



IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

# MODELAGEM DA REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIPROPILENO COM VINILSILANO



André R. Muniz<sup>1</sup>, Fernanda Chilanti<sup>2</sup>, Sônia M. B. Nachtigall<sup>3</sup>, Raquel S. Mauler<sup>4</sup>, Nilo S. M. Cardozo<sup>5\*</sup>,  
Argimiro R. Secchi<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química da UFRGS – muniz@enq.ufrgs.br; <sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química da UFRGS – chilanti@enq.ufrgs.br; <sup>3</sup> Instituto de Química da UFRGS – nachtiga@if.ufrgs.br; <sup>4</sup> Instituto de Química da UFRGS – mauler@if.ufrgs.br; <sup>5\*</sup> Departamento de Engenharia Química da UFRGS, Campus Centro, Rua Luiz Englert s/n, 90040-040, Porto Alegre/RS – nilo@enq.ufrgs.br; <sup>6</sup> Departamento de Engenharia Química da UFRGS – arge@enq.ufrgs.br.

The development of a simulator for polymerization or polymer modification reactions is fundamental for predicting structural features of the product from the knowledge of the process conditions. In this work, a model for the reaction of polypropylene functionalization with vinylsilane by a free radical mechanism was developed. The model predicts the vinylsilane incorporation and the parameters of molecular weights distribution curve (MWD), using the method of moments. Through the analysis of parametric sensitivity, it was possible to define a methodology to estimate the model parameters. Experimental data from a batch reactor were used to estimate the kinetic constants and validate the model.

## Introdução

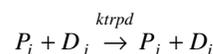
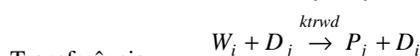
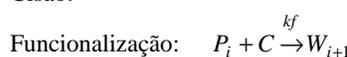
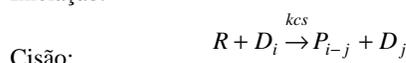
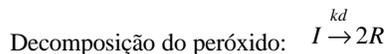
Reações de funcionalização de polímeros são reações químicas em que moléculas de grupos funcionais são inseridas na cadeia polimérica. Este processo é usado para melhorar as propriedades físicas e/ou químicas de um dado material de modo a permitir novas aplicações para este. O objeto deste estudo é a reação de funcionalização do polipropileno (PP) com vinil-tri-etoxi-silano (VTES) via radicais livres, utilizando um peróxido como iniciador. Esta reação é usada na produção de compostos de PP com fibras de vidro, com o objetivo de aumentar a aderência entre a matriz polimérica e as fibras.

É apresentado neste trabalho um modelo matemático para descrever a reação em questão. Este modelo permite determinar os parâmetros da distribuição de peso molecular (DPM) do polímero funcionalizado (pesos moleculares médios) e o nível de incorporação do agente funcionalizante no polímero, a partir das concentrações iniciais de iniciador e funcionalizante e dos pesos moleculares médios iniciais.

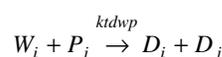
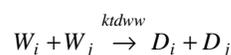
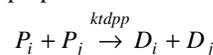
## Descrição do Modelo

As reações consideradas no modelo cinético da reação de funcionalização de PP com VTES na presença de um peróxido por um mecanismo de

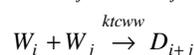
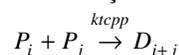
radicais livres, são as seguintes (Nachtigall, 1999; Krell et al., 1994; El Darov et al., 1996):

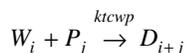


Terminação por desproporcionamento:



Terminação por combinação:





onde:  $I$  – moléculas de iniciador;  $R$  – radical primário;  $C$  – moléculas de vinilsilano;  $D$  – cadeias de polímero morto funcionalizado ou não funcionalizado;  $P$  – cadeias de polímero vivo com radical na cadeia principal;  $W$  – cadeias de polímero vivo com radical na molécula incorporada. Os sub-índices  $i$  e  $j$  correspondem ao tamanho da cadeia polimérica (número de unidades monoméricas).

