

SÍNTESE DE HOMO E COPOLÍMEROS DE PROPILENO COM CATALISADOR METALOCÊNICO ISO E SINDIOESPECÍFICO

Narda Idalia Juárez Soto

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Maria de Fátima Vieira Marques.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Síntese de Homo e Copolímeros de Propileno com Catalisador Metalocênico Iso e Sindioespecífico

Autor: Narda Idalia Juárez Soto

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques

Data da defesa: 10 de Março de 2006

Aprovada por:

Maria de Fátima Vieira Marques, DSc - Orientador
UFRJ / IMA

Dilma Alves Costa, DSc
UFRRJ / IT-DEQ

Príamo Albuquerque Melo Junior, DSc
UFRJ / COPPE

Ailton de Souza Gomes, PhD
UFRJ / IMA

Rio de Janeiro

2006

Soto, Narda Idalia Juárez.

Síntese de Homo e Copolímeros de Propileno com Catalisador Metalocênico Iso e Sindioespecífico / Narda Idalia Juárez Soto. – Rio de Janeiro, 2006.

xvi, 130 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.

Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.

1. Propileno. 2. Catalisador. 3. Copolímero. 4. Polímeros. 5. Metalocenos -Teses. I. Marques, Maria de Fátima Vieira (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Esta Dissertação de Mestrado dá prosseguimento a uma linha de pesquisa do IMA-UFRJ, iniciada com as seguintes dissertações:

- 1- Avaliação do desempenho de catalisadores metalocênicos na copolimerização de olefinas, Daniela Emilia Bastos Lopes, dissertação de doutorado defendida em 2005. Professor Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.
- 2- Homo e Copolimerização de etileno com estireno e dienos empregando sistemas metalocênicos, Luanda Silva de Moraes, dissertação de mestrado defendida em 2005. Professor Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.

Dedico este trabalho aos meus pais
pelo amor e incentivo a mim sempre dados.

AGRADECIMENTOS

Uma tese nunca é um projeto individual e ao longo do seu desenvolvimento foram várias as pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que esta pudesse ser concluída. É com enorme gratidão e estima que expresso aqui o meu apreço por todos os que de alguma forma estiveram envolvidos neste projeto.

Quero expressar aqui o meu profundo agradecimento a Deus, por todo amor, esperança e sentido que trouxe à minha vida. Obrigado por tudo Jesus!!

Na dimensão humana, quero começar me desculpando com aqueles a quem eu talvez esqueça de agradecer.

Agradeço a minha orientadora, Professora Doutora Maria de Fátima Vieira Marques, sem ela, vocês não estariam lendo estas linhas. Agradeço não só pela sua disponibilidade e acompanhamento ao longo de todo este tempo, por todo o conhecimento que me foi dado, pelos inúmeros conselhos recebidos, pela revisão cuidadosa que fez do texto, mas também por acreditar em mim, pela paciência, pelo encorajamento, apoio e sempre boa disposição manifestada. Obrigada Professora Fátima!

Aos meus pais, agradeço pelos valores que me transmitiram ao longo da minha vida, dois dos quais, a perseverança e a capacidade de acreditar que sou capaz, foram fundamentais para ultrapassar os obstáculos que foram surgindo ao longo do caminho; mas principalmente pelo amor, porque são e serão sempre os meus melhores amigos e porque foram os primeiros em acreditar em mim e em me apoiarem na toma desta decisão. Aos meus irmãos: Henry, Paul, Omar, Dante e Rocio pela cumplicidade, paciência, incentivo, pelo apoio incondicional e pela tranquilidade que me souberam transmitir. À minha pequena grande família que agora esta crescendo com a presença de Malena, Liz, Lesly, Chabelita e Andréito. A todos vocês, sei que estão orgulhosos de mim por ter concluído mais esta fase, e este trabalho é em parte para vós.

Agradeço a todos os professores que tive no IMA, que muito contribuíram à minha formação e a todas aquelas pessoas que embora não mencionadas contribuíram direta ou indiretamente com a realização deste projeto.

Aos Professores Dilma, Príamo e Ailton pelas suas reflexões críticas e criativas sobre esta Dissertação e pela sua presença na minha banca de Mestrado.

Ao Eng. Robatti, patrimônio das Ciências dos Plásticos no Perú, que contribuiu de forma intensa na minha formação. A sua disponibilidade irrestrita, sua forma exigente, crítica e criativa de argüir as idéias apresentadas, creio que deram norte a meu fascínio pelos polímeros. Eng. Robatti, a você meus irrestritos agradecimentos.

A Adriana pela grande amizade demonstrada e pelo convívio, sempre harmonioso, durante todo o tempo, que estivemos juntas, no Laboratório. Terei muita saudade de você!.

A Anunciata pelo grande apoio para que possa culminar esta tese, pelas discussões, e por tudo o que me ensinou.

A Bárbara por me introduzir ao português e à cultura brasileira. Com você, as coisas foram muito mais fáceis. Obrigada!.

A Rosário pela amizade e cumplicidade em cada um dos nossos sonhos e pelo estímulo sempre demonstrado.

Ao LAPIN, na pessoa da Marzinha, Lea e a recentemente incorporada Bárbara, pela confiança em nos deixar operar os equipamentos de DSC e FTIR, dentro e fora dos horários de trabalho, e pela significativa ajuda na interpretação dos resultados. Ao Eduardo pela ajuda na interpretação e apresentação dos espectros de RMN. A partilha da suas experiências foram determinantes na obtenção de muitos dos meus resultados. Obrigado por se darem um tempo para me ajudar.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa: Luanda, Francisco, Rodrigo, Mônica, agradeço pelo incentivo constante e pelas longas conversas. Agradeço também a Evandro, Leandro, Udson, Kristy e Luiza pela ajuda que me deram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de Pós: Camila, Cida, Daniel, Francileide, Gisele, Leandro, Marcos, Oscar, meu agradecimento pelo ambiente.

Aos meus amigos de longa data, sem nenhuma ordem em particular, Bertha, Carlos, Gladys, Hugo, Jahaira, Johan, Luis Enrique, Mashenka e Yvar, que foram perguntando pelo trabalho e suportaram as minhas ausências, bem como as minhas presenças. Agradeço pelo estímulo, pelo apoio e pela amizade.

O Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq - que me concedeu uma bolsa durante a realização deste mestrado, fato este, que muito contribuiu para viabilização desta tese. Portanto, deixo aqui expresso meu agradecimento.

Ao IMA, meu agradecimento pela oportunidade e minhas sinceras desculpas pelos incômodos que pude ter causado.

Devo também agradecer à Corporación de Industrias Plásticas S.A. na pessoa do Eng. Jack Falcón, pelo apoio concedido para o desenvolvimento deste mestrado.

Às três cores, agradeço principalmente por terem me dado a todos vocês, meus grandes amigos brasileiros, pelas esparsas alegrias oferecidas, pela demonstração de afeto. Dois anos foram mais que suficiente para deixar marcado no meu coração a simplicidade e alegria do seu povo. Muito obrigado por tudo.

Finalmente, gostaria de estender os meus agradecimentos a todos aqueles que, de uma forma ou de outra (fornecendo idéias e/ou críticas), foram ajudando anonimamente nas inúmeras discussões ao longo destes dois anos.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

***“A mente de um homem, uma vez ampliada por uma
idéia nova, nunca recupera sua dimensão original”***

Oliver Wendell Jr.

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

SÍNTESE DE HOMO E COPOLÍMEROS DE PROPILENO COM CATALISADOR METALOCÊNICO ISO E SINDIOESPECÍFICO

Narda Idalia Juárez Soto

Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques

Homopolimerizações de propileno e copolimerizações de propileno com 1,5-ciclooctadieno, isopreno ou 1,7-octadieno foram realizadas usando os complexos catalíticos homogêneos sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ cocatalisados por metilaluminoxano. Foi avaliada a influência da temperatura reacional, do tipo de catalisador e do tipo e concentração de comonômero no comportamento da polimerização e nas propriedades térmicas, estrutura cristalina e microestrutura dos polímeros obtidos. Observou-se as maiores atividades com o catalisador isoespecífico e as maiores incorporações de comonômero com o catalisador sindioespecífico. Foram obtidos os perfis de velocidade de polimerização de propileno, assim como a energia de ativação de cada sistema catalítico, as propriedades térmicas dos polímeros obtidos, as mudanças cristalinas e microestrutura dos polímeros em diferentes composições. A energia de ativação foi maior para o sistema isoespecífico. Foi observado um incremento da estereorregularidade com o incremento da concentração de monômero e de comonômeros. O comonômero que foi mais incorporado na cadeia do polipropileno foi o isopreno.

Rio de Janeiro

2006

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

SYNTHESIS OF HOMO- AND COPOLYMERS OF PROPYLENE WITH ISO- AND SYNDIOSPECIFIC CATALYSTS

Narda Idalia Juárez Soto

Advisor: Maria de Fátima Vieira Marques

Homopolymerizations of propylene and copolymerizations of propylene with 1,5-cyclooctadiene, isoprene or 1,7-octadiene were carried out using syndiospecific $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ and isospecific $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ homogeneous catalysts cocatalysed by methylaluminoxane. The effect of the reaction temperature, catalyst system, type and concentration of comonomer on the polymerization behaviour and on the thermal properties, crystalline structure and microstructure of the obtained polymers were studied. The isospecific catalyst showed higher activities and the syndiospecific catalyst showed higher comonomer incorporation. Propylene polymerization rate profiles, activation energy of both catalytic systems, polymer thermal properties, crystalline behaviour and polymer microstructure at different compositions of comonomer were investigated. Higher activation energy was obtained with the isospecific catalyst system. It was observed that higher monomer and comonomer concentration increased the polymer stereoregularity. The comonomer with the highest incorporation in the polypropylene chain was isoprene.

Rio de Janeiro

2006

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte congresso:

IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMAT) 2005 – Recife - Pernambuco.

Título do trabalho: PROPYLENE-1,5-CYCLOOCTADIENE COPOLYMERS OBTAINED WITH METALLOCENE CATALYST (resumo).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. CATALISADORES METALOCÊNICOS	2
2.2. MECANISMO, NOMENCLATURA E QUANTIFICAÇÃO DE ESTEREOREGULARIDADE	4
2.2.1. Polímeros isotáticos	8
2.2.2. Polímeros Sindiotáticos	9
2.3. O PAPEL DOS COCATALISADORES DE ALUMINOXANO	10
2.4. COPOLÍMEROS DE PROPILENO	12
2.5. MATERIAIS COM PROPRIEDADES ALTERADAS	13
2.5.1. Copolimerização Estatística (Aleatória)	14
2.5.1.1 Atividade do Catalisador	14
2.5.1.2 Razões de Reatividade e Composição de Copolímero	16
2.5.2. Copolimerização Seqüencial	18
2.5.3. Influência nas propriedades	20
2.5.4. Copolímeros de propileno/cicloolefinas	24
2.5.5. Copolímeros de propileno/dienos não-conjugados	28
2.6. COMPATIBILIZANTES PARA MISTURAS COM OUTROS MATERIAIS	33
2.6.1. Enfoque geral da funcionalização	34
2.6.2. Copolímeros de propileno/dienos não-conjugados – Funcionalização	36
3. OBJETIVOS E METODOLOGIA	39
3.1. OBJETIVO	39
3.2. METODOLOGIA	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. PRODUTOS QUÍMICOS	41
4.2. EQUIPAMENTOS	42
4.2.1. Síntese	42
4.2.2. Caracterização	43
4.3. TÉCNICAS EMPREGADAS	43

4.3.1. Tratamento das vidrarias	43
4.3.2. Purificação e tratamento dos monômeros, solventes e reagentes	43
4.3.3. Polimerização	44
4.3.4. Purificação dos Polímeros	44
4.3.5. Cálculo do Fator de Correção do Fluxímetro de 0-5000 ml/min	45
4.3.6. Cálculo da atividade catalítica	46
4.3.7. Cálculo da velocidade de polimerização	46
4.3.8. Cálculo da energia de ativação	47
4.3.9. Caracterização dos polímeros	49
4.3.9.1 Análise Calorimétrica	49
4.3.9.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	49
4.3.9.3 Difração de Raios-X	51
4.3.9.4 Análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C ¹³ (¹³ C-NMR)	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. HOMOPOLIMERIZAÇÕES	54
5.1.1. Efeito da temperatura reacional na velocidade de polimerização	54
5.1.2. Efeito do catalisador na atividade catalítica	58
5.1.3. Efeito da temperatura de polimerização nas propriedades térmicas do polipropileno	59
5.1.4. Efeito do catalisador nas propriedades térmicas e estereorregularidade do polipropileno	60
5.1.5. Efeito da concentração de monômero e temperatura de polimerização no peso molecular do polipropileno	62
5.1.6. Cálculo da Energia de Ativação dos sistemas catalítico sindioespecífico (Ph₂C(Flu,Cp)ZrCl₂) e isoespecífico (SiMe₂(2Me-Ind)₂ZrCl₂)	63
5.2. COPOLIMERIZAÇÕES	64
5.2.1. Efeito do teor de comonômero na velocidade de copolimerização	64

