



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Fortuny, Montserrat; Nele, Márcio; Melo, Príamo A.; Pinto, José Carlos  
Distribuição de peso molecular em poliolefinas: contribuição ao estudo da bimodalidade e da  
desconvolução

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, núm. 3, julho-setembro, 2004, pp. 194-200  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47014315>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Distribuição de Peso Molecular em Poliolefinas: Contribuição ao Estudo da Bimodalidade e da Desconvolução

**Montserrat Fortuny, Márcio Nele, Príamo A. Melo, José Carlos Pinto**  
*Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ*

**Resumo:** A distribuição de pesos moleculares de resinas poliolefinicas é freqüentemente analisada em termos da existência de bimodalidades e com auxílio de técnicas de desconvolução. As condições necessárias para a obtenção de uma resina poliolefinica bimodal são apresentadas em função das características cinéticas dos sítios ativos presentes no catalisador, sendo que um certo grau de bimodalidade sempre pode ser definido para essas resinas. Distribuições de peso molecular de Schulz-Flory dinâmicas são neste trabalho derivadas para a utilização em problemas de desconvolução, quando a dinâmica da concentração de monômero não pode ser desprezada. É demonstrado que a utilização de distribuições de Schulz-Flory padrão, nestas condições, leva à detecção de sítios ativos inexistentes no sistema catalítico.

**Palavras-chave:** *Desconvolução, modelagem, distribuição de peso molecular, polimerização.*

## Molecular Weight Distribution of Polyolefins: Deconvolution and Bimodality

**Abstract:** The deconvolution of molecular weight distributions (MWD) may be useful to obtain information about the polymerization kinetics and properties of catalytic systems. However, deconvolution techniques are normally based on steady-state assumptions and very little has been reported about the use of non-stationary approaches for deconvolution of MWDs. In spite of that, polymerization reactions are often performed in batch or semi-batch modes. For this reason, dynamic solutions are proposed here for simple kinetic models and are then used for deconvolution of actual MWD data. Deconvolution results obtained with dynamic models are compared to deconvolution results obtained with the standard stationary Flory-Schulz distributions. For coordination polymerizations, results show that dynamic MWD models are able to describe experimental data with fewer catalytic sites, which indicates that the proper interpretation of the reaction dynamics may be of fundamental importance for kinetic characterization. On the other hand, reaction dynamics induced by modification of chain transfer agent concentrations seems to play a minor role on the shape of the MWD in free-radical polymerizations

**Keywords:** *Deconvolution, modeling, molecular weight distribution, polymerization.*

## Introdução

As propriedades finais dos polímeros são fortemente dependentes dos seus pesos moleculares médios, da largura da distribuição de peso molecular (normalmente expressa através da polidispersão, ou MFR) e também da forma desta distribuição<sup>[1]</sup>. O controle da forma da distribuição de peso molecular (DPM) é efetuado na produção de resinas bimodais pela indústria de poliolefinas. Estas resinas apresentam excelente processabilidade, quando comparadas às resinas lineares com as mesmas propriedades mecânicas, devido à presença simultânea de frações de pesos moleculares bastante distintas misturadas em nível molecular. A fração de menor peso molecular é responsável pela boa processabilidade da resina, enquanto a fração de maior peso molecular proporciona boas propriedades mecânicas<sup>[2-4]</sup>. As principais técnicas utilizadas para produzir estas resinas incluem a produção em reatores sequenciais, alimentação de mistura de catalisadores e a imposição de variações súbitas das condições de reação<sup>[5]</sup>.

A distribuição de peso molecular das poliolefinas produzidas por processos catalíticos pode ser descrita como uma soma de distribuições de Schulz-Flory<sup>[6]</sup>, e um arcabouço teórico baseado nestas distribuições poder ser utilizado para a obtenção de informações cinéticas sobre os catalisadores, a partir da desconvolução das curvas de distribuição de peso molecular<sup>[7]</sup>.

Neste trabalho, faz-se a expansão do arcabouço teórico necessário para representar curvas de peso molecular descritas por somas de distribuições de Schulz-Flory dinâmicas, obtidas quando a dinâmica de concentração do monômero não pode ser desprezada. Será apresentada uma caracterização matemática da bimodalidade das curvas de distribuição de peso molecular descritas por estas distribuições, que mostra quando uma resina bimodal pode ser obtida, definindo-se também um grau de bimodalidade para as distribuições de peso molecular. As distribuições de Schulz-Flory podem ser generalizadas para distribuições de Schulz-Flory dinâmicas, que podem ser então utilizadas em problemas de desconvolução nas quais a concentração de

**Autor para correspondência:** José Carlos Pinto, Programa de Engenharia Química, COPPE, C.P. 68502, Cidade Universitária, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: [pinto@peq.coppe.ufrj.br](mailto:pinto@peq.coppe.ufrj.br)

monômero muda durante a polimerização. Nestes casos, um número de sítios ativos maior do que o real pode ser encontrado se distribuições de Schulz-Flory estacionárias são utilizadas como base para o procedimento de desconvolução.