Neste modelo, foi assumida a existência de mistura ideal na câmara e que a temperatura se mantém constante ao longo da reação. Foi adotada a hipótese de que a probabilidade de um polímero morto e já funcionalizado sofrer uma nova funcionalização, cisão ou transferência é a mesma de um polímero morto não funcionalizado. Esta aproximação é feita levando em conta que as cadeias são muito grandes e a presença de uma ou mais funcionalizações não vão influir em uma nova reação de funcionalização.

Para expressar as quantidades das espécies presentes na reação, dados por  $P_i$  – quantidade de cadeias de polímero vivo de comprimento  $i$ ,  $D_i$  – quantidade de cadeias de polímero morto de comprimento  $i$  e  $W_i$  – quantidade de cadeias de polímero vivo e funcionalizado de comprimento  $i$ , foi utilizado o método dos momentos (Dotson et al. 1996). Para isto, define-se

$$n_n = \sum_{i=1}^{\infty} i^n P_i \quad ; \quad m_n = \sum_{i=1}^{\infty} i^n D_i \quad ; \quad w_n = \sum_{i=1}^{\infty} i^n W_i$$

onde  $n_n$ ,  $m_n$  e  $w_n$  correspondem aos momentos de ordem  $n$  para a distribuição de polímero vivo, morto e vivo funcionalizado. Os pesos moleculares médios podem ser calculados diretamente a partir destes momentos

$$M_n = \frac{n_1 + m_1 + w_1}{n_0 + m_0 + w_0} \bar{M}$$

$$M_w = \frac{n_2 + m_2 + w_2}{n_1 + m_1 + w_1} \bar{M}$$

$$M_z = \frac{n_3 + m_3 + w_3}{n_2 + m_2 + w_2} \bar{M}$$

onde  $\bar{M}$  é o peso molecular da unidade monomérica.

Partindo do modelo cinético apresentado e das hipóteses assumidas, foram levantadas as equações de balanço de massa, expressas em quantidades molares, para cada espécie envolvida na reação, sendo aplicado o método dos momentos a estas, chegando a um sistema de equações diferenciais que descreve a variação dos momentos de ordem 0, 1 e 2 e do número de moles de peróxido e agente funcionalizante em função do tempo. O momento de ordem 3, que aparece em alguma das equações (devido a reações de cisão e degradação), foi obtido pela técnica de fechamento de momento (Dotson et al., 1996), que consiste em expressar o momento de ordem 3 em função dos momentos de ordem inferior. Foi adotada também, a hipótese de estado quasi-estacionário (QSSA) para os

radicais (Dotson et al., 1996). Esta hipótese é justificada pela alta reatividade das moléculas de radical. Segundo a hipótese de QSSA, a taxa de variação da concentração desta espécie com o tempo é negligenciável frente à sua taxa de aparecimento e de desaparecimento. Considera-se assim, que esta taxa de variação é igual a zero, simplificando matematicamente o problema.

Foi utilizada uma mudança de variáveis com o objetivo de escalonar o sistema de equações diferenciais resultantes. Chegou-se a um sistema de equações diferenciais ordinárias composto por 11 equações, referentes às variáveis relativas aos momentos, ao número de moles de iniciador e ao número de moles de agente funcionalizante no meio reacional. Resolvendo este sistema, tem-se o valor dos momentos e demais concentrações para qualquer instante, e conseqüentemente, a quantidade de VTES incorporado e os pesos moleculares médios para qualquer tempo de reação.

Para a resolução deste sistema foi utilizado o software MATLAB®/Simulink®, e o método de integração usado foi o *ode15s*, que consiste em uma implementação com passo quase constante do método BDF (Backward Differentiation Formula), e apresenta bom desempenho frente a sistemas rígidos.

Algumas das constantes cinéticas das reações consideradas no modelo foram estimadas seguindo uma metodologia para estimação de parâmetros, baseada em uma prévia análise de sensibilidade paramétrica. Para o ajuste das constantes e validação do modelo, foram utilizados dados experimentais obtidos por Nachtigall (1999).

