, W. AND MASUDA, T., 2003, "Homogeneous neodymium isopropoxide/modified methylaluminum catalyst for isoprene polymerization", **Polymer**, v. 44, pp. 1561-1564.

DONG, W., ENDO, K. AND MASUDA, T. , 2003, "Effect of tert-Butyl Chloride on the Isoprene Polymerization with Neodymium Isopropoxide/Diisobutylaluminum Hydride

and Neodymium Isopropoxide/Methylaluminoxane Catalysts”, **Macromolekular Chemie Physics**, v. 204, pp. 104-108.

ESTRADA, J. M. V., HSU, C. C., BACON, D. W., 1988, “Modeling of Butadiene Polymerization using cobalt Octoate / DEAC / Water Catalyst”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 36, pp. 655-659.

EVANS, W. J., CHAMPAGNE, T. M., GIARIKOS, D. G., ZILLER, J. W., 2005, “Lanthanide Metallocene Reactivity with Dialkyl Aluminum Chlorides: Modeling Reactions Used to Generate Isoprene Polymerization Catalysts”, **Organometallics**, v. 24, pp. 570-575.

EVANS, W. J., GIARIKOS, D. G., ZILLER, J. W., 2001, “Lanthanide Carboxylate Precursors for Diene Polymerization Catalysis: Synthesis, Structures, and Reactivity with Et₂AlCl”, **Organometallics**, v. 20, pp. 5751-5758.

FERREIRA, JR., L. C., 2005, *Modelagem da Produção de Poliolefinas Ramificadas com Catalisadores Organometálicos*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FISHBACH, A., MEERMANN, C., EICKERLING, G, SCHERER, W., ANWANDER, R., 2006, “Discrete Lanthanide Aryl(alk)oxide Trimethylaluminum Adducts as Isoprene Polymerization Catalysts”, **Macromolecules**, v. 39, pp. 6811-6819.

FISHBACH, A., PERDIH, F., HERDTWEEK, E., ANWANDER, R., 2006, “Structure – Reactivity Relationships in Rare-Earth Metal Carboxylate-Based Binary Ziegler-Natta Catalysts”, **Organometallics**, v. 25, pp. 1626-1629.

FISHBACH, A., PERDIH, F., SIRSCH, P., SCHERER, W., ANWANDER, R. (2002) Sirsch, P., Scherer, W., Anwander, R., 2002, “Rare-Earth Ziegler – Natta Catalyst: Carboxylate – Alkyl Interchange”, **Organometallics**, v. 21, n. 22, pp. 4569-4574.

FRIEBE, L., NUYKEN, O., OBRECHT, W., 2006, “Neodymium based – Ziegler Natta catalysts and their application in diene polymerization”, **Macromolekular Chem. Physic.**, v. 204, pp. 1-102.

FRIEBE, L., NUYKEN, O., WINDICH, H., OBRECHT, W., 2002, "Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sequichloride: Kinetic and Conclusions About the Reaction Mechanism", **Macromol. Chemie Physics**, v. 203, pp. 1055-1059.

GALLAZI, M. C., BIANCHI, F., DEPERO, L., ZOCCHI, M., 1988, "Butadiene polymerization with lanthanide catalysts: activity and X-ray diffraction study of neodymium bromide complexes with basic ligands", **Polymer**, v. 29, pp.1516-1519.

GEHRKE, K., KRUGER, G., GEBAUER, U., LECHNER, M. D., OSNABRUCK, G., 1996, "Butadienpolymerization mit dem Katalysatorsystem $\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(\text{i-but})_2\text{Cl}/\text{Al}(\text{i-But})_3$ ", **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 49, n. 11, pp. 760-764.

GEHRKE, K., KRUGER, G., GEBAUER, U., LECHNER, M. D., OSNABRUCK, G., 1997, "Polymerisationzeit und Gesamtkatalysatorkonzentration verändern cis-1,4-Polybutadien", **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 50, n. 2, pp. 82-87.