Este manuscrito apresenta alguns resultados obtidos no campo das distribuições de peso molecular de poliolefinas. Um relato mais amplo e detalhado destes resultados encontra-se disponível na literatura, incluindo outros tipos de polimerização<sup>[8]</sup>, que não Ziegler-Natta, caracterização de multimodalidade e estudo de outras distribuições dinâmicas<sup>[9]</sup>.

## Resultados e Discussão

### Bimodalidade em Poliolefinas

A curva de distribuição de peso molecular de polímeros pode ser interpretada como uma distribuição estatística. Como tal apresenta algumas características que são brevemente discutidas a seguir. Uma distribuição  $P_i$  no intervalo discreto  $[1, \infty)$  pode ser definida como uma função de  $i$  tal que:

$$\sum_{i=1}^{\infty} P_i = 1 \quad (1)$$

Uma moda da distribuição  $P_i$  é um máximo local tal que:

$$P_i \geq P_{i+1} \text{ e } P_i \geq P_{i-1} \quad (2)$$

A curva de distribuição é dita unimodal se possuir apenas uma moda, bimodal, se possuir duas modas e multimodal se possuir mais de duas modas.

A distribuição de Schulz-Flory pode ser definida pela relação de recorrência:

$$P_i = qP_{i-1} \quad (3)$$

onde  $q$  é denominado probabilidade de propagação e está relacionado com as condições de polimerização na forma:

$$q = \frac{K_p M}{K_p M + \sum_{m=1}^{NT} Kt_m X_m} \quad (4)$$

quando o crescimento da cadeia é limitado predominantemente por reações de transferência de cadeia.  $M$  é a concentração de monômero, e  $X_m$ ,  $m=1 \dots NX$  é a concentração dos agentes de transferência de cadeia. A Equação (3) pode ser reescrita em termos da espécie  $P_i$  na forma:

$$P_i = q^{i-1} P_1 \quad (5)$$

Utilizando-se a Equação (1), a Equação (5) pode ser normalizada em termos de  $q$  na forma:

$$P_i = q^{i-1} (1-q) \quad (6)$$

que é a forma usual da distribuição de Schulz-Flory em número.

Se a curva de distribuição de peso molecular numérica é formada por  $NS$  distribuições de Flory, ela pode ser escrita na forma:

$$P_i = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j P_i^j = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j q_j^{i-1} (1-q_j) \quad (7)$$

onde  $\alpha_j$  são escalares tais que:

$$0 \leq \alpha_j \leq 1, \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j = 1 \quad (8)$$

e  $q_j$  é a probabilidade de propagação da distribuição  $j$ .  $NS$  é o número de frações de polímero com distribuições de Schulz-Flory, possivelmente produzidos em  $NS$  sítios diferentes, que constituem a DPM do polímero final.

A distribuição NS-Flory representada pela Equação (7) é monotônica, em relação a  $i$ , com um máximo dentro do intervalo  $i \in [1, \infty)$  em  $i=1$ . Então a distribuição numérica de peso molecular do tipo NS-Flory é sempre unimodal, com moda em  $i=1$ . A Figura 1 apresenta um exemplo de curva de distribuição de peso molecular numérico de Flory.

A distribuição mássica de peso molecular de Schulz-Flory pode ser definida como:

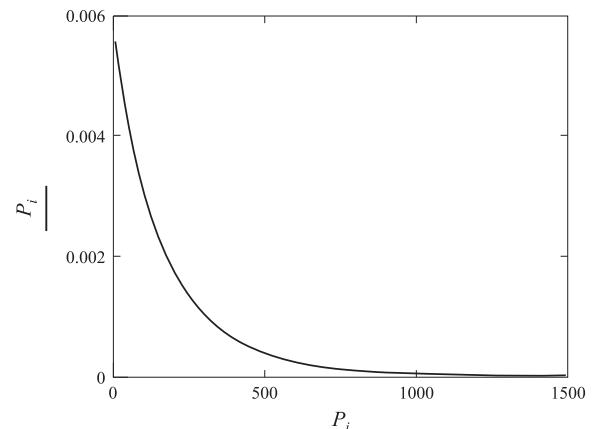
$$M_i = (1-q)^2 i q^{i-1} \quad (9)$$

A distribuição mássica de Flory tem um máximo localizado no intervalo  $i \in [1, \infty)$  quando  $q > 0.5$ . Se  $q < 0.5$ , o máximo desta distribuição é localizado em  $i=1$ . Em sistemas de polimerização,  $q$  é muito próximo de um, de forma que a curva de distribuição de peso molecular mássica tem a forma de sino (Figura 2), sendo crescente no intervalo  $[0, q/(1-q)]$  e decrescente no intervalo  $[q/(1-q), \infty)$ .