5.2.2. Efeito do catalisador na atividade catalítica dos copolímeros	81
5.2.3. Efeito do teor de comonômero nas propriedades térmicas dos copolímeros	84
5.2.4. Efeito do catalisador nas propriedades térmicas dos copolímeros	90
5.2.5. Efeito da temperatura e do comonômero no grau de estereoregularidade dos copolímeros e na incorporação do comonômero	100
5.3. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE C¹³ (¹³C-NMR)	102
5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	104
6. CONCLUSÕES	111
7. SUGESTÕES	112
8. REFERÊNCIA	113
9. ANEXOS	119

1. INTRODUÇÃO

Após a primeira síntese de polipropileno isotático (iPP), obtido pela primeira geração de catalisadores baseados em $TiCl_3$ pela Politécnica de Milão em 1954, nada revolucionário aconteceu até o descobrimento dos catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$, de alto rendimento, pelo Centro de Investigação Ferrara Giulio Natta em 1968. Aquele evento foi o começo da revolução que causou a criação da terceira e quarta gerações de catalisadores. Foi possível desenhar então, processos novos, versáteis, limpos e econômicos para criar uma nova família de materiais. Assim, as novas gerações de catalisadores têm sido sempre a chave do melhoramento nos processos e produtos, impactando nas tecnologias que envolvem a produção de polipropileno [21].

Primeiramente, a super-ativa quarta geração de catalisadores introduziu uma dimensão de catalisadores heterogêneos inovadores e revolucionários. Graças à arquitetura específica dos catalisadores, é possível agora determinar a forma física dos polímeros gerados e sua morfologia interna e externa [1].

Em segundo lugar, os metallocenos oferecem uma nova dimensão no controle, em um nível molecular, da distribuição do monômero e do peso molecular, com relevante impacto nas propriedades finais do material. Estes catalisadores apresentam características de sítio único (e atividades muito altas), ou seja, todos os sítios produzem arquiteturas de cadeia similares, resultando em polímeros com distribuição de peso molecular estreita. A combinação de catalisadores de quarta geração junto com os catalisadores metallocênicos poderia gerar um crescimento explosivo na demanda dos polímeros obtidos a partir destes, com um maior impacto nos processos e produtos [1].

Embora, o objetivo desta Dissertação seja a copolimerização de propileno com alguns dienos não conjugados tanto com sistemas iso como sindioespecíficos, o Capítulo 2 apresentará uma visão geral sobre os catalisadores metallocênicos, e os trabalhos que têm sido apresentados na copolimerização de propileno com estes catalisadores, fazendo em alguns casos, uma breve comparação com os catalisadores Ziegler-Natta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CATALISADORES METALOCÊNICOS

Embora o desenvolvimento dos catalisadores metalocênicos e das poliolefinas obtidas a partir destes tenha explodido nos anos 1990, catalisadores metalocênicos relativamente ineficientes para polimerizar etileno foram primeiro reportados por Breslow e Newberg em 1957. Só depois, Kaminsky e Ewen apresentaram trabalhos com catalisadores metalocênicos baseados em zircônio e modificados com metilaluminoxano (MAO) no princípio dos anos 1980. A invenção e a concentração de esforços nos catalisadores semi-metalocênicos de sítio único (*constrain geometry catalyst* - CGC) com alta eficiência possibilitaram a comercialização de polímeros obtidos a partir destes catalisadores nos anos 1990s [2].

Parte dos catalisadores metalocênicos orientados à polimerização de poliolefinas consiste de metais de transição do grupo 4b (e.g. Ti, Zr, Hf etc.) unidos por estruturas cíclicas (ligantes de ciclopentadienil) para prover um sítio de reação estericamente impedido. Enquanto a maioria dos catalisadores Ziegler-Natta são catalisadores de sítio múltiplo e produzem copolímeros de α -olefinas que consistem de uma mistura de homo- e copolímeros com uma distribuição de peso molecular larga, o uso de catalisadores metalocênicos de sítio único apresenta (1) uma distribuição de comonômero muito mais homogênea com uma regularidade quase perfeita, e (2) polidispersão menor (Figura 1) [2].

Através de uma seleção apropriada do catalisador metalocênico, é possível produzir polipropileno com diferentes microestruturas de cadeia. Assim, polipropileno com configurações isotática, isotática-estereobloco, atática-estereobloco e hemi-isotática têm sido produzidas com catalisadores metalocênicos. Além disso, é possível sintetizar cadeias de polipropileno com atividade ótica pelo uso de alguma forma enantiomórfica dos catalisadores. Na síntese de catalisadores metalocênicos estereoespecíficos para polimerização de propileno, precursores simétricos C_2 são necessários para obter um catalisador para polimerização isoespecífica, e precursores simétricos C_s para produzir catalisadores para polimerização sindioespecífica. Precursores assimétricos podem ser usados na síntese de

catalisadores metallocênicos para produzir polipropileno hemiisotático e isotático-estereobloco [3].

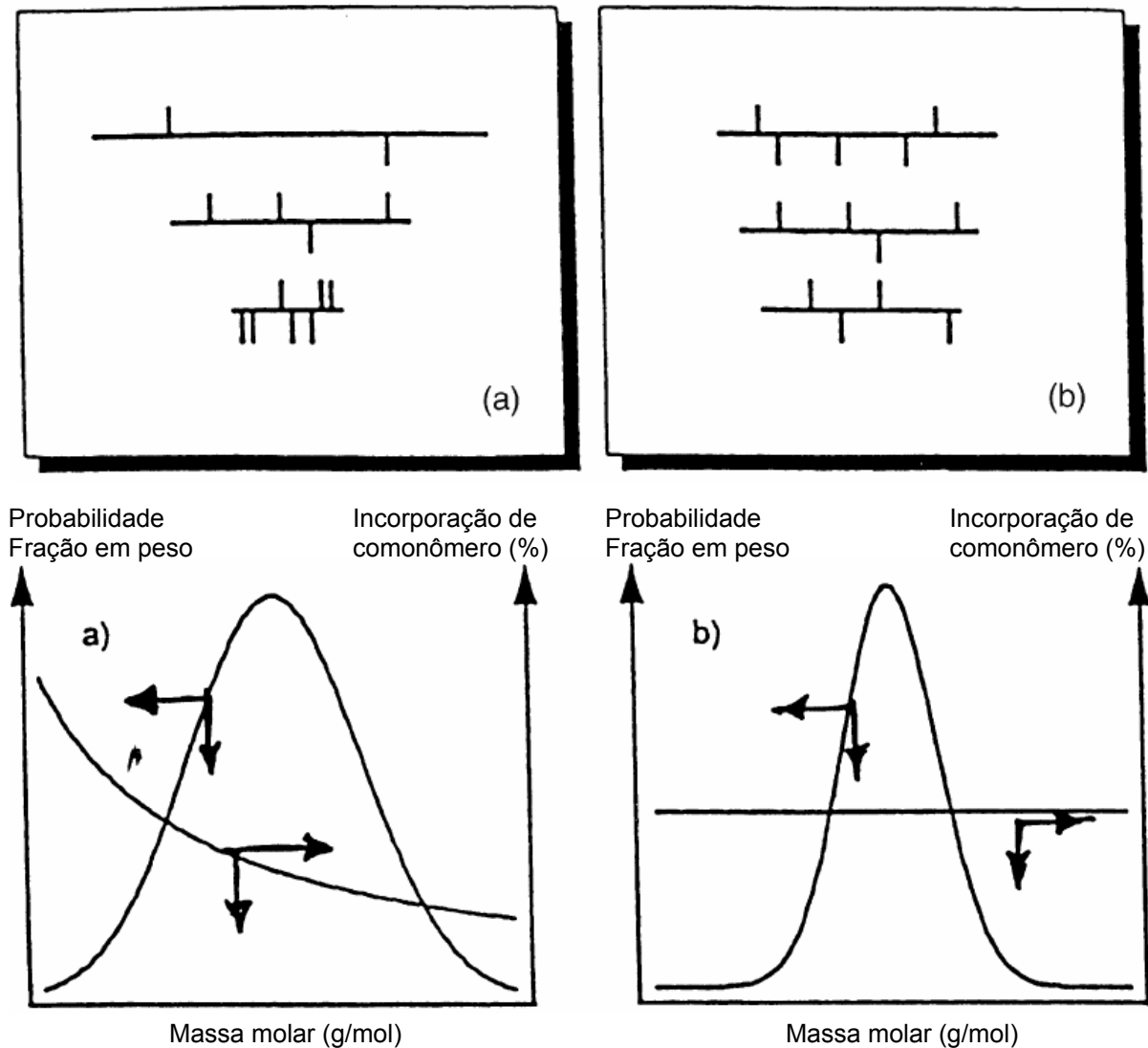


Figura 1. Esquema mostrando as principais diferenças para copolímeros de olefinas na distribuição de massa molar e distribuição de ramificações de cadeia curta entre (a) catalisadores Ziegler-Natta (sítio múltiplo) e (b) catalisadores metallocênicos (sítio único) [2]

Polipropileno sindiotático com alto peso molecular, distribuição estreita de peso molecular e alta produtividade pode ser sintetizado tanto com $(iPr)(Flu)(Cp)HfCl_2$ /MAO ou com seu derivado de zircônio [3]. A partir da afirmação de que o polipropileno sindiotático é mais resistente à radiação ultravioleta, este pode ser usado para aplicações médicas onde a esterilização é uma necessidade indispensável [3].

Polipropileno estereobloco, com comprimentos de seqüência entre 2 e 7 e uma distribuição estreita de peso molecular, pode ser produzido com o sistema $(\text{NMCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Polipropileno tendo propriedades de um elastômero termoplástico pode ser sintetizado com metallocenos assimétricos $\text{Et}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{Ind})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ e $\text{Et}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{Ind})\text{TiEt}_2/\text{MAO}$ [4,5]. Este foi o primeiro exemplo de um elastômero termoplástico consistindo de só um tipo de monômero. Nestes polímeros os sítios ativos podem existir em dois estados diferentes, um estereoespecífico e outro não-estereoespecífico. Já que eles podem mudar de estado durante o tempo de crescimento da molécula polimérica, as cadeias consistem de blocos alternados de polipropileno atático e isotático. Os domínios isotáticos atuam como reticulações físicas, dando ao polímero propriedades elastoméricas.

Uma característica marcante de alguns catalisadores metalocênicos quirais é que podem polimerizar cicloalquenos em policicloalquenos isotáticos sem abertura do anel. Embora alguns catalisadores convencionais de Ziegler –Natta sejam também capazes de polimerizar cicloalquenos, 20-30% dos anéis são abertos durante a polimerização, provendo ao polímero propriedades elastoméricas, em contraste com os policicloalquenos, altamente cristalinos, produzidos com catalisadores metalocênicos quirais. Ciclopenteno, ciclobuteno e norborneno podem ser polimerizados com $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ para produzir policicloalquenos cristalinos com altos pontos de fusão [6, 7].

2.2. MECANISMO, NOMENCLATURA E QUANTIFICAÇÃO DE ESTEREOREGULARIDADE

Tanto o tipo de ligante de um catalisador de sítio único como a cadeia polimérica em crescimento influenciam na estereoquímica da reação de polimerização. É interessante notar que, diferentemente da síntese catalítica de moléculas pequenas, na reação de polimerização a cadeia polimérica permanece ligada ao centro de metal ativo durante o encadeamento do monômero. Assim, o centro estereogênico do último monômero encadeado terá uma influência na estereoquímica de adição do monômero; se esta influência é significativa, o modo de regulação estereoquímica é referido como “controle pelo terminal da cadeia polimérica”. Deve ser notado que, raras vezes, mais de um centro estereogênico do

polímero pode ter um papel significativo na estereorregulação da cadeia. Se o tipo de ligante é quiral e anula a influência do terminal de cadeia, o mecanismo de direção estereoquímica é chamado de “controle pelo sítio enantiomórfico” (Figura 2). No primeiro mecanismo, um erro estereoquímico é propagado, enquanto que no segundo, a correção ocorre sempre que os ligantes dirigem os eventos estereoquímicos [8].