**Tabela 1** – Dados experimentais (Nachtigall, 1999)

#	VTES (g %)	DCP (g%)	$M_n$ kg/mol	$M_w$ kg/mol	$M_z$ kg/mol	Inc (%)
1	0	0,20	41	85	157	-
2	1	0,10	28	98	198	77
3	1	0,20	30	83	157	99
4	1	0,25	24	87	-	55
5	1	0,30	24	75	136	62
6	2	0,10	28	128	273	31
7	2	0,20	27	89	177	59
8	2	0,25	28	68	169	66
9	2	0,30	28	84	161	30
10	5	0,10	28	118	254	53
11	5	0,20	24	79	210	56
12	5	0,25	27	96	195	61
13	5	0,30	27	84	176	70
14	5	0,50	22	53	137	94
15	5	0,75	25	51	86	75
16	5	1,00	17	47	83	63
17	10	0,10	44	121	374	53
18	10	0,20	34	82	119	53
19	10	0,30	24	69	124	60
20	10	0,50	25	55	96	70
21	10	0,75	22	69	118	72
22	10	1,00	15	53	-	60

Os experimentos desenvolvidos consistiam em submeter amostras de PP comercial ( $M_n = 36$  kg/mol;  $M_w = 233$  kg/mol;  $M_z = 684$  kg/mol) a reações de funcionalização partindo de diferentes concentrações iniciais de iniciador (DCP – Di-cumil-peróxido) e agente funcionalizante (VTES – vinil-tri-etoxi-silano). As reações eram conduzidas por um tempo de 10 minutos em um internal mixer HAAKE Rheomix 600p a uma temperatura de 170°C. Os produtos da reação eram analisados por cromatografia de permeação por gel (GPC) e espectroscopia no infravermelho (IR). Os resultados obtidos para os pesos moleculares finais do polímero e incorporação de VTES (expressos em porcentagem incorporada em relação a concentração inicial) estão dispostos na Tabela 1.

## Resultados e Discussão

### Estimação das constantes cinéticas

Para realizar uma eficiente estimação dos parâmetros do modelo, foi realizada previamente uma análise de sensibilidade paramétrica transiente do sistema, de modo a verificar a influência que cada parâmetro exerce sobre as variáveis medidas. Com esta análise, buscou-se diminuir o número de parâmetros a serem ajustados e, conseqüentemente, o número de dados experimentais necessários para obter um bom ajuste. Esta análise foi realizada para situações com diferentes condições iniciais, de modo a verificar se alguma constante cinética tem uma maior ou menor influência em algum parâmetro de saída, de acordo com a concentração inicial de peróxido ou VTES. De um modo geral, as constantes apresentaram a mesma importância para os diferentes casos, em uma maior ou menor proporção.

Uma das matrizes de sensibilidade obtida é mostrada na tabela 2, onde as linhas correspondem às constantes cinéticas e as colunas correspondem às saídas do sistema. Os elementos que apresentam os maiores valores em módulo correspondem aos parâmetros que têm maior influência nas variáveis de saída. O sinal (+ ou -) significam respectivamente um aumento ou diminuição do valor de saída com um aumento do parâmetro.

**Tabela 2** – Matriz de sensibilidade paramétrica (condições iniciais: DCP=0.2 % wt; VTES=2% wt)

	$M_n$	$M_w$	$M_z$	Incorp.
kd	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ki	0.1851	0.0273	0.0362	0.0716
kf	-0.0193	-0.0083	-0.0147	0.3488
kcdp	-0.6812	-0.4561	-0.8440	0.1100
kcs	-0.0879	-0.0593	-0.1098	0.0133
ktrwd	0.0422	0.0060	0.0079	0.0311
ktrpd	0.0003	-0.0006	-0.0012	0.0000
ktdpp	-0.1739	-0.0297	-0.0420	-0.0740
ktcpp	0.2045	0.0372	0.0539	-0.0867

ktddw	-0.0026	-0.0004	-0.0005	-0.0009
Ktcww	0.0026	0.0004	0.0006	-0.0009
Ktdwp	-0.0353	-0.0055	-0.0074	-0.0138
Ktcwp	-0.0069	-0.0006	-0.0006	-0.0135