GROMADA, J., PICHON, L. L., MORTREUX, A., LEISING, F., CARPENTIER, J. F., 2003, "Neodymium alkyl(aryl)oxides-dialkylmagnesium systems for butadiene polymerization and copolymerization and copolymerization with styrene and glycidyl methacrilate", **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 683, p. 44-49.

HAMIELEC, A. E., SOARES, J. B. P., 1996, "Polymerization reaction engineering – Metallocene catalysis." **Progress in Polymer Science**, v. 21, pp. 651-654.

HUANG, G., DONG, W., WU, G., JIANG, L., ZHANG, X., 2008, "Synthesis of cyclized cis-1,4-polybutadiene in-situ by Nd-based catalyst and cationic catalyst", **China Synthetic Rubber Industry**, v. 31, n. 2, pp. 100-103.

ING, J., NI, X., ZHANG, Y., SHEN, Z., 2000, "Monte Carlo simulation of gas phase polymerization of 1,3 butadiene Part I. Modeling and Programming", **Polymer**, v. 41, pp. 8703-8707.

ITTEL, S. D., JOHNSON, L. K., 2000, "Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization". **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1169-1199.

JANG, Y, KIM, P., JEONG, HY, LEE, H., 2003, "Effects and electronic character of phosphine ligand on the polymerization of 1,3-butadiene using Co-based catalyst", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 206, pp. 29-32.

JANG, Y. C., KIM, P. S., KWAG, G. K., KIM, G. H., KIM, A. J., LEE, S. H., 2002, **USPatent 2002/0016423**.

JANG, Y., CHOI, D. S., HAN, S., 2004, "Effects of Tris(pentafluorophenyl)Borane on the activation of a Metal Alkyl-free Ni-Based Catalyst in the Polymerization of 1,3-Butadiene", **Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.**, v. 42, 1164-1167.

JANG, Y., KIM, P., JEONG, H. Y., LEE, H., 2003, "Effects of Polarizability and Electronic character of phosphine ligand on the polymerization of 1,3-butadiene using Co-based catalyst", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 206, pp. 29-32.

JENKINS, D. K., 1992, "A rare earth catalyst for diene polymerization based on butyl lithium", **Polymer**, v. 33, n. 1, pp. 156-162.

JENKINS, D. K., 1994, "Sequential formation of trans and cis butadiene homopolymers with catalyst system", **Polymer**, v. 35, n. 13, pp. 2897-2904.

JIN, Y., WANG, P., PEI, F., CHENG, G., CUI, L., SONG, C., 1996, "Copolymerization of styrene with butadiene and isoprene using a rare earth catalyst", **Polymer Communication**, v. 37, n. 2, pp. 349-354.

KAITA, S., KOBAYASHI, E., SAKAKIBARA, E., AOSHIMA, S., FURUKAWA, J., 1996, "Homo- and Copolymerization of Butadiene and Styrene with $\text{Ln}(\text{OCOC}\text{Cl}_3)_3$ – Based Catalyst", **Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.**, v. 34, pp. 3434-3440.

KAMINSKI, W., 1996, "New polymers by metallocene catalysts". **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, pp. 3907-3912.

KAULBACH, R., GEBAUER, U., GEHRKE, K., LECHNER, M. D., HUMMEL, K., 1995, "Copolymerization von Butadien mit 1-Octen und 1-Dodecen mit einem Neodymkatalysatorsystem", **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 226, pp. 101-109.

KNAUF, T. F., OSMAN, A., 1995, Process for cis-1,4-polybutadiene production with reduced gel formation. **USPatent 5,397,851**.

KOBAYASHI, E., HAYASHI, N., KAITA, AOSHIMA, S., FURUKAWA, J., 1998, "Copolymerization of Dienes with Tricarboxilate-Based Catalyst and Cis-Polymerization Mechanism of Dienes", *Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.*, v. 36, pp. 1707-1712.