O esquema da Figura 2 introduz os parâmetros que são usados para descrever a estereosseletividade do processo de encadeamento do monômero. No caso do controle de terminal de cadeia, os parâmetros P_m e P_r referem-se à probabilidade de posicionamento meso e racêmico, respectivamente (o formalismo de Bovey é a maneira conveniente de descrever a taticidade do polímero, com uma díade “m” para relações meso, e uma “r” para racêmicas entre centros estereogênicos adjacentes).

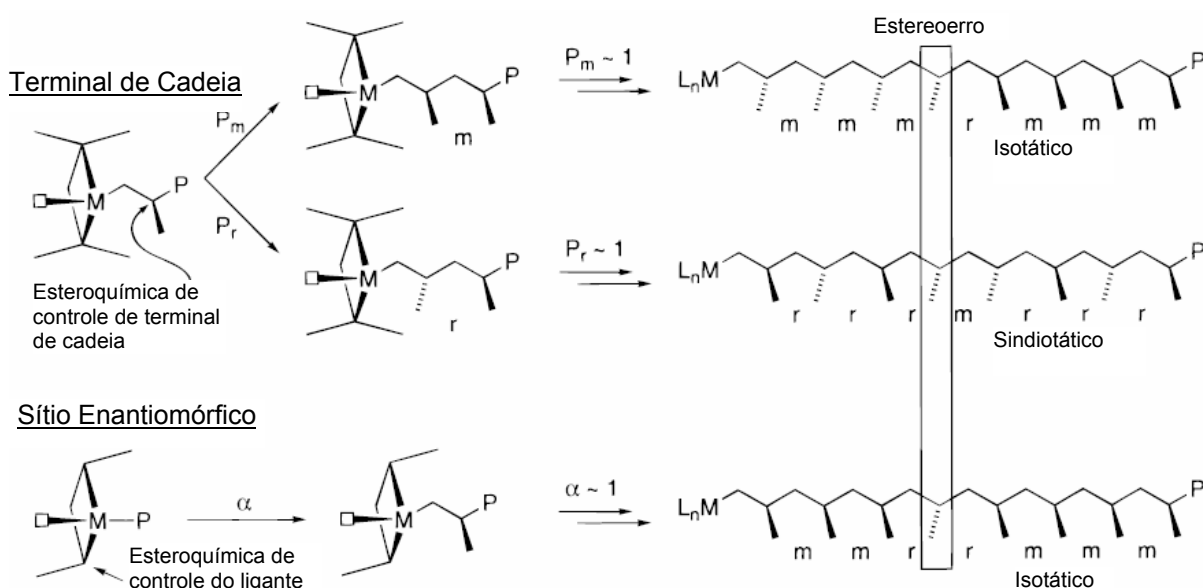


Figura 2. Mecanismos de estereocontrole por terminal de cadeia ou por sítio enantiomórfico [8]

P_m igual à unidade indica isotaticidade, enquanto que P_r igual à unidade significa sindiotaticidade. Para mecanismos de controle de sítio, o parâmetro α representa o grau de seletividade enantiotópica do encadeamento. Quando α é igual a 1 ou 0, é formado um polímero isotático, entretanto quando o parâmetro α é 0,5, é produzido um polímero atático. As arquiteturas de polímeros mais relevantes são mostradas na Figura 3 [8].

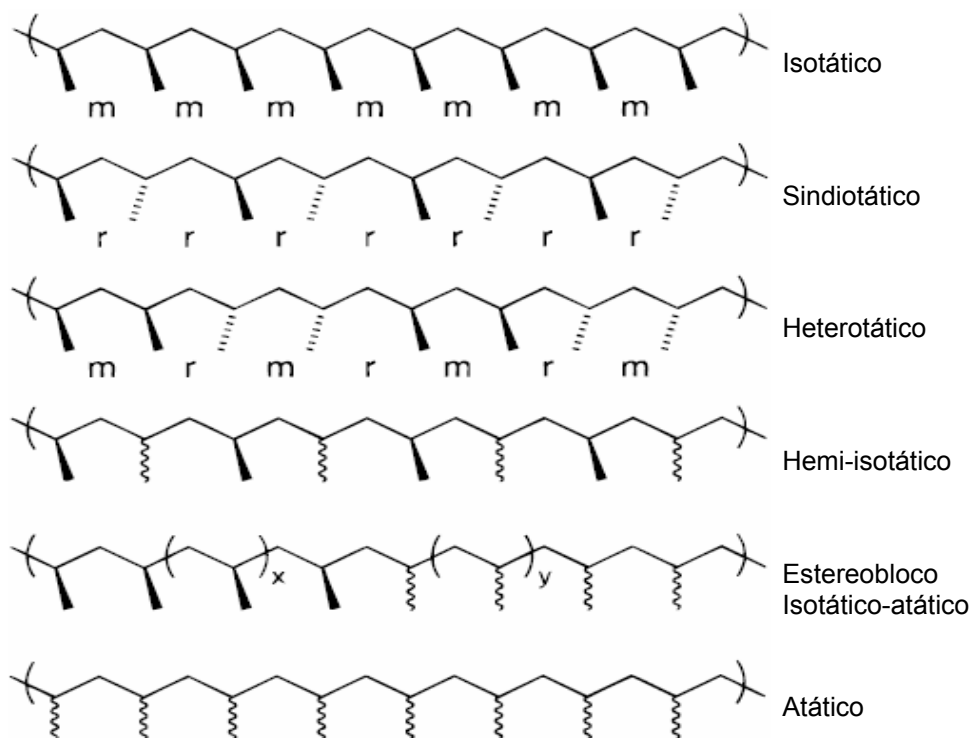


Figura 3. Taticidade comum dos polímeros em ordem de redução da estereoregularidade [8]

Existem muitas técnicas para determinar o tipo de taticidade e o grau de estereorregularidade de uma amostra polimérica. Métodos comumente usados incluem solubilidade, difração de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho, e propriedades térmicas (temperatura de fusão e de transição vítrea). No entanto, o método mais útil para determinar a taticidade dos polímeros tanto como quantificar sua pureza estereoquímica é a ressonância magnética nuclear (NMR). Na maioria dos casos, os deslocamentos dos vários núcleos poliméricos são sensíveis ao centro estereogênico adjacente, dando como resultado uma estrutura fina que pode prover informação quantitativa sobre a microestrutura do polímero, uma vez que as identidades dos deslocamentos são assinaladas. Assim, o grau de isotaticidade ou sindiotaticidade do polipropileno é frequentemente reportado como a fração de pântades mmmm e rrrr, respectivamente. A razão entre os picos pode também ser usada para determinar o mecanismo de estereocontrole [8]. Assim, o espectro pode ser simulado usando os modelos estatísticos apresentados acima. A Figura 2 mostra que mecanismos de controle de terminal de cadeia iso-específica

produzem polímeros com erros de díades r isoladas, enquanto que o mecanismo de controle de sítio produz polímeros com erros de tríades rr isolados [8].

Após revisar os resultados de muitas pesquisas, foi encontrada uma relação direta entre a simetria do complexo e a taticidade do polímero [9]. Catalisadores de sítio único podem ser divididos em cinco categorias simétricas principais (Figura 4). Foi assumido, então, que o polímero rapidamente é equilibrado com o sítio de coordenação disponível da simetria assinalada. Catalisadores exibindo simetria C_{2v} produzem, tipicamente, polímeros atáticos ou polímeros moderadamente estereorregulares pelo mecanismo de controle de terminal de cadeia. Catalisadores exibindo simetria C_s com planos especulares contêm dois centros de coordenação diastereotópica que se comportam de forma similar.

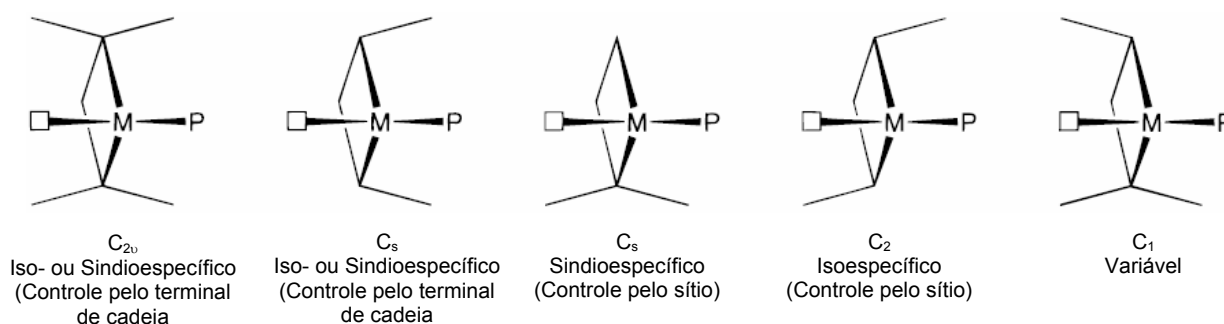


Figura 4. Classificação geral da simetria dos catalisadores e suas estereosseletividades na síntese de poliolefinas, baseada na geometria dos ligantes

Contudo, catalisadores com simetria C_s , contendo um plano especular refletindo dois sítios de coordenação enantiotópica, freqüentemente produzem polímeros sindiotáticos. Complexos com simetria C_2 , ambos com misturas racêmicas e enantiomericamente puros, tipicamente produzem polímeros isotáticos via um mecanismo de controle de sítio. As estereosseletividades de complexos assimétricos (C_1) são imprevisíveis e produzem arquiteturas poliméricas desde altamente isotáticas a atáticas, incluindo estereobloco isotático-atático e hemi-isotático. No entanto, existem exceções importantes a estas regras básicas, as quais serão detalhadas posteriormente. Embora a seção seguinte dê ênfase à polimerização de propileno, estes catalisadores são geralmente aplicáveis na polimerização estereosseletiva de outras α -olefinas.

2.2.1. Polímeros isotáticos

- Catalisadores com simetria C_2

Na atualidade, está claro que os catalisadores metallocênicos que tiveram maior sucesso na polimerização isoespecífica de olefinas são aqueles com um grupo fazendo uma ponte entre os dois anéis, formando uma estrutura com simetria de ligantes C_2 rígida. Análises de espectroscopia de ^{13}C NMR dos polímeros isotáticos usando estes catalisadores revelaram o mecanismo de controle de sítio enantiomórfico [8].

Na década passada, a descoberta de catalisadores metallocênicos isoespecíficos, por cientistas da Hoechst conferiu um progresso significativo ao desenvolvimento de uma nova classe de catalisadores que rivalizou sua contraparte, os catalisadores heterogêneos [10]. Na Figura 5 é mostrado o progresso destes catalisadores (1-5).