Pode-se observar que as constantes que tem maior influência nos pesos moleculares são as constantes das reações de iniciação ( $ki$ ), cisão ( $kcs$ ), degradação ( $kcdp$ ) e as constantes de terminação envolvendo os polímeros vivos ( $ktcpp$ ,  $ktdpp$ ). A incorporação de VTES é mais influenciada pela constante de funcionalização ( $kf$ ) e a constante de degradação ( $kcdp$ ). Verificou-se que em elevadas concentrações iniciais de VTES, a constante de transferência de cadeia  $ktrwd$  tem uma maior importância na incorporação quando comparada com concentrações iniciais mais baixas. Verificou-se ainda que a constante de cisão ( $kcs$ ) influi mais nos pesos moleculares finais para reações que partem de elevadas concentrações de peróxido, do que reações a concentrações mais baixas.

Assim, as constantes mencionadas acima (7 no total) foram estimadas, de modo a ajustar os pesos moleculares e o nível de incorporação. Como estimativas iniciais para as constantes cinéticas, foram utilizados valores típicos de reações por mecanismo de radicais livres, buscados na literatura (Brandrup and Immergut, 1989; Krell et al., 1994). O fator de eficiência do iniciador foi assumida constante e igual a 0.70 e a constante de decomposição de peróxido igual a  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Brandrup e Immergut, 1989). Para a estimação destes parâmetros foi usado o método dos mínimos quadrados, com o auxílio da função *fminsearch* do MATLAB®, que utiliza o método de busca direta de Nelder-Mead, também conhecido como Poliedros Flexíveis.

Os dados utilizados para esta estimação foram os referentes ao conjunto {3, 6, 8, 11, 15, 17, 19} da tabela 1. Os valores obtidos para estas constantes são mostrados na tabela 3, e os desvios padrão são mostrados na tabela 4. De posse destes valores, utilizando o mesmo conjunto de dados, mais os pontos {12,18,21}, fez-se o ajuste das demais constantes do modelo.

A constante  $ktrpd$  não apresentou durante a estimação, efeito algum sobre as variáveis de medida e, não pôde assim, ser estimada a partir destes dados experimentais. Isto foi verificado tanto pela análise de sensibilidade como através da realização de simulações a partir de variações no valor desta constante.

**Tabela 3** – Constantes cinéticas estimadas

	$\text{m}^3/\text{mol.s}$		$\text{m}^3/\text{mol.s}$
ki*	$5.70 \times 10^{-3}$	ktcpp	$2.38 \times 10^5$
kf	13.2	ktddw	$1.05 \times 10^6$
Kcdp*	$2.26 \times 10^{-7}$	ktcww	$2.41 \times 10^5$
kcs	$6.39 \times 10^{-6}$	ktdwp	$6.91 \times 10^5$
Ktrwd	335	ktcwp	$1.08 \times 10^5$
Ktdpp	$7.96 \times 10^5$		

\* A unidade destas constantes, diferente das outras, é dada por  $s^{-1}$

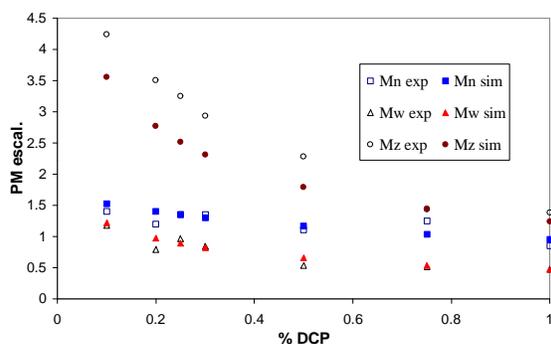
As constantes de maior influência sobre os pesos moleculares e a incorporação apresentaram desvios padrão menores que 10%. As constantes relacionadas a reações de terminação que envolvem cadeias de polímero funcionalizado apresentaram desvios padrões muito altos. Da análise de sensibilidade pode-se ver que estas constantes tem pouca influência sobre as variáveis de saída. Verificou-se ainda, que em simulações realizadas com razoáveis variações nos valores destas constantes, não houve diferença significativa nos resultados.