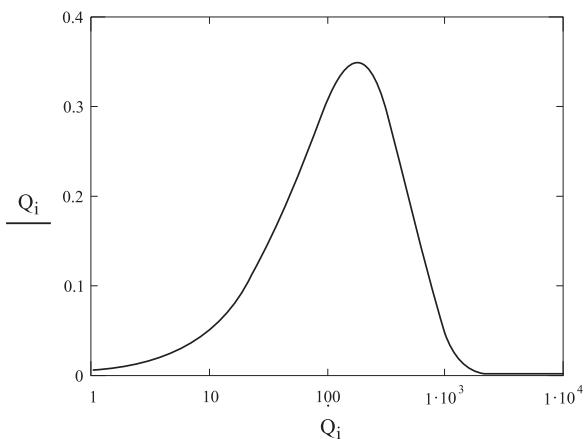
Se a distribuição é formada pela soma de  $NS$  distribuições de peso molecular mássicas, então ela pode ser escrita na forma:

$$M_i = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j M_i^j = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j (1-q_j)^2 i q_j^{i-1} \quad (10)$$

onde  $\alpha_j$  são escalares com as propriedades definidas pela Equação (8).



**Figura 1.** Exemplo de distribuição de Schulz-Flory numérica para um sítio ativo e  $q=0.992$ .



**Figura 2.** Exemplo de distribuição de Schulz-Flory mássica para um sítio ativo e  $q=0.992$ .

A distribuição mássica de Flory para  $NS=2$  (dois sítios) pode ser escrita na forma:

$$M_i = \alpha (1-q_1)^2 i q_1^{i-1} + (1-\alpha)(1-q_2)^2 i q_2^{i-1} \quad (11)$$

Admitindo que  $q_2 > q_1$ , é possível demonstrar que a distribuição mássica de Flory para dois sítios é uma função crescente em  $i$  no intervalo  $[0, q/(1-q)]$  e decrescente no intervalo  $[q/(1-q), \infty]$ . Se a distribuição de Flory para dois sítios for aproximada por uma função contínua, os extremos são localizados em pontos tais que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_i}{\partial i} &= \alpha (1-q_1)^2 i q_1^{i-1} (1 + \ln(q_1)) + \\ &(1-\alpha)(1-q_2)^2 i q_2^{i-1} (1 + \ln(q_2)) = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{\alpha (1-q_1)^2 q_1^{i-1}}{(1-\alpha)(1-q_2)^2 q_2^{i-1}} = \frac{-(1 + \ln(q_2))}{(1 + \ln(q_1))} \quad (13)$$

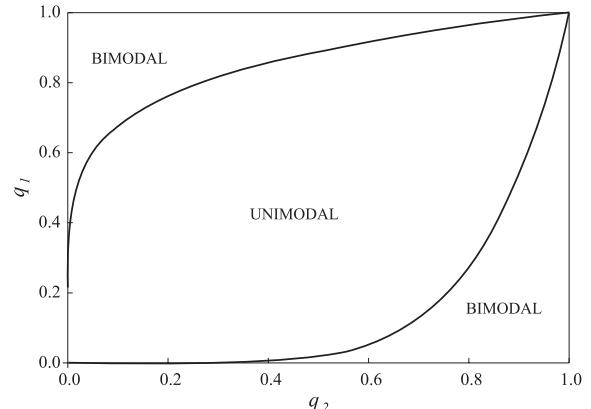
enquanto os pontos de inflexão devem satisfazer a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 M_i}{\partial i^2} &= \alpha (1-q_1)^2 i q_1^{i-1} ((1 + \ln(q_1)) \ln(q_1) + \ln(q_1)) + \\ &(1-\alpha)(1-q_2)^2 i q_2^{i-1} ((1 + \ln(q_2)) \ln(q_2) + \ln(q_2)) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{\alpha (1-q_1)^2 q_1^{i-1}}{(1-\alpha)(1-q_2)^2 q_2^{i-1}} = \frac{-(((1 + \ln(q_2)) \ln(q_2) + \ln(q_2)))}{((1 + \ln(q_1)) \ln(q_1) + \ln(q_1))} \quad (15)$$

A Teoria da Bifurcação<sup>[10]</sup> demonstra que o número de soluções de um sistema algébrico muda nos pontos nos quais o Jacobiano (matriz de derivadas) é singular. Portanto, a condição para que a distribuição mássica de Flory com dois sítios seja bimodal é que as Equações (13) e (15) sejam satisfeitas simultaneamente. Descartando a solução trivial, a solução deste sistema é dada por:

$$i = \frac{(ln(q_1) + ln(q_2)) \pm \sqrt{(ln(q_1) + ln(q_2))^2 - 8 ln(q_1) ln(q_2)}}{2 ln(q_1) ln(q_2)} \quad (16)$$



**Figura 3.** Região cujos valores de  $q_1$  e  $q_2$  levam à produção de resinas com distribuição de peso molecular mássico bimodal.