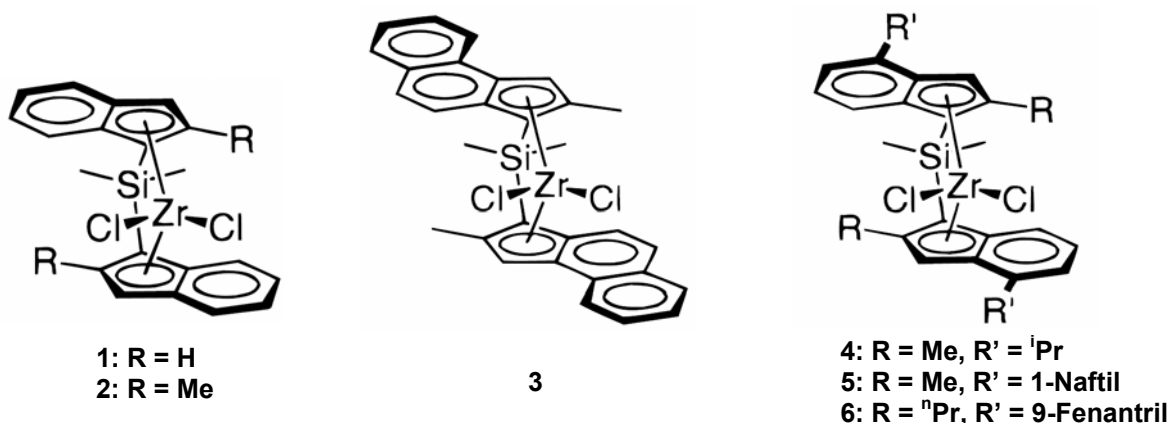


Figura 5. Precursores catalíticos de simetria C_2 com ponte para síntese de polímeros isotáticos [8]

A substituição de uma ponte de etano por uma de dimetilsilil (complexo 1 da Figura 5) incrementou o peso molecular e a isotaticidade do polipropileno produzido e, desta forma, a temperatura de fusão. A adição de dois grupos metila na posição 2 dos ligantes indenil (complexo 2 da Figura 5) reduziu à metade a atividade em comparação com o complexo 1, porém incrementou o peso molecular por um fator de 5. O grupo metila serve para aumentar significativamente a regioseletividade para uma inserção primária 1,2 de propileno, e desta forma reduzir a formação de

espécies alquílicas secundárias volumosas ($L_nM^+ - CHMeP$)¹ que favorece a transferência de cadeia em relação à propagação. Os complexos 3 a 5 da Figura 5 mostraram um significativo incremento na atividade quando comparados ao complexo 2. O complexo 5 é superior em, virtualmente, todos os aspectos dos metallocenos previamente reportados. Recentemente, Kojoh e colaboradores [8] reportaram um metalloceno com um grupo 9-fenantril na posição 4 do ligante indenil (complexo 6 da Figura 5) que produz polipropileno altamente isotático.

2.2.2. Polímeros Sindiotáticos

Catalisadores de sítio único para sintetizar polipropileno sindiotático, com uma estereoquímica quase perfeita, já foram descobertos. Catalisadores de duas classes simétricas diferentes foram usados: Catalisadores de simetria C_s tipicamente superam suas contrapartes de simetria C_{2v} devido ao uso de um mecanismo de controle diferente [8].

- Catalisadores com simetria C_{2v}

Polímeros sindiotáticos têm sido sintetizados com catalisadores metallocênicos de simetria C_{2v} . Neste tipo de catalisador, o terminal da cadeia polimérica controla a sindioespecificidade da inserção da olefina [11, 12].

- Catalisadores com simetria C_s

Neste tipo de catalisador, geralmente é aceito que o mecanismo de estereocontrole consiste na inserção alternada regularmente das olefinas nos sítios enantiotópicos do complexo simétrico C_s (Figura 6).

A evolução dos catalisadores com simetria C_s é mostrada na Figura 7. Notavelmente, uma ponte Ph_2C (complexo 2 da Figura 7) melhora ligeiramente a sindioespecificidade, enquanto que pontes $(CH_2)_2$ e Me_2Si produzem polímeros com taticidades menores. Contudo, a substituição nas posições 2, 3, 6, e 7 do anel fluorenil tipicamente reduz a estereosseletividade dos complexos 1 e 2 (Figura 7).

¹ L_nM^+ = Sítio catalítico do complexo metallocênico; CHMeP = Cadeia em crescimento com a última unidade inserida na forma 2,1

Bercaw reportou que substituintes volumosos nestas posições melhoram marcadamente a estereosseletividade. Deste modo, o complexo 3 da Figura 7 produz polipropileno sindiotático com $[rrrr] = 0,99$. Este é o polipropileno sindiotático mais estereorregular reportado até agora [8].

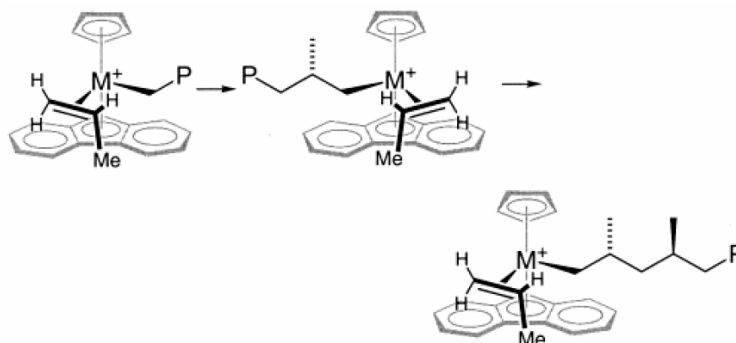


Figura 6. Mecanismo proposto para a polimerização sindioespecífica [8]

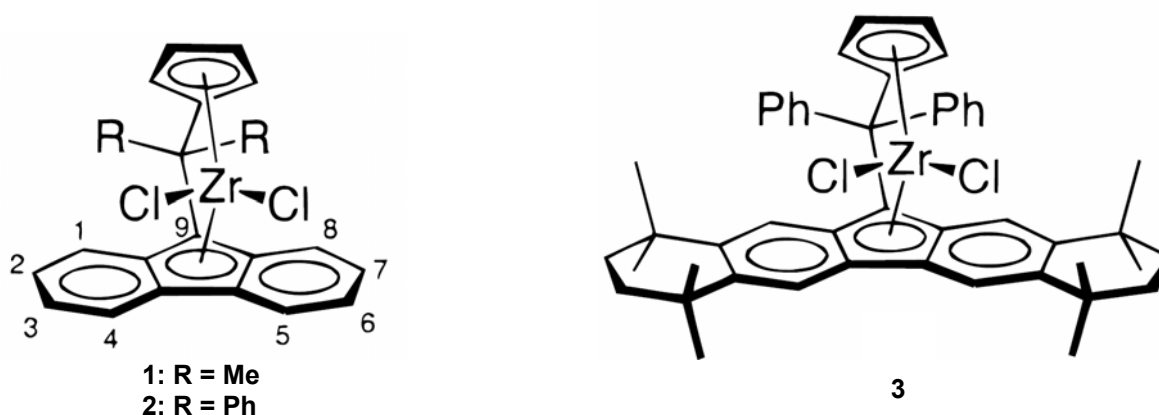


Figura 7. Precursores catalíticos para síntese de polímeros sindiotáticos [8]

2.3. O PAPEL DOS COCATALISADORES DE ALUMINOXANO

O etileno foi a primeira olefina a ser polimerizada usando o sistema metaceno/aluminoxano. A atividade destes sistemas foi grandemente incrementada pela adição de pequenas quantidades de água. Este incremento na atividade estava relacionado com a formação de aluminoxano na reação entre o alquilalumínio e a água.

O tipo de aluminoxano tem uma marcada influência na eficiência do sistema catalítico metaloceno/aluminoxano. O metilaluminoxano (MAO) parece ser o cocatalisador mais efetivo em comparação com outros aluminoxanos, tais como etilaluminoxano (EAO) e isobutilaluminoxano (IBAO). A atividade catalítica dos complexos metalocênicos está diretamente relacionada com o grau de oligomerização dos aluminoxanos [13]. Na maioria dos catalisadores metalocênicos, um grande excesso de aluminoxano é requerido para que a polimerização possa atingir um valor ótimo. Razões molares alumínio/metalo de transição variando entre 1000 e 50000 são comumente reportados na literatura [13].

Apesar da marcada influência no rendimento catalítico, o papel exato do aluminoxano ainda não é conhecido com precisão. Evidência experimental parece indicar que além de atuarem como agentes alquilantes e como removedores de impurezas, os aluminoxanos estão envolvidos na formação de sítios ativos e na prevenção da sua desativação por processos bimoleculares [13]. Chieng e Wang [14] inequivocadamente demonstraram que as funções do aluminoxano vão além da alquilação do metaloceno. Quando 99% de MAO usado é substituído por trimetilalumínio (TMA), que atua também como um efetivo agente de alquilação, a velocidade de polimerização é reduzida de três a quatro vezes do valor obtido com MAO puro. O peso molecular do polímero também diminuiu 40% quando a razão TMA/MAO foi igual a 10, porém permaneceu constante quando a razão TMA/MAO era igual a 2 [13].

Aluminoxanos são obtidos pela reação de um alquilalumínio com água. A água deve estar presente em forma diluída ou menos acessível como em solventes úmidos ou sais hidratados, já que a reação entre a água e o alquilalumínio é extremadamente rápida e altamente exotérmica. Muitos métodos para sintetizar aluminoxanos têm sido publicados na literatura. Reddy e Sivaram [15] publicaram uma revisão muito extensa das técnicas para sintetizar aluminoxanos.

A estrutura exata dos aluminoxanos é ainda uma matéria de controvérsia. Supostamente existe como uma mistura de diferentes oligômeros cíclicos e lineares, com graus de polimerização variando entre 6 a 20. MAO, o aluminoxano mais comumente usado, pode ter as estruturas mostradas na Figura 8 [16]. Alguns estudos experimentais têm sugerido que o MAO pode também ter uma estrutura de gaiola aberta (*open cage*) tridimensional.

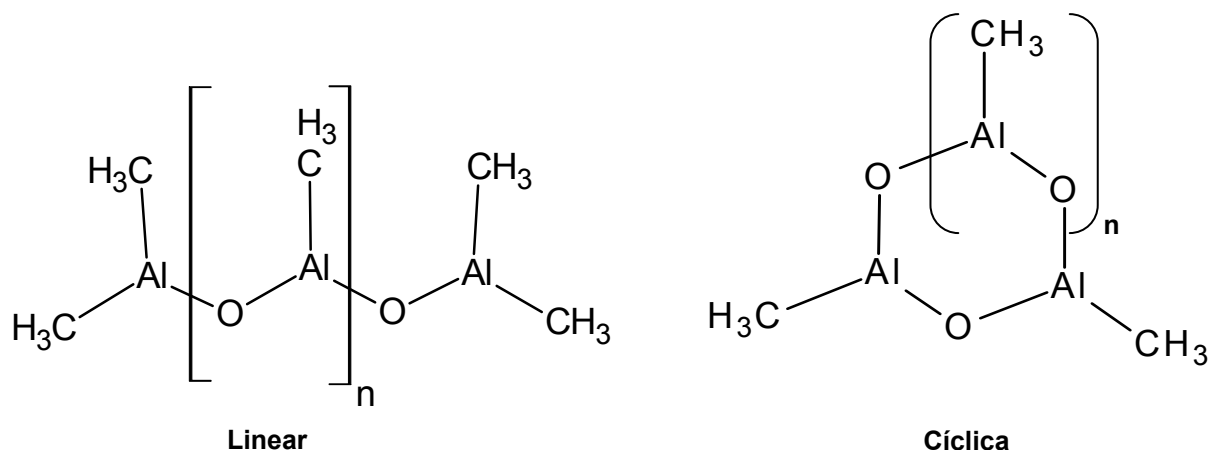


Figura 8. Estrutura linear e cíclica do metilaluminoxano [16]

A síntese dos aluminoxanos está associada com muitas limitações sérias tais como longos tempos de reação para poder obter exotermas controladas, rendimentos baixos, o risco de explosão e a formação de subprodutos sólidos [16]. Alguns métodos alternativos têm sido aplicados para a produção de aluminoxanos. Assim, Crapo e Malpass [17] sintetizaram uma forma modificada de metilaluminoxano (MMAO) reagindo TMA, um polialquildialuminoxano contendo grupos alquílicos (etil ou maiores), e água. MMAO contém substituintes alquílicos, o diferencia do MAO convencional. De acordo com Crapo e Malpass [17], este processo não tem as desvantagens da síntese do MAO convencional e os sistemas MMAO/metalloceno e MAO/metalloceno têm velocidades de polimerização comparáveis.

2.4. COPOLÍMEROS DE PROPILENO

É sabido que uma das formas mais eficientes de modificar as propriedades dos polímeros é a introdução de um segundo monômero na cadeia principal. Desta forma, homo e copolímeros de etileno com α -olefinas, cicloolefinas, monômeros polares e dienos obtidos com catalisadores metallocênicos têm sido estudados amplamente. Entretanto, copolímeros de propileno com estes comonômeros têm recebido menor atenção.

Os copolímeros podem ser classificados quanto:

- À disposição das unidades químicas ao longo da estrutura da macromolécula [18]: (a) estatísticos ou aleatórios; (b) alternados; (c) em bloco; e (d) enxertados.
- O tipo de comonômero [19]: (a) α -olefinas, (b) cicloolefinas, (c) dienos, (d) estireno, (e) monômeros polares e vinílicos funcionais, (f) macromonômeros.
- À distribuição do comonômero na cadeia polimérica [20]: (a) homogêneos e (b) heterogêneos.
- À estereorregularidade e regiorregularidade [4].