KOBAYASHI, E., KAITA, SHOJIRO, K., AOSHIMA, S., FURUKAWA, J., 1998, "Polymerization of Butadiene, Isoprene, and 2,3-Dimethylbutadiene by $Gd(OCOCCl_3)_3 - (i-Bu)_3Al-Et_2AlCl$ and cis Polymerization Mechanism for Dienes", *Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.*, v. 36, pp. 2283-2289.

KOBAYASHI, E., KAITA, SHOJIRO, K., AOSHIMA, S., FURUKAWA, J., 1994, "Polymerization of Butadiene and Styrene with Gadolinium 21. Tricarboxilate Catalyst: Effect of Ligand on the Catalytic Activity for Homo-and Copolymerization", *Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.*, v. 32, pp. 1195-1205.

KOBAYASHI, E., KAITA, SHOJIRO, K., AOSHIMA, S., FURUKAWA, J., 1995, "Polymerization of Butadiene and Styrene with Gadolinium 21. Tricarboxilate Catalyst", *Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.*, v. 33, pp. 2175-2185.

KOZLOV, V. G., SIAGAEVA, N. N., NEFEDJEV, K. V., SAVELEVA, I. G., MARINA, N. G., MONAKOV, Y. B., 1994, "The effect of the nature of organoaluminium compound and the catalytic system preparation procedure on molecular characteristics of 1,4-Cis-polybutadiene", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, pp. 1237-1245.

KRAUS, G., GRUVER, J. T., 1965, "Rheological properties of multichain polybutadienes", *J. Polym. Sci.*, 3A, pp. 105-109.

KROPACHEVA, E. N., SMIRNOVA, L. V., 1996, "Advances in the Field of Cobalt-Containing Catalysts for cis-1,4-Polymerization of 1,3-Butadiene." *Polymer Science, Ser A*, v. 38, pp. 248-255.

KWAG, G., 2002, A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst, *Macromolecules*, v. 35, pp. 4875-4880.

KWAG, G., KIM, P., HAN, S., CHOI, H., 2005, "Ultra high cis polybutadiene by monomeric neodymium catalyst and its tensile and dynamic properties", *Polymer*, v. 46, pp. 3782-3790.

LEE, T. Y., NITIRAHARDJO, S., AND LEE, S., 1994, "An Analytic Approach in Kinetic Modeling of Ziegler-Natta Polymerization of Butadiene", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 53, pp. 1605-1612.

LIU, Y., DONG, W., SHI, L., JIANG, L., 2008, "Properties and application of neodymium-based cis-1,4-polybutadiene rubber", ***China Synthetic Rubber Industry***, v. 31, n. 5, pp. 325-331.

MAKOVETSKII, K. L., YAKOLEV, V. A., GOLENKO, T. G., BONDARENKO, G. N., 2006, "Preparation of Branched cis-1,4-Polybutadiene in the Presence of a Neodymium Catalyst", ***Polymer Science, Ser. B***, v. 3 – 4, n. 48, pp. 61-66.

MALKIN, A. Y., ISAYEV, A. I., 2006, ***Rheology Concepts, Methods and Application***, ChemTec Publishing, Toronto.

MARINA, N. G., MONAKOV, Y. B., RAFIKOV, S. R., GADELEVA, K. K., 1984, "Polymerization of Dienes Lanthanide Containing Catalytic Systems. Review", ***Polymer Science U.S.S.R.***, v. 26, n. 6, pp. 1251-1258.

MONAKOV, Y. B. , 2003, The Nature of the Organoaluminum Compound and the Kinetic Heterogeneity of Active Sites in the Lanthanides-Based Diene Polymerization, ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 89, pp. 674-679.

MONAKOV, Y. B., MARINA, N. G., SABIROV, Z. M., 1994, "Polymerization of Dienes in the Presence of Lanthanide-Containing Catalysts", ***Polymer Science, Ser. A***, v. 10, n. 36, pp. 1404-1409.