$i$  está no domínio real se:

$$\ln(q_1)^2 - 6 \ln(q_1) \ln(q_2) + \ln(q_2)^2 \geq 0 \quad (17)$$

A Equação (17) é satisfeita se:

$$q_2 \leq q_1^{3+2\sqrt{2}} \text{ e } q_2 \geq q_1^{3-2\sqrt{2}} \quad (18)$$

que é a relação entre os valores de  $q_1$  e  $q_2$  que deve ser satisfeita para que a distribuição mássica de Flory com dois sítios seja bimodal. A Figura 3 mostra a faixa de valores que  $q_1$  e  $q_2$  que leva a uma distribuição de peso molecular mássica bimodal.

Comparando as distribuições de peso molecular numérico (Equação (6)) e mássico (Equação (9)), é possível observar que a distribuição mássica é uma convolução de primeira ordem da distribuição numérica; ou seja, é o resultado normalizado da multiplicação da distribuição numérica por  $i^l$ . Em muitas situações práticas, convoluções da distribuição numérica são encontradas. Por exemplo, curvas de distribuição de peso molecular obtidas por cromatografia de exclusão (Equação (19)) são apresentadas como uma convolução de segunda ordem da distribuição numérica de Schulz-Flory, na forma:

$$W(i) = \frac{\partial F_i}{\partial [\ln(i)]} = -q^i \left\{ i^2 (1-q) \ln(q) + i [1-q + \ln(q)] \right\} \approx (1-q) i^2 P_i \quad (19)$$

onde  $F_i$  é a concentração cumulativa mássica de espécies poliméricas de tamanho  $i$ .

A enésima convolução da distribuição de Schulz-Flory pode ser dada por:

$$W^N(i) = C^N i^N q^{i-1} \quad (20)$$

onde

$$C^N = \frac{(1-q)}{\Gamma_N} \quad (21)$$

e  $\Gamma_N$  é o enésimo momento da distribuição numérica de Schulz-Flory, dada pela seguinte relação de recorrência:

$$\Gamma_N = (1-q)^{-1} \sum_{k=0}^{N-1} \left\{ \binom{N-1}{k} (-1)^{[(N-1)-k]} \sum_{l=0}^k \left[ \binom{k}{l} \Gamma_l \Gamma_{k-l} \right] \right\} \quad (22)$$

A convolução de enésima ordem de uma distribuição de Flory para dois sítios tem a seguinte forma:

$$W^N(i) = \alpha C_1^N i^N q_1^{i-1} + (1-\alpha) C_2^N i^N q_2^{i-1} \quad (23)$$

com  $0 < \alpha < 1$  e  $q_2 > q_1$ . Analogamente, ao desenvolvimento anterior para a distribuição mássica de Flory com dois sítios, a solução dos sistema de equações que define os pontos de bimodalidade é dada por:

$$i = \frac{-N(\ln(q_1) + \ln(q_2)) \pm \sqrt{N^2(\ln(q_1) + \ln(q_2))^2 - 4(N^2 + N)\ln(q_1)\ln(q_2)}}{2\ln(q_1)\ln(q_2)} \quad (24)$$

$i$  é real se:

$$N^2(\ln(q_1) + \ln(q_2))^2 - 4(N^2 + N)\ln(q_1)\ln(q_2) \geq 0 \quad (25)$$

que admite as soluções:

$$q_2 \leq q_1^{\frac{(N+2)+2\sqrt{N+1}}{N}} \quad \text{e} \quad q_2 \geq q_1^{\frac{(N+2)-2\sqrt{N+1}}{N}} \quad (26)$$

As faixas de valores de  $q_1$  e  $q_2$  que levam a convoluções de ordem  $N$  bimodais é dada pela Equação (26). É interessante notar que, à medida que a ordem da convolução aumenta, a faixa de valores de  $q_2$  que leva à bimodalidade aumenta. Quando a ordem da convolução  $N$  tende a infinito, a convolução da distribuição é bimodal para todos os valores de  $q_2$ , uma vez que:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{(N+2) \pm \sqrt{N+1}}{N} = 1 \quad (27)$$

A Figura 4 mostra as regiões de  $q_1$  e  $q_2$  onde uma distribuição bimodal pode aparecer, para diferentes ordens de

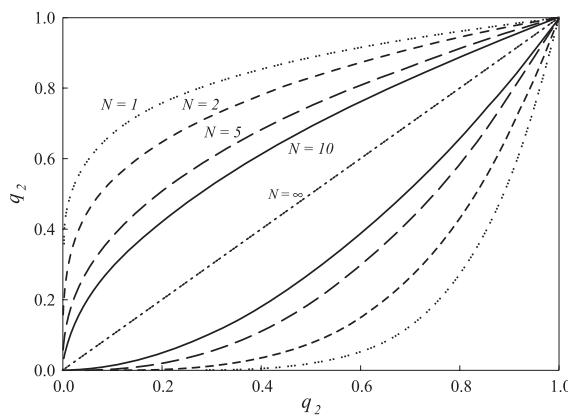


Figura 4. Região cujos valores de  $q_1$  e  $q_2$  levam à produção de resinas com distribuição de peso molecular de ordem de convolução  $N$  bimodal.