Nesta revisão pretende-se classificar os copolímeros de propileno de acordo com seu emprego: (a) materiais com propriedades alteradas, (b) compatibilizantes para mistura com outros materiais.

2.5. MATERIAIS COM PROPRIEDADES ALTERADAS

A síntese de copolímeros oferece a habilidade de alterar as propriedades dos homopolímeros pela introdução de uma segunda unidade repetitiva escolhida apropriadamente. A copolimerização é utilizada para alterar propriedades como cristalinidade, flexibilidade, temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g). A magnitude e a direção de determinada alteração depende do tipo de copolimerização envolvida: estatística, alternada ou em bloco. A cristalinidade dos copolímeros estatísticos é menor que aquela dos seus respectivos homopolímeros, devido à diminuição da regularidade estrutural. A T_m deste tipo de copolímero é usualmente menor que aquela observada nos homopolímeros. O valor da T_g será um valor intermediário entre os valores dos homopolímeros. Copolímeros alternados têm uma estrutura regular, e sua cristalinidade pode não ser significativamente afetada, a menos que uma das unidades repetitivas contenha segmentos de cadeia excessivamente rígidos, volumosos, ou flexíveis. Os valores da T_m e T_g de um copolímero alternado estarão entre os valores correspondentes dos homopolímeros. Os copolímeros em bloco freqüentemente mostram um comportamento significativamente diferente quando comparados aos copolímeros alternados e aleatórios. Cada tipo de bloco nestes copolímeros mostra o comportamento

(cristalinidade, T_m , T_g) presente no homopolímero correspondente, sempre que o comprimento do bloco não seja demasiado curto [20].

Assim, o polipropileno isotático é útil para muitas aplicações tais como fibras, filmes, tubos, e peças moldadas por injeção. Sua T_m relativamente alta permite explorar suas interessantes propriedades numa ampla faixa de temperatura [22]. Embora a T_g do homopolímero de polipropileno (PP) esteja em torno de 0°C , esse material é demasiadamente rígido e com pobre transparência para algumas aplicações. Em conseqüência, para ampliar o campo de aplicação desta resina, são desejáveis: (1) maior flexibilidade e transparência e, para tanto, uma T_m menor seria útil, além de propiciar uma melhor selagem; (2) maior resistência ao impacto em baixas temperaturas combinada com boa rigidez seria também uma boa combinação de propriedades.

Estes objetivos podem ser alcançados através de copolimerização estatística (também dita aleatória ou simultânea) ou copolimerização seqüencial. A copolimerização estatística de propileno com outra olefina, usualmente etileno ou 1-buteno, dá como resultado um polímero com menor T_m e maior flexibilidade [20]. No que diz respeito à rigidez do PP, é conhecido que um material constituído de um copolímero elastomérico de poli(propileno-co-etileno), possui boa dispersão na matriz polimérica de PP, resultando num material com melhorada resistência ao impacto em baixas temperaturas, junto com uma rigidez adequada. Assim, a copolimerização é um meio de modificar a estrutura e morfologia do polímero, e em conseqüência, suas propriedades e aplicações. Embora este enfoque tenha sido empregado por décadas, o alto número de patentes e artigos que atualmente está aparecendo na literatura demonstra o contínuo interesse neste tópico [23-32].

2.5.1. Copolimerização Estatística (Aleatória)

2.5.1.1 Atividade do Catalisador

- Catalisadores heterogêneos baseados em Ti

Quando o propileno é polimerizado com pequenas quantidades de etileno com sistemas catalíticos de $\text{TiCl}_3/\text{DEAC}^2$ ou $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3/\text{PES}^3$, sua

² DEAC = cloreto de dietil alumínio

³ DIBP = um composto doador interno; PES = um composto doador externo.

velocidade de polimerização aumenta. Este comportamento pode ser compreendido assumindo que a inserção do propileno na ligação Ti-C é mais fácil quando uma unidade de etileno está ligada ao metal de transição, ou que a inserção do etileno depois de uma inserção de propileno regioirregular reativa um sítio “dormente”. A copolimerização de propileno com 1-buteno é também descrita em alguns artigos; embora não exista uma relação clara entre a atividade do catalisador e o conteúdo de comonômero na mistura.

Em relação à copolimerização com 1-hexeno, foi reportado um efeito negativo do comonômero na atividade para catalisadores aespecíficos suportados de $MgCl_2/TiCl_3$, no entanto, um efeito positivo é observado quando foi usado o sistema isoesepecífico $TiCl_3/Cp_2Ti(CH_3)_2$ [20]. A copolimerização de propileno com 1-hexeno também tem sido realizada com catalisadores de $MgCl_2/ftalato/TiCl_4$ com PES e DTBMS⁴ como doadores externos. Também, neste caso, o comonômero aumenta a reatividade do propileno quando o doador mais isoesepecífico (DTBMS) é usado.

O propileno foi também copolimerizado com α -olefinas mais pesadas com o sistema catalítico $MgCl_2-TiCl_4/Al(i-Bu)_3$. A atividade foi incrementada numa ampla faixa de concentrações de comonômero para 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno, no entanto aumentou até um máximo com 1-dodeceno e logo diminuiu com 1-hexadeceno e 1-tetradeceno. Duas hipóteses têm sido sugeridas para descrever o efeito ativador dos comonômeros mais pesados: o comonômero diminui a cristalinidade do polímero, e assim evita qualquer barreira difusional nos sítios ativos, ou ajuda a criar novos sítios ativos com um ambiente estérico mais favorável e, em consequência, uma maior atividade [20].

- Catalisadores homogêneos baseados em metallocenos

Sistemas catalíticos homogêneos para homo e copolimerização de olefinas baseados em metallocenos têm sido desenvolvidos [33]. De forma similar aos catalisadores heterogêneos, foi reportado que o etileno aumenta a velocidade de polimerização de propileno quando são usados catalisadores homogêneos, sendo que a extensão do efeito de ativação é dependente da estrutura do metalloceno. Poucos dados estão disponíveis para copolimerização de propileno com α -olefinas maiores. Na copolimerização de propileno-1-hexeno com o sistema catalítico

⁴ DTBMS =Di-*t*-butildimetoxilano

Me₂C(Fl,Cp)ZrCl₂/MAO, foi observado um efeito de aceleração na velocidade de polimerização extremamente pequeno, somente numa razão muito baixa de 1-hexeno/propileno (<0.1); a razões maiores, a velocidade diminui marcadamente [20].

2.5.1.2 Razões de Reatividade e Composição de Copolímero

- Catalisadores heterogêneos baseados em Ti

Uma idéia da microestrutura do copolímero e do mecanismo de polimerização pode ser realizada a partir das razões de reatividade (r) e seus produtos. É útil recordar que quando $r_1^*r_2 \approx 1$, o copolímero mostra uma estrutura aleatória; quando $r_1^*r_2 \gg 1$ é evidente uma estrutura em bloco e quando $r_1^*r_2 \ll 1$ o copolímero têm uma estrutura alternada. A literatura mostra os valores de r_1 e r_2 para os copolímeros de propileno com outras olefinas [22, 34] determinados por métodos cinéticos ou por análise de ressonância magnética nuclear (NMR) do produto (Tabela 1).

Tabela 1. Razões de reatividade na copolimerização de propileno com olefinas [22, 34]

Catalisador	Comonômero	r_1 Propileno	r_2	$r_1^*r_2$
TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	Etileno	0.1	25	2.5
TiCl ₃ /AlEt ₃	Etileno	0.15–0.18	13–14	---
TiCl ₄ /MgCl ₂ /PE/AlEt ₃	Etileno	0.09	6.1	0.5
TiCl ₄ /MgCl ₂ /EB	Etileno	0.7 – 0.4	7.4–13.4	5
TiCl ₃ /AlCl ₃ /AlEt ₂ Cl	1-Buteno	4.5	0.2	0.9
TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	1-Buteno	4.7	0.51	2.4
TiCl ₃ /AlEt ₃	1-Buteno	2.4	0.5	1.2
TiCl ₃ (Stauffer AA)/AlEt ₂ Cl	4-Metil-1-penteno	6.44	0.31	2
TiCl ₃ (Stauffer AA)/AlEt ₂ Cl	1-Hexeno	4.18	0.16	0.67
TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	4-Metil-1,4-hexadieno	25	0.04	1
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	1-Octeno	6.5	0.2	1.3
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	1-Octeno	7.7	0.15	1.1
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	1-Dodeceno	9.9	0.13	1.3
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	1-Hexadeceno	13.9	0.08	1.1
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	1-Tetradeceno	12.7	0.1	1.3

A partir destes dados, a reatividade do comonômero r_2 parece diminuir com o aumento do impedimento estérico ao redor da dupla ligação na seguinte ordem:



Além disso, a partir dos valores de r_1 e r_2 , os copolímeros de poli(propileno-co-etileno) e poli(propileno-co-1-buteno) seriam em bloco ($r_1^*r_2 > 1$), enquanto que

com α -olefinas mais pesadas parecem ser quase aleatórios ($r_1 * r_2 \approx 1$). Contudo, uma pesquisa mais detalhada foi desenvolvida por análise de ^{13}C NMR [34] em copolímeros de propileno-etileno, propileno-1-buteno, e propileno-1-hexeno, cuidadosamente fracionados e obtidos com catalisadores suportados em MgCl_2 , revelando que eles consistiam de muitas frações, todas tendo $r_1 * r_2 \approx 1$. Por conseguinte, os copolímeros de propileno podem, em geral, ser considerados como homogêneos e quase Bernoullianos com relação às distribuições de seqüência intramoleculares, porém heterogêneos no que concerne á distribuição de composição intermolecular.

A ampla distribuição da composição é geralmente acompanhada por uma igualmente ampla distribuição de estereorregularidade e peso molecular [34-36], o que parece mais provavelmente ter sido originado pela presença de sítios catalíticos tendo diferentes especificidades e reatividades para o comonômero do que pelas limitações de difusão do monômero [20].

- Catalisadores homogêneos baseados em metallocenos

É conhecido que os catalisadores homogêneos originam copolímeros com distribuições de peso molecular estreitas, o que implica que um sítio ativo é dominante. Uma distribuição de composição estreita é esperada também, e tem sido observada nos copolímeros cuidadosamente fracionados. Alguns dados em relação às razões de reatividade e seus produtos na copolimerização de etileno-propileno catalisada com diferentes metallocenos foram coletados na Tabela 2 [20]. Pode-se observar que a reatividade do etileno varia grandemente com a geometria do catalisador (e assim sua estereoespecificidade), e que também o produto $r_1 * r_2$ depende da seguinte característica do catalisador: copolímeros aleatórios a alternados podem ser sintetizados simplesmente variando os ligantes π do catalisador. Também, para catalisadores homogêneos, foi proposto que os sítios catalíticos tendo diferentes estereoespecificidades podem mostrar diferentes reatividades com o comonômero [34]. Neste caso, contudo, acredita-se que os centros ativos originam uma distribuição de seqüência de monômeros quase aleatória, e não alternada. Uma estatística de propagação diferente (e.g., Markoviana de primeira ou segunda ordem [37] em vez de Bernoulliana) tem sido proposta para acompanhar as diferenças entre catalisadores metallocênicos e

heterogêneos.

Tabela 2. Razões de reatividade na copolimerização de propileno (P) com etileno (E) [20]

Metaloceno ^a	Simetria	Temperatura (°C)	r _P	r _E	r _P *r _E
(Me ₃ Cp) ₂ ZrCl ₂	C _{2v}	50	0	250	0.5
(MeCp) ₂ ZrCl ₂	C _{2v}	50		60	
Cp ₂ ZrCl ₂	C _{2v}	50	0.02	48	0.72
Cp ₂ ZrMe ₂	C _{2v}	60	0.01	31.5	0.25
Me ₂ Si(Cp) ₂ ZrCl ₂	C _{2v}	50	0.03	24	0.7
Cp ₂ TiPh ₂	C _{2v}	50	0.02	19.5	0.29
Cp ₂ TiMe ₂	C _{2v}	36	0	10.6	0.6
EBIZrCl ₂	C ₂	50	0.06	6.61	0.4
EBIZrCl ₂	C ₂	25	0.11	6.26	0.69
EBIZrCl ₂	C ₂	0	0.14	5.2	0.73
Me ₂ C(Cp)(Fl)ZrCl ₂	C _s	25	0.2	1.3	0.26

^a Me=Metil; Cp=Ciclopentadienil; Ph=Fenil; Fl= Fluorenil.