NAGA, N., IMANISHI, Y., 2003, "Copolymerization of Styrene and Conjugated Dienes with Half-Sandwich Titanium(IV) Catalyst: The Effect of the Ligand Structure on the Monomer Reactivity, Monomer Sequence Distribution, and Insertion Mode of Dienes", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.***, v. 41, pp. 939-945.

NAKAJIMA, N., 1996, "Effect of long branching and strain-induced crystallization of cis-1,4-polybutadiene observed in nonlinear viscoelastic behavior." ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 61, pp. 1525-1530.

NAKAYAMA, Y., BABA, Y., YASUDA, H., KAWAKITA, K., UYAMA, N., 2003, "Stereospecific Polymerization of Conjugated Dienes by Single Site Iron Complexes Having Chelating N,N,N – Donor Ligands", *Macromolecules*, v. 36, pp. 7953-7962.

NATH, D. C. D., SHIONO, T. AND IKEDA, T., 2002, "Copolymerization of 1,3-Butadiene and Isoprene with Cobalt Dichloride/Methylaluminoxane in the Presence of Triphenylphosphine", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 40, pp. 3086-3094.

NATH, D. C. D., SHIONO, T., IKEDA, T., 2002, Copolymerization of 1,3-Butadiene and Isoprene with Cobalt Dichloride/Methylaluminoxane in the Presence of Triphenylphosphine, *Journal of Polymer Science: Part A: Polym Chem.*, v. 40, pp. 3086-3090.

NELE, M. and SOARES, J. B. P., 2003, Molecular Weight and Long Chain Branch Distributions of Branch-Block Olefinic Thermoplastic Elastomers. *Macromolecular Theory Simulation*, v. 12, pp. 386-395.

NELE, M., SAYER, C., PINTO, J.C., 1999, "Computation of Molecular weight distributions by polynomial approximation with complete adaptation procedures", *Macromolecular Theory Simulation*, v. 8, pp. 199-104.

NELE, M., SOARES, J. B. P., PINTO, J. C. 2003, "Evolution of Molecular Weight and Long Chain Branch Distributions in Olefins-Diene Copolymerization". *Macromolecular Theory Simulation*, v. 12, pp. 528-535

Ni, X., Li, J., ZHANG, Y., SHEN, Z., 2004, "Gas Phase Polymerization of 1,3-Butadiene with Supported Neodymium-Based Catalyst: Investigation of Molecular Weight", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, pp. 1945-1952.

OEHME, A., GEBAUER, U. AND GEHRKE, K., 1993, "Homopolymerization and copolymerization of butadiene with a neodymium catalyst", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 82, pp. 83-87.

OEHME, A., GEBAUER, U., GEHRKE, K, BEYER, P., HARTMANN, B., LECHNER, M. D., 1994, "The influence of the catalyst preparation on the homo-and copolymerization of butadiene and isoprene", *Macromol. Chem. Phys.*, v. 195, pp. 3773-3780.

OEHME, A., GEBAUER, U., GEHRKE, K. AND LECHNER, M. D., 1996, "The influence of ageing and polymerization of butadiene using a neodymium catalyst system", **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 235, pp. 121-128.

PAOLUCCI, G., ZANELLA, A., BORTOLUZZI, M., SOSTERO, S., LONGO, P. AND NAPOLI, M., 2007, "New constrained geometry catalysts-type yttrium, samarium and neodymium derivatives in olefin polymerization", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 272, pp. 258-264.

PIRES, N. M. T., 2004, *Síntese de Polibutadieno com alto teor do isômero 1,4-cis utilizando catalisador Ziegler-Natta*, Tese de DSc, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PIRES, N. M. T., COUTINHO, F. M. C., COSTA, M. A. S., SANTA MARIA, L. C., MELLO, I. L., 2002, "Principais características do polibutadieno alto cis produzido pela tecnologia do neodímio", **Revista de Química Industrial**, pp. 719-724.