convolução. Como algumas distribuições são bimodais até para  $N=1$ , e outras somente quando  $N$  tende a infinito, é natural definir um grau de bimodalidade ( $\rho$ ) para uma distribuição de peso molecular:

$$\rho = 1 / N_b \quad (28)$$

onde  $N_b$  é a menor ordem de convolução que leva à bimodalidade. Então o grau de bimodalidade é 1, se a distribuição mássica for bimodal, e aproxima-se de zero à medida que ordens superiores de convolução são necessárias para a bimodalidade aparecer.

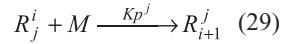
#### Desconvolução de Distribuições de Peso Molecular

A desconvolução de curvas experimentais de peso molecular para a obtenção de parâmetros cinéticos pode ser realizada descrevendo-se a curva experimental como uma soma de distribuições de Schulz-Flory<sup>[7]</sup>. Uma das principais hipóteses em que se baseia esta análise é a de que as resinas poliméricas são produzidas sob condições estacionárias ou quase-estacionárias. No entanto, diversas polimerizações são conduzidas em condições nas quais a dinâmica é relevante e não pode ser desprezada, como por exemplo nos processos em batelada, e nos sistemas semi-batelada com elevada resistência à transferência de massa. Nestas condições, a curva de peso molecular experimental deveria ser descrita como uma soma de curvas de Schulz-Flory modificadas, que levam em conta explicitamente o comportamento dinâmico do sistema. A derivação destas curvas, denominadas de distribuições de Schulz-Flory dinâmicas, e sua utilização na desconvolução de curvas de pesos moleculares experimentais é apresentada a seguir.

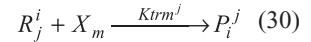
#### Derivação da Distribuição de Schulz-Flory Dinâmica

As distribuições Schulz-Flory modificadas podem ser derivadas a partir de um esquema cinético simplificado que contém as etapas básicas de um processo linear de polimerização:

Propagação



Transferência ao agente  $X_m$



Desativação de sítios catalíticos



Neste esquema estão incluídas as etapas mais importantes para a determinação da distribuição de peso molecular final das cadeias poliméricas. De acordo com este mecanismo e admitindo que o catalisador seja uma mistura de  $NS$  sítios ativos com constantes cinéticas diferentes, os balanços de massa do monômero e das cadeias inativas de polímero podem ser representados de acordo com as seguintes equações:

$$\frac{dM}{dt} = - \sum_{j=1}^{NS} Kp^j M R_i^j \quad (32)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_{j=1}^{NS} \left( Kt_m^j R_i^j X_m + Kd^j R_i^j \right) \quad (33)$$

onde  $R_i^j$  representa a concentração das cadeias ativas com tamanho  $i$  formadas no sítio ativo de tipo  $j$ .

O balanço das cadeias ativas pode ser resolvido admitindo-se condições estacionárias ou quase-estacionárias para estas espécies (Equação 34), uma vez que suas concentrações variam desprezivelmente no decorrer da polimerização na maioria dos sistemas de interesse prático. Entretanto, para as cadeias poliméricas mortas, cuja dinâmica não é desprezível, a concentração pode ser obtida como função da conversão do monômero ( $X$ ). Introduzindo a Equação (34) nas Equações (32) e (33), obtém-se então a Equação (35):

$$R_i^j = R_o^j \exp(-Kd^j t) (1 - q_j) q_j^{i-1} \quad (34)$$

$$\frac{dP_i}{dX} = \frac{\sum_{j=1}^{NS} R_o^j \exp(-Kd^j t) (1 - q_j) q_j^{i-1} (Kt_m^j X_m + Kd^j)}{(1 - X) \sum_{j=1}^{NS} Kp^j R_o^j \exp(-Kd^j t)} \quad (35)$$

onde  $R_o^j$  representa a concentração inicial dos sítios ativos de tipo  $j$ .