A Tabela 3 [38] mostra alguns valores das razões de reatividade na copolimerização de propileno/1-hexeno com metalocenos tendo diferentes estereoespecificidades. A partir destes dados, a reatividade do comonômero parece mudar com a estereoespecificidade do catalisador. Contudo, uma distribuição de seqüência quase aleatória foi observada com todos os metalocenos usados. Assim, neste caso, ambos catalisadores homogêneos e heterogêneos parecem seguir a estatística de propagação de Bernoullian.

Como consequência deste comportamento do catalisador, é possível sintetizar copolímeros aleatórios de propileno com novas características em relação às obtidas com catalisadores baseados em Ti; por exemplo, copolímeros de poli(propileno-co-etileno) e poli(propileno-co-1-buteno) contendo baixo teor de solúveis em xileno podem ser obtidos usando metalocenos isoespecíficos [39]. Metalocenos sindioespecíficos também têm sido utilizados para sintetizar copolímeros de poli(propileno-co-1-buteno) com as mesmas características de baixo teor de solúveis [40].

2.5.2. Copolimerização Seqüencial

Como previamente foi mencionado, é possível obter uma alta resistência ao impacto dos materiais poliolefinicos através de copolimerização seqüencial [41]. Os

produtos assim obtidos têm sido freqüentemente nomeados de “copolímeros em bloco”, entretanto, de acordo com a literatura atual [22, 42, 43], esta é uma descrição incorreta. Para sintetizar um copolímero em bloco real de etileno-propileno, deve-se cumprir os seguintes requerimentos:

- Sítios ativos capazes de polimerizar tanto etileno como propileno.
- Sítios ativos suficientemente estáveis ao longo do tempo de polimerização (catálise viva), e
- Tempo de vida médio longo de crescimento das macromoléculas.

A primeira condição é usualmente satisfeita, a segunda só parcialmente, e a terceira usualmente não é encontrada. De fato, ainda na ausência de H₂ como agente de transferência de cadeia, o tempo de vida das cadeias do polímero em crescimento é só de uns poucos segundos [22, 33]. Como uma consequência, copolímeros em bloco reais dificilmente podem ser sintetizados com catalisadores Ziegler-Natta e uma nomenclatura mais útil, como copolímeros heterofásicos ou de impacto, deve ser usada para estes produtos.

Tabela 3. Distribuição da seqüência do monômero e parâmetros termodinâmicos de poli(propileno-co-1-hexeno) [38]

Catalisador	[PP] [*]	$\frac{[PH]}{[HP]}$ [*]	[HH] [*]	r_P^a	r_H^a	$r_P \times r_H$	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
Cp ₂ ZrCl ₂	100	0	0	---	---	---	n.d.	n.d.	n.d.
Cp ₂ ZrCl ₂	79.7	18.8	1.5	3.88	0.35	1.36	n.d.	n.d.	n.d.
Cp ₂ ZrCl ₂	64	31	5	3.77	0.35	1.32	n.d.	n.d.	n.d.
Cp ₂ ZrCl ₂	45	43.6	11.4	3.77	0.29	1.09	n.d.	n.d.	n.d.
Cp ₂ ZrCl ₂	31.3	45.2	23.5	3.79	0.38	1.44	n.d.	n.d.	n.d.
Cp ₂ ZrCl ₂	0	0	100	---	---	---	n.d.	n.d.	n.d.
EBTHIZrCl ₂	100	0	0	---	---	---	110.8	46.9	22.5
EBTHIZrCl ₂	89.3	10.7	0	2.54	---	---	67.9	4.1	2
EBTHIZrCl ₂	71.2	26.3	2.5	2.47	0.42	1.04	n.d.	n.d.	n.d.
EBTHIZrCl ₂	49.6	42.7	7.7	2.12	0.40	0.85	n.d.	n.d.	n.d.
EBTHIZrCl ₂	0	0	100	---	---	---	n.d.	n.d.	n.d.
Me ₂ C(Cp)(Fl)ZrCl ₂	100	0	0	---	---	---	114.9	15.2	---
Me ₂ C(Cp)(Fl)ZrCl ₂	93.2	6.8	0	2.09	---	---	87.3	10.9	---
Me ₂ C(Cp)(Fl)ZrCl ₂	51.7	41	7.3	1.54	0.58	0.89	n.d.	n.d.	n.d.
Me ₂ C(Cp)(Fl)ZrCl ₂	0	0	100	---	---	---	n.d.	n.d.	n.d.

^a r_P , r_H : razões de reatividade de propileno e 1-hexeno respectivamente.

^{*} [PP] = propileno-propileno; [PH] = propileno-hexeno; [HP] = hexeno-propileno; [HH] = hexeno-hexeno; “n.d.”= Não determinado.

Na atualidade, não existe literatura de copolimerização seqüencial catalisada por metalocenos; contudo, alguns pedidos em patentes têm sido depositados [25,

27, 29, 31, 44], reivindicando um copolímero seqüencial que apresenta melhor resistência ao impacto em baixa temperatura que os copolímeros sintetizados com catalisadores heterogêneos. De acordo com os inventores, este melhoramento estaria relacionado ao pico agudo na região da T_g apresentado por este produto, o que seria uma conseqüência de sua distribuição de composição e massa molecular mais estreita. Não mencionam, entretanto, outras propriedades importantes como rigidez e temperatura de distorção por calor (HDT).

2.5.3. Influência nas propriedades

Os copolímeros de propileno/etileno e propileno/buteno são materiais úteis e importantes para uso comercial. Empregando-se catalisadores metallocênicos isoespecíficos do tipo $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$, foi observada diminuição da T_g com o incremento do conteúdo de α -olefinas, isto é, a T_g dos copolímeros de propileno/ α -olefinas diminuiu com o incremento do comprimento das cadeias laterais das α -olefinas [45]. Todos os copolímeros, a exceção do poli(propileno-co-1-buteno) mostraram uma depressão aguda da T_m com o incremento de conteúdo de comonômero. O copolímero contendo 1-buteno mostrou uma depressão da T_m menor que com os outros copolímeros, e apresentou T_m em toda a faixa de conteúdo de 1-buteno, i.e., o material cristaliza em todas as composições de comonômero, diferentemente dos outros copolímeros estudados [45]. O poli(propileno-co-1-buteno) preparado com catalisadores Ziegler-Natta isoespecíficos apresentou as mesmas características [46].

O tipo de catalisador usado e a polaridade do solvente afetam o conteúdo de comonômero inserido na cadeia polimérica. Mülhaupt e Schneider [47] mostraram que a incorporação de um anel benzênico no grupo indenil incrementa a incorporação de 1-octeno nas copolimerizações com propileno. Por outro lado, Sacchi e colaboradores [48] usaram o sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ na copolimerização de propileno e 1-hexeno e encontraram que um incremento gradual de CH_2Cl_2 , na mistura CH_2Cl_2 /tolueno usada como solvente, aumentou a atividade catalítica e a incorporação de 1-hexeno.

Os copolímeros de poli(propileno-co-olefina) altamente sindiotáticos constituem um dos novos polímeros, uma vez que os catalisadores de Ziegler-Natta convencionais não produzem PP sindiotático puro. Entre as vantagens de utilizar

catalisadores metallocênicos está (1) a alta reatividade das α -olefinas; e (2) copolímeros resultantes com estruturas químicas homogêneas. Estes copolímeros exibem propriedades intermediárias entre os elastômeros termoplásticos e as borrachas típicas.

Alguns tipos de poli(propileno-co-olefina)s sindiotáticos foram preparados com catalisadores de zirconoceno C_s -simétricos. Kakugo e colaboradores [49] sintetizaram polímeros sindiotáticos de poli(propileno-co-olefina), (olefina = etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, e 4-metil-1-penteno) com sistemas catalíticos de $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$, e estudaram as propriedades e estrutura cristalina dos copolímeros obtidos. O peso molecular de cada copolímero diminuiu com o incremento do conteúdo de comonômero, enquanto que os valores de M_w/M_n dos copolímeros foram mantidos na faixa de 1.8 – 2.2. Os resultados estão resumidos na Tabela 4. A variação da T_m com o incremento do conteúdo de comonômero foi similar à observada nos copolímeros iso específicos e é mostrada na Figura 9-a.

Tabela 4. Propriedades e estruturas de poli(propileno-co-olefinas) sindiotáticos obtidos com $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ [49]

Corrida No.	Comonômero	(mol %)	M_w ($\times 10^{-4}$)	$\frac{M_w}{M_n}$	T_m ($^{\circ}C$)	$T_m^{\circ b}$ ($^{\circ}C$)	X_c (%)	Comprimento axial (\AA)	
								eixo a	eixo b
(a)		0	26.6	2.1	147.1	166,7	38.1	14.42	11.18
(b)-(1)	Etileno	3.1	10.9	2.2	123.9	143,5	26.1	14.42	11.12
(b)-(2)		7.2	9.3	2.0	98.8	117,8	18.2	14.36	11.10
(b)-(3)		11.2	6.3	2.2	79.4		15.6	14.42	10.48
(c)-(1)	1-buteno	2.1			139.4	158,0			
(c)-(2)		6.6	24.4	1.9	124.7	144,4	29.8	14.60	11.08
(c)-(3)		11.5			112.4	132,0			
(c)-(4)		19.1	19.7	2.0	94.5		25.2	14.86	11.24
(c)-(5)		33.7			72.1				
(c)-(6)		67.8	11.1	2.2	50.0		17.1	16.34	11.30
(c)-(7)	100	7.6	2.2	45.1		24.5	16.90	11.56	
(d)-(1)	1-penteno	3.9			114.4	132,2			
(d)-(2)		5.1	24.7	2.0	108.4	122,7	21.4	14.52	11.14
(d)-(3)		15.1	21.0	2.0	65.0		10.9	14.64	11.22
(d)-(4)		21.1	19.1	1.8					
(d)-(5)		100	9.0	2.1	37.3				
(e)-(1)	1-hexeno	2.8			120.6	140,2			
(e)-(2)		5.6	25.7	2.0	101.2	117,2	17.3	14.56	11.14
(e)-(3)		12.7	23.5	2.3	81.5		10.1	14.62	11.10
(e)-(4)		21.7	16.6	1.8					
(f)-(1)	4-MPT-1 ^a	2.4			126.5	142,4			
(f)-(2)		4.2	23.3	1.9	113.4	131,5	21.9	14.56	11.14
(f)-(3)		7.4	19.3	2.0	82.7		13.1	14.54	11.18
(f)-(4)		17.5	15.4	1.8					
(f)-(5)		100	5.0	2.3					

^a Metil-1-penteno. ^b Temperaturas de fusão de equilíbrio determinadas pelo gráfico de Hoffman-Week.