PIRES, N. T. P., FERREIRA, A. A., LIRA, C. H., COUTINHO, P. L. A., NICOLINI, L. F., SOARES, B. G., COUTINHO, F. M. B., 2006, "Performance Evaluation of High – cis 1,4-Polybutadienes", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, pp. 88-94.

PORRI, L., GIARUSSO, A., RICCI, G., 1994, "Mechanism of the Stereospecific Polymerization of Conjugated Dienes: New Insights and Open Questions", **Polymer Science, Ser. A**, v. 10, n. 36, pp. 1421-1430.

PORRI, L., RICCI, G., SHUBIN, N., 1998, "Polymerization of 1,3-dienes with neodymium catalysts", **Macromolecular Symposium**, v. 128, pp. 53-60.

PULLUKAT, T. J.; HOFF, R. E., 1999, "Silica-based Ziegler-Natta catalysts: A patent review." **Catalysis Reviews – Science and Engineering**, v. 41, pp. 389-396.

RAO, G. S. S., UPADHYAY, V. K., JAIN, R. C., 1997, "Polimerization of 1,3-butadiene with neodymium chloride/2-ethylhexanolate/triethylaluminum catalyst system", **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 251, pp. 193-197

RICCI, G., BOFFA, G., PORRI, L., 1986, "Polymerization of 1,3-dialkenes with neodymium catalyst. Some remarks on the influence of the solvent", **Makromol. Chem., Rapid Commun.**, v. 7, pp. 355-360.

RICCI, G., ITALIA, S., CABASSI, F., PORRI, L., 1987, "Neodymium catalyst for 1,3-diene polymerization: Influence of the preparation conditions on activity", **Polymer Communication**, v. 28, pp. 223-230.

RICCI, G., ITALIA, S., PORRI, L., 1994, "Polymerization of 1,3-dienes with methylaluminumoxane triacetylacetonatovanadium", **Macromol. Chem. Phys.**, v. 195, pp. 1389-1345.

RICCI, G., MORGANTI, D., SOMMAZZI, A., SANTI, R., MASI, F., 2003, "Polymerization of 1,3-dienes with iron complexes based catalysts Influence of the ligand on the catalyst activity and stereospecificity", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 204-205, p. 287-297.

ROBERTSON, C. G., FRANCO, C. A. G, SRINIVAS, S., 2004, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, pp. 1671-1685.

ROCHA, T. C. J., COUTINHO, F. M. B., SOARES, B. G., 2009, Effect of alkylaluminum structure on Ziegler-Natta catalyst systems based on neodymium for producing high-cis polybutadiene, **Polymer Bulletin**, v. 62, n. 1, pp. 1436-2449.

SAYER, C., 1999, *Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão*, Tese de DSc, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHRODER, K., SCHIMITZ, G., LECHMER, M.D., GEHRKE, K., 1994, "Molar Mass Distribution of polybutdiene synthesized with nickel – based Ziegler-Natta catalyst II", **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 218, pp. 163-170.

SIGAEVA, N. N., USMANOV, T. S., BUDTOV, V. P., MONAKOV, Y. B. (2001) "Effect of Organoaluminum Compound on Kinetic Nonuniformity and Structure of Active Centers of Neodymium Catalytic Systems in Butadiene Polymerization", **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 7, pp. 1141-1150.

SIGAEVA, N. N., USMANOV, T. S., BUDTOV, V. P., SPIVAK, S. I., ZAIKOV, G. E., MONAKOV, Y. B., 2003, "The influence of the Nature of Organoaluminium Compound on Kinetic Heterogeneity of Active Sites in Lanthanide-Based Diene Polymerization", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 87, pp. 358-369.

SOARES, J. B. P., HAMIELEC, A. E., 1996, "Bivariate chain length and long-chain branching distribution for copolymerization of olefins and polyolefins chains containing terminal double bonds." ***Macromolecular Theory and Simulation***, v. 5, pp. 547-557.