A Equação (35) pode ser simplificada, admitindo-se que as constantes de desativação dos sítios ativos são similares para todos os sítios,<sup>[7]</sup> e então resolvida analiticamente. A expressão para a DPM como uma convolução de segunda ordem, nesse caso, pode ser dada pela Equação (36):

$$W_i = i^2 \sum_{j=1}^{NS} \alpha_R^j \frac{A^j}{i-1} (q_{oj}^{i-1} - q_j^{i-1}) \quad (36)$$

onde  $A^j$ ,  $q_j$ ,  $q_{oj}$  e  $\alpha_R^j$  são definidos na forma:

$$A^j = \frac{(Kt_m^j X_m + Kd^j)}{Kp^j M_o} \quad (37)$$

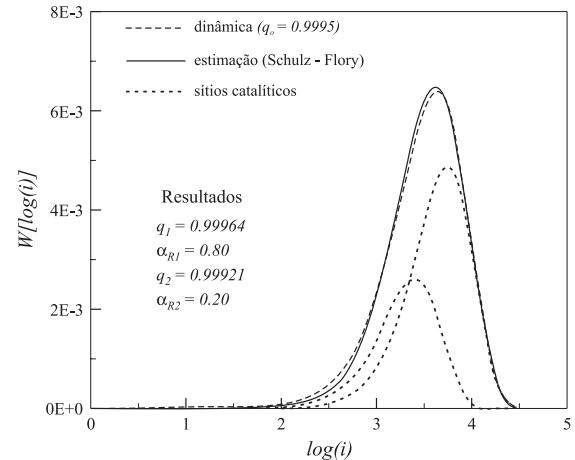
$$q_j = \frac{1}{1 + \frac{A^j}{1 - X}} \quad (38)$$

$$q_{oj} = \frac{1}{1 + A^j} \quad (39)$$

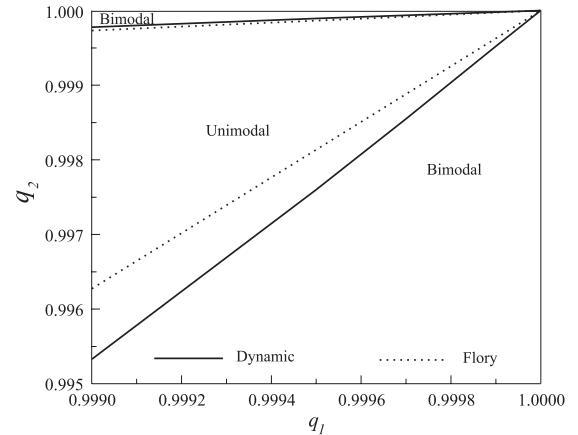
$$\alpha_R^j = \frac{Kp^j R_o^j}{\sum_{j=1}^{NS} Kp^j R_o^j} \quad (40)$$

e  $M_o$  é concentração molar inicial de monômero.

Analizando-se a Equação (36), é possível observar que a



**Figura 5.** Desconvolução da DPM dinâmica através de distribuições de Schulz-Flory estacionárias.



**Figura 6.** Região cujos valores de  $q_1$  e  $q_2$  levam à produção de resinas com distribuição de peso molecular em massa bimodal.

DPM é função da conversão do monômero (através de  $q_j$ ), ao contrário da distribuição de Schulz-Flory, na qual a DPM é função somente das características cinéticas do sítio ativo e das condições de polimerização. É possível observar também que as distribuições dinâmicas podem possuir índices de polidispersão superiores a 2; ou seja, índices de polidispersão maiores que aqueles obtidos para DPM produzidas sob condições estacionárias.

A Figura 5 mostra a utilização da distribuição de Schulz-Flory estacionária [Equação (19)] para a desconvolução de uma distribuição de peso molecular cuja dinâmica de polimerização não é desprezível [Equação (36)]. Apesar da curva dinâmica ter sido gerada a partir de um único sítio, são necessários duas curvas de Schulz-Flory estacionárias (dois sítios) para descrevê-la. Portanto, se a dinâmica não pode ser desprezada, pode-se obter um número de sítios maior do que o verdadeiro, se a dinâmica de polimerização não é desprezível, quando curvas de Schulz-Flory estacionárias são utilizadas na descrição da DPM.

É interessante comparar os valores de  $q_1$  e  $q_2$  que levam à produção de polímeros com distribuições de pesos moleculares

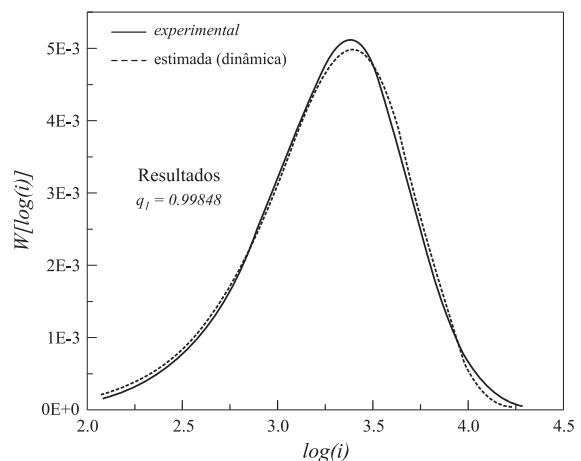
mássicas bimodais em condições estacionárias e dinâmicas. A Figura 6 mostra que a faixa de valores de  $q_1$  e  $q_2$  que levam à distribuições unimodais é maior para distribuições obtidas em condições dinâmicas do que para aquelas obtidas em condições estacionárias. Este comportamento pode ser atribuído ao fato que nas distribuições dinâmicas os valores de  $q_1$  e  $q_2$  seguem trajetórias que aproximam os pesos moleculares dos polímeros produzidos por estes sítios, enquanto na polimerização estacionária a diferença na distribuição de peso molecular dos polímeros produzidos por cada sítio é constante durante a polimerização, não ocorrendo esta aproximação.