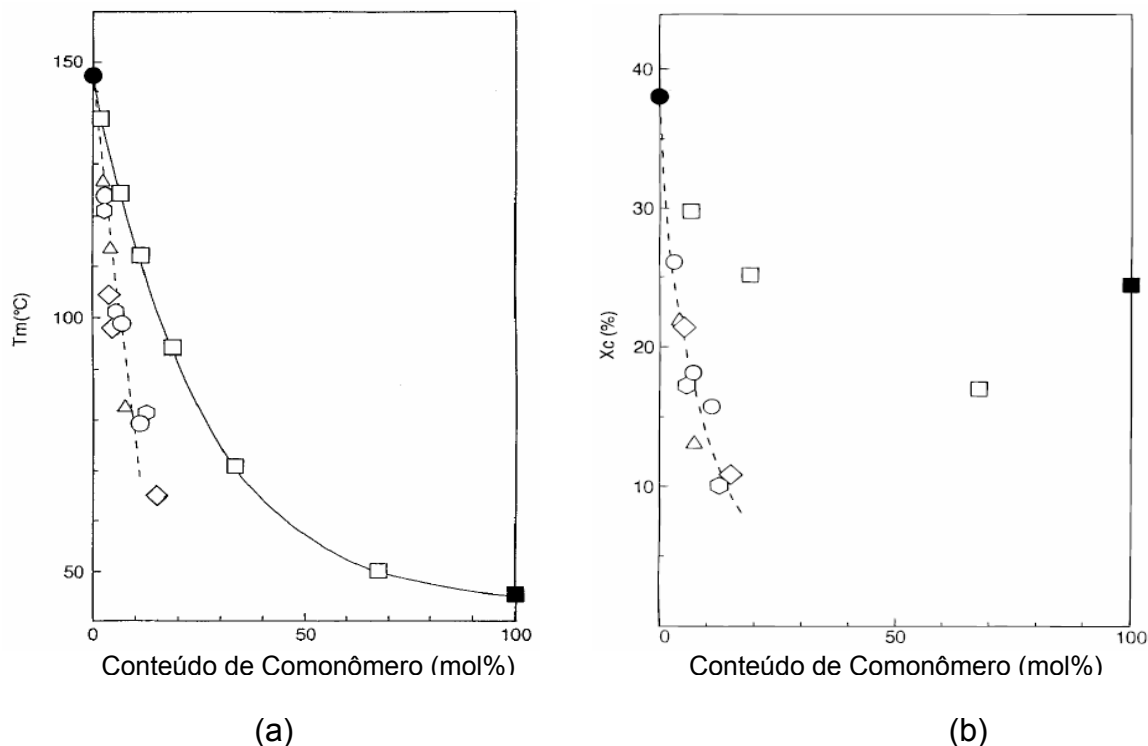


Figure 9. Relação entre a (a) T_m e (b) X_c o conteúdo de comonômero de poli(propileno-co-olefinas) sindiotático: (○) propileno-etileno; (□) propileno-1-buteno; (◇) propileno-1-penteno; (◉) propileno-1-hexeno; (△) propileno-4-metil-1-penteno; (●) s-PP; (■) poli(1-buteno) sindiotático [49]

A dependência da T_m com o conteúdo de comonômero foi analisada de acordo com a Teoria de Flory [49]. Quando uma unidade de propileno é um componente cristalizável e a outra unidade olefínica é um componente não cristalizável, a equação de Flory é representada como segue:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = - \left(\frac{R}{\Delta H_m} \right) \ln N_{pr} \quad (1)$$

Onde:

T_m^o : Temperatura de fusão de equilíbrio para um polipropileno completamente sindiotático,

T_m : Temperatura de fusão de equilíbrio dos copolímeros, e

N_{pr} : Fração molar das unidades de propileno num copolímero aleatório.

O ponto de fusão de equilíbrio exato de copolímeros baseados em propileno sindiotático não foi ainda obtido, devido à sua velocidade de cristalização baixa em condições isotérmicas (especialmente a temperaturas de cristalização maiores) e a mudança de fase durante o estado de fusão, que complicam sua determinação. A T_m obtida a uma velocidade de resfriamento constante foi aplicada em vez do ponto de fusão de equilíbrio e, deste modo, foram calculados os valores de ΔH_u . O ΔH_u para o poli(propileno-co-1-buteno) foi de 4,4 KJ/mol, sendo maior que para os outros copolímeros (2,9 KJ/mol).

A cristalinidade dos copolímeros foi obtida por padrões de difração de raios-x [49]. A relação entre a cristalinidade e o conteúdo de comonômero é mostrada na Figura 9-b. De forma similar ao comportamento da T_m , o poli(propileno-co-1-buteno) exibiu uma menor diminuição da cristalinidade que os outros copolímeros e manteve cristalinidade em toda a faixa de conteúdos de 1-buteno. No caso dos outros poli(propileno-co-olefinas), os copolímeros contendo mais de 20 mol% de comonômero não apresentaram cristalinidade.

Para entender a peculiaridade dos copolímeros de poli(propileno-co-1-buteno), sua estrutura cristalina foi estudada por difratometria de raios-x de alto ângulo (WAXD) [49]. Os comprimentos **a** e **b** da célula unitária foram calculados a partir das reflexões (200) e (010) e (020), respectivamente. Todos os copolímeros, a exceção do poli(propileno-co-1-buteno), não exibiram mudanças significativas no comprimento dos eixos **a** e **b**. Em contraste, como é mostrado na Figura 10, o eixo **a** da célula unitária do poli(propileno-co-1-buteno), se expandiu linearmente com o incremento do conteúdo de 1-buteno, enquanto que o eixo **b** mostrou somente uma pequena expansão. Quando as unidades de 1-buteno entram na célula unitária do polipropileno, estas são direcionadas ao longo do eixo **a**, como é mostrado na Figura 11-b. Como resultado, as unidades de 1-buteno levam à expansão do eixo **a**, enquanto que têm apenas um pequeno efeito no eixo **b**. Os autores propuseram células unitárias plausíveis e indicaram isomorfismo do poli(propileno-co-1-buteno) sindiotático (Figura 11).

A cristalização isotérmica destes copolímeros foi conduzida, e a velocidade de cristalização, comportamento da cristalização, e os padrões de difração de raios-X foram estudados. O tipo de comonômero no poli(propileno-co-olefinas) não afetou o comportamento da cristalização isotérmica [50].

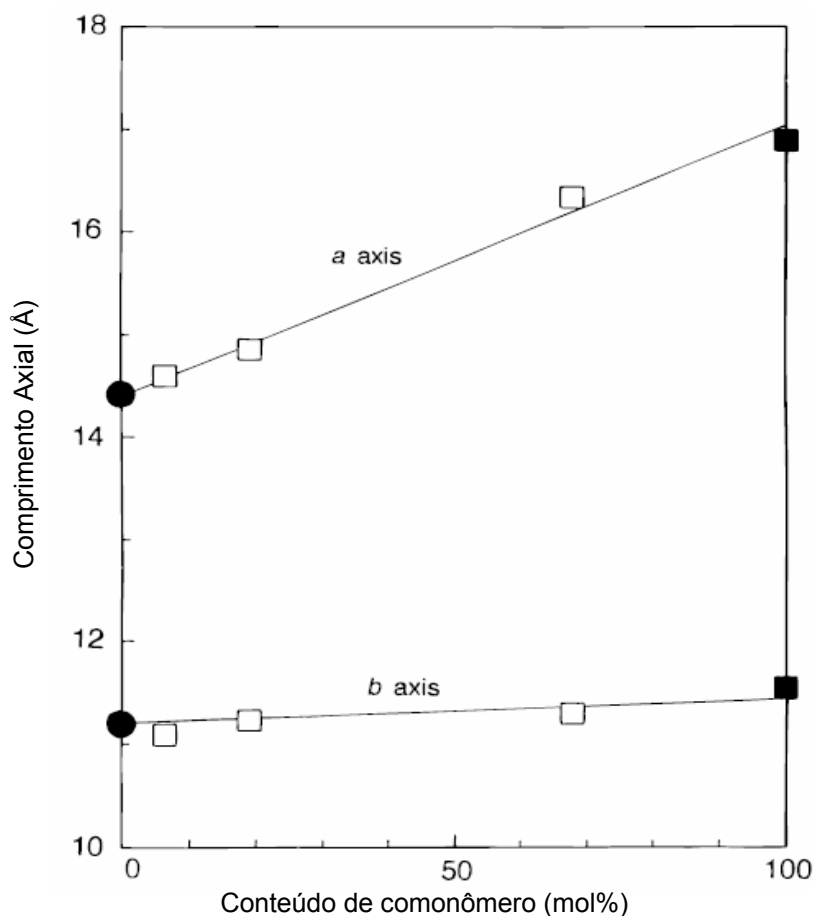


Figure 10. Comprimento axial da célula unitária do poli (propileno-co-1-butene) sindiotático: (□) propileno-1-buteno; (●) polipropileno sindiotático; (■) poli(1-buteno) sindiotático [49]

2.5.4. Copolímeros de propileno/cicloolefinas

No campo das poliolefinas, a descoberta dos catalisadores metallocênicos homogêneos tem levado a novas estruturas poliméricas e produtos com combinações de propriedades interessantes [51]. Os catalisadores metallocênicos podem polimerizar diferentes olefinas cíclicas sem abertura do anel. Estes homopolímeros são parcialmente cristalinos e exibem temperaturas de fusão muito altas, acima de 600 °C para o polinorborneno [51]. Neste caso, foi necessária a copolimerização com etileno para melhorar as propriedades de processabilidade destes polímeros.

Nos primeiros estudos foi encontrado que o comportamento na polimerização de olefinas cíclicas e etileno permitiu a síntese de copolímeros contendo acima de

80 mol% de unidades cíclicas. Para a copolimerização de etileno e norborneno com $(\text{Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO})^5$, r_1 esteve na faixa de 1.5 a -25°C até 3.2 a 50°C [51]. Os copolímeros de etileno/norborneno assim obtidos são materiais transparentes com altos valores de T_g , acima de 180°C , prometendo aplicações como materiais estruturais para discos compactos, aplicações médicas e óticas.

A utilização de uma olefina cíclica mais rígida, dimetano-octa-hidronaftaleno (DMON), em vez do norborneno, leva a uma temperatura de transição vítrea maior para a mesma composição do copolímero. Para a copolimerização do etileno/DMON com $(\text{Ph}_2\text{C}[\text{Ind}][\text{Cp}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO})^6$, os parâmetros de copolimerização são $r_1 = 6.4$ para etileno e $r_2 = 0.1$. O DMON poderia ser incorporado em até 85 mol% a 90°C com uma T_g de 215°C . Valores de T_g maiores, acima de 230°C , poderiam ser atingidas com o uso de um derivado fenílico do DMON [52].

A partir da analogia da copolimerização com etileno, era esperado que a incorporação de unidades de norborneno mais rígidas na cadeia do polipropileno isotático tivesse uma influência maior nas propriedades desse polímero e, como resultado, copolímeros com boa transparência, estabilidade térmica e resistência química poderiam ser obtidos. Seriam esperados, então, copolímeros com altos valores de T_g s se um alto conteúdo de norborneno pudesse ser atingido.

Assim, Henschke e colaboradores [51] estudaram a copolimerização de propileno/norborneno com um catalisador metalocênico iso-específico homogêneo derivado da reação de $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2^7$ com MAO. Contudo, observou-se forte diminuição da atividade catalítica global com o incremento do conteúdo de norborneno na alimentação. Embora exista uma diminuição na atividade do catalisador, foi encontrado que este comonômero é muito reativo na copolimerização de propileno/norborneno. Surpreendentemente, a incorporação do norborneno é favorecida em relação à incorporação de propileno. Os parâmetros de reatividade foram calculados com o método de Kelen-Tüdös, obtendo-se $r_1 = 0,82$ para o propileno e $r_2 = 1,1$ para o norborneno. O produto das razões de reatividade $r_1 * r_2$ indica que as unidades monoméricas são aleatoriamente distribuídas. Assim, foram obtidos copolímeros com teores de norborneno entre 11 e 98 mol% devido à alta reatividade do norborneno.

⁵ Dicloreto de 1,2-etileno bis(4,5,6,7-tetra-hidro- η^5 -1-indenil) zircônio.

⁶ Dicloreto de difenil metileno (ciclopentadienil) (1-indenil) zircônio.

⁷ Dicloreto de dimetilsilileno-bis(η^5 -1-indenil) zircônio.