**Tabela 4** – Desvios padrão das constantes estimadas

	DP		DP
ki*	0.0681	ktcpp	0.4122
kf	0.0602	ktdww	1.4620
kcdp*	0.3154	ktcww	4.9114
kcs	0.0836	ktdwp	0.4390
ktrwd	0.2649	ktcwp	2.3856
ktdpp	0.1898		

#### Validação do modelo

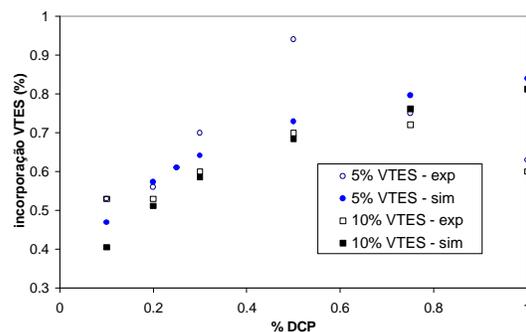
Com as constantes cinéticas estimadas, foram realizadas diversas simulações usando como condições iniciais as mesmas utilizadas nos experimentos. Alguns dos resultados obtidos, são mostrados nas figuras 1 e 2, juntamente com os valores obtidos experimentalmente.



**Figura 1** – Curva dos pesos moleculares médios ( $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$ ) finais do polímero em função da concentração inicial de peróxido na reação, mantendo uma concentração inicial de VTES = 5 %wt. Para escalonamento usou-se:  $M_n/20000$ ,  $M_w/100000$  e  $M_z/60000$ .

Analisando os gráficos, pode-se ver que o modelo desenvolvido apresentou uma boa concordância com os valores experimentais. Verifica-se que com o aumento da concentração inicial de peróxido, chega-se a um menor peso molecular final e uma maior incorporação de agente funcionalizante. Foram encontrados erros menores que 10% para  $M_n$  e  $M_w$ , erros em torno de 25% para  $M_z$ , e erros menores que 8% para a incorporação. O erro maior para  $M_z$  se justifica pela perda na precisão dos resultados ao utilizar a técnica de fechamento de momento.

De acordo com os dados experimentais apresentados, a incorporação de VTES tende a diminuir em concentrações de peróxido mais elevadas, passando por um valor máximo, um comportamento oposto ao predito pelo modelo. Como há poucos pontos experimentais na região de alta concentração de DCP, estão sendo desenvolvidos novos experimentos de modo a comprovar a existência ou não do ponto de máximo.



**Figura 2** – Curva da incorporação de VTES no polímero final em função da concentração inicial de peróxido da reação, mantendo uma concentração inicial de VTES = 5% wt e 10 % wt .

#### Conclusões

Foi desenvolvido um modelo matemático para a reação de funcionalização do polipropileno com VTES. Utilizou-se dados experimentais para estimar as constantes cinéticas e verificar a validade do modelo. Os resultados obtidos tiveram uma boa concordância com os valores experimentais, exceto para a incorporação de VTES a elevadas concentrações de peróxido, que apresentou um comportamento diferente ao de concentrações mais baixas. Será verificada a existência deste comportamento a partir de novos experimentos, e se necessário, serão feitas modificações no modelo. Os resultados serão mostrados em um futuro trabalho.

#### Referências Bibliográficas

1. J. Brandrup; E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 1989.
2. N.A. Dotson; R. Galván; R.L. Laurence; M. Tirrell, *Polymerization Process Modeling*, VCH Publishers Inc, New York, 1996.
3. E.G. El'Darov; F.V. Mamedov; V.M. Goldberg; G.E. Zaikov. A kinetic model of polymer degradation during extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 51.
4. M.J. Krell; A. Brandolin; E.M. Vallés, Controlled rheology polypropylenes. An improved model with experimental validation for the single screw extruder process. *Polymer Reaction Engineering*, 1994, 2(4).

5. S.M.B. Nachtigall, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.