#### Desconvolução de curvas de peso molecular experimentais

A distribuição dinâmica [Equação (36)] e a estacionária [Equação (5)] foram utilizadas para a desconvolução de curvas de peso molecular experimentais de amostras de polipropileno produzidas a partir de um processo contínuo de polimerização em lama empregando um catalisador Ziegler-Natta convencional<sup>[7]</sup>, e em solução, utilizando um catalisador metalocênico<sup>[11]</sup>.

Os catalisadores metalocênicos destacam-se dos sistemas Ziegler-Natta convencionais por usualmente apresentarem um sítio ativo definido<sup>[12]</sup>. Entretanto, se a polimerização não for realizada em condições controladas que minimizem efeitos de transferência de massa, procedimentos de desconvolução utilizando a distribuição de Schulz-Flory estacionária podem levar à detecção de um sítio adicional falso, como sugerido na Figura 5.

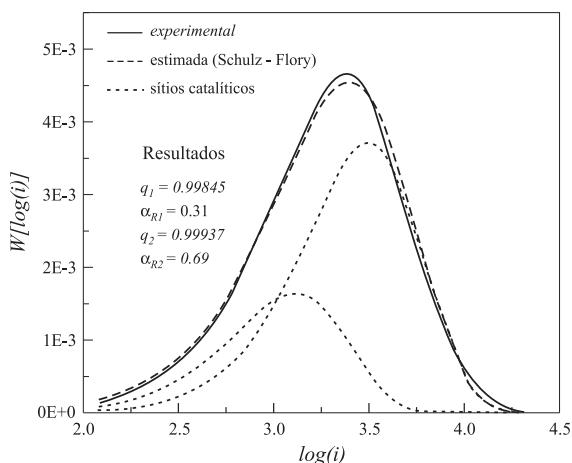
A Figura 7 mostra a desconvolução, utilizando distribuições de Flory estacionárias, da distribuição de peso molecular de uma amostra de PP metalocênico na qual foram necessários dois sítios ativos para a descrição apropriada da curva, sugerindo a existência de dois sítios ativos. Entretanto, se a distribuição dinâmica de Flory for utilizada na desconvolução, verifica-se que apenas um sítio é de fato necessário para descrever a distribuição (Figura 8), como esperado pela natu-



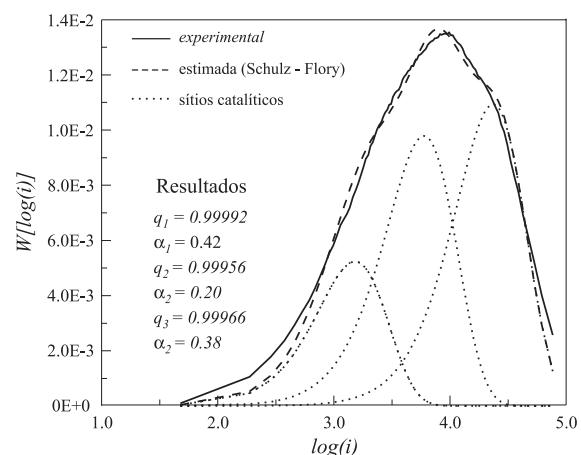
**Figura 8.** Desconvolução da DPM empregando-se distribuições dinâmicas (NS=1). Amostra de polipropileno produzida por polimerização em solução, semi-batelada, com catalisador metalocênico<sup>[11]</sup>

reza dos catalisadores metalocênicos. O aparecimento de um sítio ativo adicional falso pode ser explicado pela variação na concentração de monômero no meio reacional, devido ao aumento da viscosidade no decorrer da polimerização. Esse efeito viscoso, muito comum em polimerizações em solução, pode alterar bastante a interpretação final dos resultados obtidos.