SOGA, K., SHIONO, T., 1997, "Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization." ***Progress in Polymer Science***, v. 22, pp. 1503-1526.

STOCKMAYER, W. H., 1945, "Distribution of chain lengths and composition in copolymers.", ***The Journal of Chemistry Physics***, v. 13, pp. 199-205.

SCHWAAB, M., 2007, *Desenvolvimento e Implementação de Novas Técnicas de Estimação de Parâmetros e Planejamento Seqüencial de Experimentos*, Tese de Dsc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TANIGUSHI, Y., DONG, W., KATSUMATA, T., SHIOTSUKI, M., MASUDA, T., 2005, "Novel Neodymium-Based Ternary Catalyst, $\text{Nd}(\text{O}i\text{-Pr})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/i\text{-Bu}_3\text{Al}$, for isoprene Polymerization", ***Polymer Bulletin***, v. 54, n. 173-175.

THROCKMORTON, M. C., 1991, "Butadiene Polymerization with Nickel Compounds Effect of Cocatalysts", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 42, pp. 3019-3025.

WANG, C., 2005, "In situ cyclization modification in polymerization of butadiene by rare earth coordination catalyst", ***Materials Chemistry Physics***, v. 89, pp. 116-125.

WANG, J., WU, Y. X., XU, X., ZHU, H., WU, G. Y., 2005, "An activated neodymium-based catalyst for styrene polymerization", ***Polymer International***, v. 54, pp. 1320-1326.

WILSON, D. J., 1995, "A Nd-Carboxylated Catalyst for the polymerization of 1,3-Butadiene: The Effect of Alkylaluminums and Alkylaluminum Chlorides", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 33, pp. 2505-2512.

WILSON, D. J., JENKINS, D. K., 1995, "Butadiene polymerization using ternary neodymium-based catalyst systems", *Polymer Bulletin*, v. 34, 257-259.

WOODMAN, T. J., SARAZIN, Y., FINK, G., HAUSCHILD, K., BOCHMANN, M., 2005, "Heterogeneized "Ligand Free" Lanthanide Catalyst for the Homo- and Copolymerization of Ethylene and 1,3-butadiene", *Macromolecules*, v. 38, pp. 3060-3075.

YANG, W. L., HSU, C. C., 1983, Polymerization of Butadiene with $\text{Co}(\text{acac})_3(\text{i-Bu})_3\text{Al-H}_2\text{O}$ Catalyst, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, pp. 145-152.

ZHANG, Q., NI, X., ZHANG, Y., SHEN, Z., 2001, "Homopolymerization and Copolymerization of Isoprene and Styrene with a Neodymium Catalyst Using an Alkylmagnesium Cocatalyst", *Macromol. Rapid Commun.*, v. 22, pp. 1493 - 1509.

ZHAO, J., SUN, J., ZHOU, Q., PAN, Z., 2001, "Modeling of Particle Growth and Morphology in the Gas Phase Polymerization of Butadiene. I. Model and Its Solution Method", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 719-728.

ZHAO, S., DONG, W., SHI, L., JIANG, L., ZHANG, X.M, 2008, "Developments of rare earth catalyst for cis-1,4-polybutadiene rubber", *China Synthetic Rubber Industry*, v. 31, n. 2, pp. 81-86.

ZHENG, Y. S., SHEN, Z. Q., 1999, "Polymerization of Styrene and 1,3-Butadiene by Catalyst System Based on Calix[4]arene Neodymium Complexes", *Chinese Chemical Letters*, v. 10, n. 7, pp. 597-609.

ZHIQUAN, S., XIANGYU, S., SHUXIU, X., JIPO, Y., 1983, "Coordination Copolymerization of Butadiene and Isoprene with Rare Earth Chloride-Alcohol-Aluminum Trialkyl Catalytic Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, pp. 1585-1596.

ZIMM, B. H., 1948, "The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions." *J. Chem. Phys.*, v. 16, pp. 1093-1103.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)