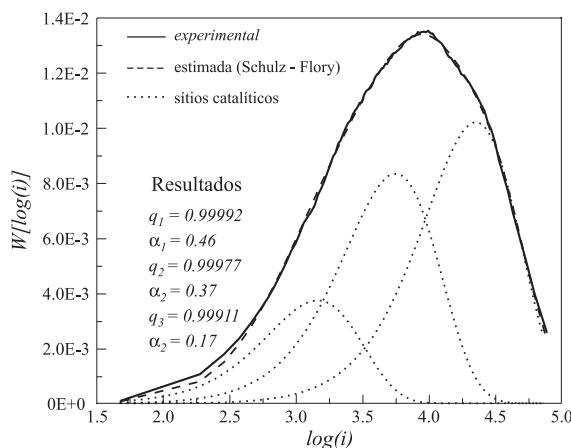
Ao contrário dos reatores de bancada, nos quais os efeitos dinâmicos na distribuição de peso molecular devem ser cuidadosamente controlados, reatores industriais de polimerização de olefinas operam em estado estacionário e a distribuição de peso molecular deve ser adequadamente descrita por distribuições de Schulz-Flory estacionárias. As Figuras 9 e 10 mostram a desconvolução da distribuição de peso molecular de uma amostra de polipropileno produzida em um reator de escala industrial. As desconvoluções com distribuições de Schulz-Flory dinâmicas e estacionárias levam a resultados similares. Particularmente, obtém-se o mesmo número de sítios ativos, o que enfatiza que a distribuição dinâ-



**Figura 7.** Desconvolução da DPM empregando-se distribuições estacionárias de Schulz-Flory (NS=2). Amostra de polipropileno produzida por polimerização em solução, semi-batelada, com catalisador metalocênico<sup>[11]</sup>.



**Figura 9.** Desconvolução da DPM empregando-se distribuições estacionárias de Schulz-Flory (NS=3). Amostra de polipropileno produzida por polimerização em lama, reator contínuo, com catalisador Ziegler-Natta convencional.



**Figura 10.** Desconvolução da DPM empregando-se distribuições dinâmicas de Schulz-Flory (NS=3). Amostra de polipropileno produzida por polimerização em lama, reator contínuo, com catalisador Ziegler-Natta convencional.

mica converge para a estacionária quando a dinâmica de polimerização é desprezível. Este resultado demonstra a robustez da utilização das distribuições dinâmicas para verificação da existência de efeitos significativos da dinâmica de polimerização na distribuição de peso molecular do polímero.

## Conclusões

As distribuições de peso molecular das resinas poliolefínicas podem ser descritas por somas de distribuições de Schulz-Flory. Se a distribuição de peso molecular de uma resina for descrita como uma soma de duas distribuições de Schulz-Flory, a distribuição de peso molecular mássica será bimodal se as probabilidades de propagação dos sítios obedecerem a relação  $q_2 \leq q_1^{3+2\sqrt{2}}$  ou  $q_2 \geq q_1^{3-2\sqrt{2}}$ . Foi demonstrado que existe sempre uma convolução desta distribuição que é bimodal, e o inverso da ordem de convolução cuja bimodalidade ( $N_b$ ) aparece, foi definido como grau de bimodalidade ( $\rho = 1 / N_b$ ).

A distribuição de peso molecular de resinas poliolefínicas preparadas em reações em que ocorrem variações significativas das condições de polimerização não pode ser descrita como uma soma de distribuições de Schulz-Flory estacionárias. Caso contrário, as conclusões obtidas da desconvolução podem ser errôneas. Para estes casos, distribuições Schulz-Flory dinâmicas derivadas neste trabalho devem ser utilizadas.

A distribuição de Flory dinâmica é capaz de detectar corretamente o número de sítios ativos em uma polimerização com variações de concentração de monômero empregando catalisador metalocênico (sítio único), enquanto a distribuição de Schulz-Flory estacionária detecta a presença de um sítio espúrio adicional. No caso da desconvolução da DPM de uma amostra produzida em condições estacionárias, os resultados da distribuição dinâmica convergiram para os da distribuição estacionária, a correta para este caso, demonstrando a robustez da utilização destas distribuições.

## Referências Bibliográficas

1. Hinchliffe, M.; Montague, G.; Willis, M. - *AIChE J.*, 49, p.2609 (2003).
2. Thomas, E. L. - "Structure and Properties of Polymers", VCH, Weinheim (1993).
3. Bicerano, B. - "Prediction of Polymer Properties", Marcel Dekker, 2nd Ed., New York, (1996).
4. Dan, N.; Tirrell, M. - *Macromolecules*, 26, p.6467, (1993).
5. Nele, M.; Pinto, J. C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, p.437 (2000).
6. Nele, M.; Pinto, J. C. - *Macromol. Theory and Simul.* 11, p.293, (2002).
7. Matos, V.; Mattos Neto, A.G.; Pinto, J.C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, p.2076 (2001).
8. Pinto, J. C. - *Macromol. Theory Simul.*, 10, p.79 (2001).
9. Fortuny, M.; Nele, M.; Melo, P. A.; Pinto, J. C. - *Macromol. Theory and Simul.*, submetido (2003).
10. Iooss, G.; Joseph, D. D. - "Elementary Stability and Bifurcation Theory", Springer, New York (1980).
11. Lovisi, H. - "Desenvolvimento de copolímeros de propileno elastoméricos via catálisadores metalocênicos isoespecíficos", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2001).
12. Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. - *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, p.1143 (1995).

Enviado: 15/12/03

Aprovado: 09/06/04