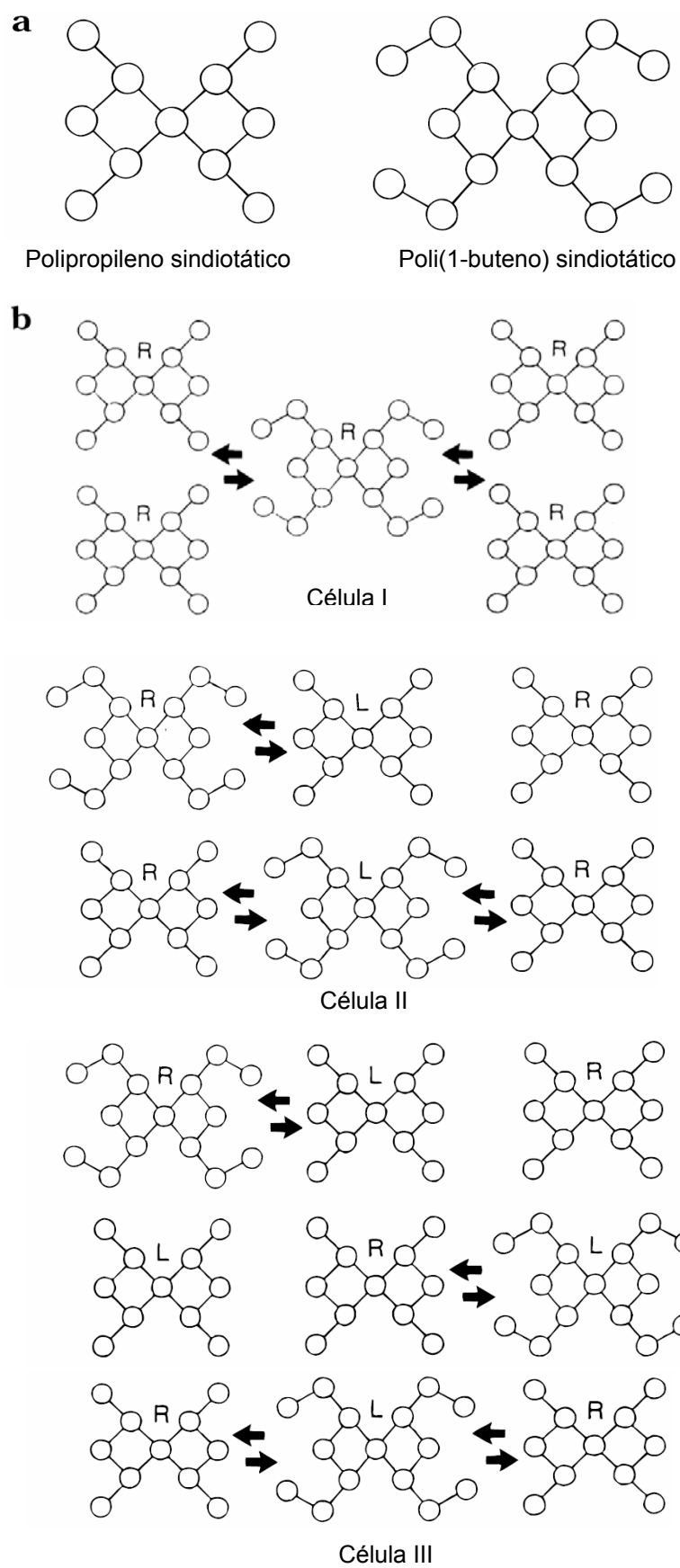


Figura 11. Célula unitária plausível do poli(propileno-co-1-buteno) sindiotático [49]

Também, foi pesquisado o comportamento térmico destes copolímeros [51], com diferentes composições, por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Uma velocidade de aquecimento de 40 K/min foi utilizada para que todos os valores da T_g dos copolímeros pudessem ser observadas. Os resultados das análises de DSC encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Temperaturas de transição vítrea de copolímeros de poli(propileno-co-norborneno) [51]

Corrida N°	Fração molar de norborneno na alimentação de monômero em %	Fração molar de norborneno no copolímero em %	T_g (°C)
1	0	0	-13,2
2	10	10,9	22,4
3	25	33,4	83,7
4	40	40,4	101,2
5	50	55,7	140,5
6	60	62,6	159,6
7	70	73,5	173,7
8	80	80,8	203,5
9	90	91	227,6
10	96	96	242,7
11	98	98	255,4
12	100	100	n.d. ^a

^a Não detectado.

A Figura 12 mostra como a T_g varia linearmente com o incremento do conteúdo do comonômero cíclico. Este gráfico é outra indicação da copolimerização estatística do propileno com o norborneno. Altos valores de T_g , próximos a 255°C, foram observados para os copolímeros com altos conteúdos de norborneno, embora os pesos moleculares destes produtos estejam próximos de 10.000.

Uma característica comum dos copolímeros de propileno ou etileno com norborneno é a mudança dos valores de T_g com o incremento do conteúdo de norborneno numa relação linear. Os valores estão numa linha reta conectando as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros. A maior T_g do polipropileno comparada com a do polietileno é a razão pela qual os copolímeros de poli(propileno-co-norborneno) apresentam maiores valores de T_g . Os copolímeros de poli(etileno-co-norborneno) possuem maiores pesos moleculares e, conseqüentemente, têm maiores valores de T_g a partir dos conteúdos de 50 até 80 mol% de norborneno.

Assim, este estudo demonstra que copolímeros de propileno com norborneno

com uma T_g desejada entre -13°C e 255°C podem ser obtidos com um catalisador metallocênico isoespecífico, controlando a composição do monômero na alimentação. Devido à alta reatividade do monômero cíclico na copolimerização, produtos com altos conteúdos de cicloolefinas são atingíveis. Em contraste aos copolímeros de etileno com altos conteúdos de cicloolefinas e altos valores de T_g , estes copolímeros são mais fáceis de preparar [51].

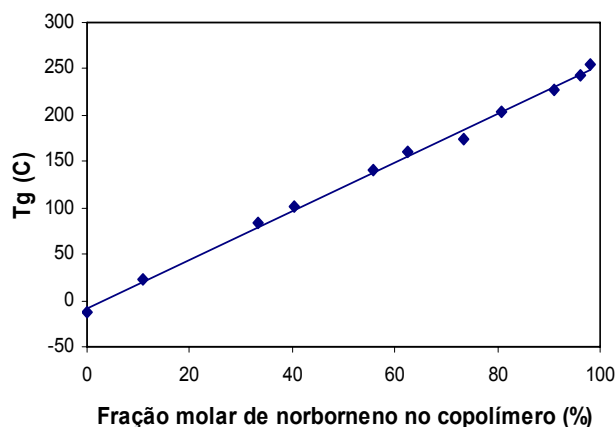


Figura 12. Influência da incorporação do comonômero na T_g dos copolímeros de poli(propileno-co-norborneno) [51]

Copolímeros de propileno com derivados de norborneno como DMON, assim como copolímeros de poli(propileno-co-norborneno) com maiores pesos moleculares, prometem produtos com altos valores de T_g [51, 52].

Kaminsky e colaboradores [7] e Köller e colaboradores [53] investigaram a polimerização de propileno/ciclopenteno com catalisadores de zirconoceno isoespecíficos. O ciclopenteno pode ser incorporado nas seqüências de propileno, embora a razão de reatividade do monômero ciclopenteno seja muito menor que a do propileno. O conteúdo máximo de ciclopenteno no copolímero (30,5 mol%) foi obtido a 98 mol% de ciclopenteno na alimentação. Um incremento do conteúdo de comonômero (acima de 12 mol%) causa uma diminuição da T_m do copolímero.

2.5.5. Copolímeros de propileno/dienos não-conjugados

Uma característica chave dos polímeros catalisados com metallocenos é a estreita distribuição de massa molar, o que está associado com uma janela estreita de processamento, i.e., dificuldade na redução da viscosidade no cisalhamento

(*shear thinning*). A diminuição da viscosidade no fundido do PP poderia abrir novas possibilidades de processamento como moldagem por sopro, espumas, termoformagem, fiação de fibras e extrusão.

O método mais fácil para se obter PP com propriedades desejadas ou HDPE com boa processabilidade é por meio de misturas poliméricas, porém, no caso do PP, tipicamente todas as boas propriedades são perdidas durante a mistura, especialmente a transparência do filme, sua resistência mecânica e a resistência ao calor [54].

A possibilidade de modificar o PP se dá unicamente através de pós-tratamento [55] ou pela combinação com outros métodos [56, 57]. Utilizando radiação ionizante [55] na presença de oxigênio, ocorre cisão da cadeia e degradação do polímero, porém esse tratamento pode melhorar a processabilidade do polímero. Uma parte das cadeias com massas molares superiores formadas pela irradiação poderiam induzir ao incremento dos entrelaçamentos (*entanglements*) nas cadeias de polipropileno, o que levaria a uma maior resistência do fundido [57]. Durante este processo de degradação, não só a uniformidade é perdida, como também as boas propriedades do polipropileno são afetadas. Outra desvantagem da modificação pós-tratamento é que a oxidação é de difícil controle. Este tratamento é feito em muitas fases e, em consequência, é uma técnica dispendiosa e que consome longos tempos. O uso de compostos químicos fortes como mercaptanas e dienos pode deixar resíduos no polímero, se são usados em excesso, e causar efeitos indesejáveis nas propriedades de odor do material [56].

A processabilidade do PP poderia então ser melhorada pela adição de ramificações de cadeia longa (LCBs) no polímero, e a resistência do fundido melhoraria pelo entrecruzamento destas ramificações. Assim, dienos têm sido usados na copolimerização com propileno para introduzir LCBs ou insaturações terminais no copolímero [54]. Embora a copolimerização de dienos na presença de olefinas tenha sido estudada com catalisadores heterogêneos [58], poucos trabalhos foram reportados na copolimerização de olefinas com dienos não-conjugados iniciada com catalisadores homogêneos.

Estudos recentes tentaram melhorar a reologia do polipropileno pela introdução de LCBs via copolimerização direta com dienos não-conjugados [59-61]. O propileno foi polimerizado com 7-metil-1,6-octadieno (MOD) e 1,9-decadieno (DD)

usando $[(\text{Me}_2\text{-Si}(2\text{-Me-4-Ph-1-Ind})_2\text{ZrCl}_2)]^8$ suportado na superfície da sílica modificada com MAO. As condições de reação e os resultados da polimerização são apresentados na Tabela 6 [59].

Tabela 6. Resultados da copolimerização de propileno com dienos e α -olefinas [59]

Corrida N°	[Zr] ^f (μmol)	[C] ^g (mol/dm^3)	t ^h (min)	A.C. ⁱ ($\text{kg}/\text{mol}\cdot\text{h}$)	T _m (°C)	ΔH_m (kJ/mol)	M _w (kg/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$	[<i>mmmm</i>] (%)	[C _{inc}] ^j (mol%)
PP1	4,0 ^a	0	30	12000	155,1	107	128	2,1	95,5	0,00
PP2	1,7	0	30	15000	156,4	112	122	2,4	94,6	0,00
PP3	1,0	0	15	53000	155,4	105	180	2,4	n.d.	0,00
PP4	1,1	0	15	88000	154,5	110	120	2,5	n.d.	0,00
PP5	2,5 ^a	0	30	0 ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b
PP/MOD6	6,0	0,014	45	1200	141,8	94	76	2,0	96,6	0,20
PP/MOD7	6,4	0,011	20	5800	151,3	91	68	2,1	96,6	0,10
PP/MOD9	4,0	0,014	20	18000	154,5	102	83	2,3	93,2	0 ^c
PP/DD1	4,6	0,014	10	14000	139,0	76	544	9,1	93,3	0,64
PP/DD2	1,2	0,028	15	57000	151,2	100	368	4,8	94,7	0,40
PP/DD3	0,8	0,028	20	54000	150,7	90	977	12,0	94,5	0,15 ^d
PP/DD4	0,5	0,032	30	22000	137,1	76	991	6,8	n.d.	n.d.
PP/DD5	3,6	0,014	27	10000	142,7	85	n.d. ^e	n.d.	n.d.	n.d.

Volume do reator 0.5 dm³, 300 cm³ *n*-heptano, sobrepressão de propileno de 5.0 bar, temperatura de polimerização de 80°C, razão Al/Zr de 2000 mol/mol.

^a Razão Al/Zr foi de 1000 mol/mol

^b TIBA foi utilizado como cocatalisador, porem não conseguiu ativar o catalisador

^c Comonômero não detectado por ¹³C NMR

^d Só os carbonos ligados à cadeia principal foram detectados por ¹³C NMR

^e Parcialmente insolúvel em TCB

^f Concentração de Zr

^g Concentração de comonômero adicionado na polimerização

^h Tempo de Polimerização

ⁱ Atividade Catalítica

^j Concentração de comonômero incorporado

Walter e colaboradores [62] eliminaram a queda da atividade nas copolimerizações de propileno com MOD pela adição de pequenas quantidades de etileno durante a fase inicial da polimerização.

No caso do MOD, o grupo metila próximo à segunda dupla ligação cria efeitos estéricos e diminui a reatividade, diminuindo assim a reticulação e ciclização [60, 63], o que é típico para dienos lineares de cadeia curta [61]. Além disso, altas temperaturas de polimerização diminuem a reticulação dos dienos, assim como temperaturas de polimerização menores favorecem a reticulação. Infelizmente, os efeitos estéricos mencionados evitam a formação de LCBs [61].

No caso do 1,9-decadieno (DD), o efeito da incorporação do comonômero sobre a massa molar e sobre a distribuição de massa molar pode ser observado na

⁸ Dicloreto de dimetil-silileno-bis(2-metil-4-fenil-1-indenil) zircônio

Figura 13 [59].

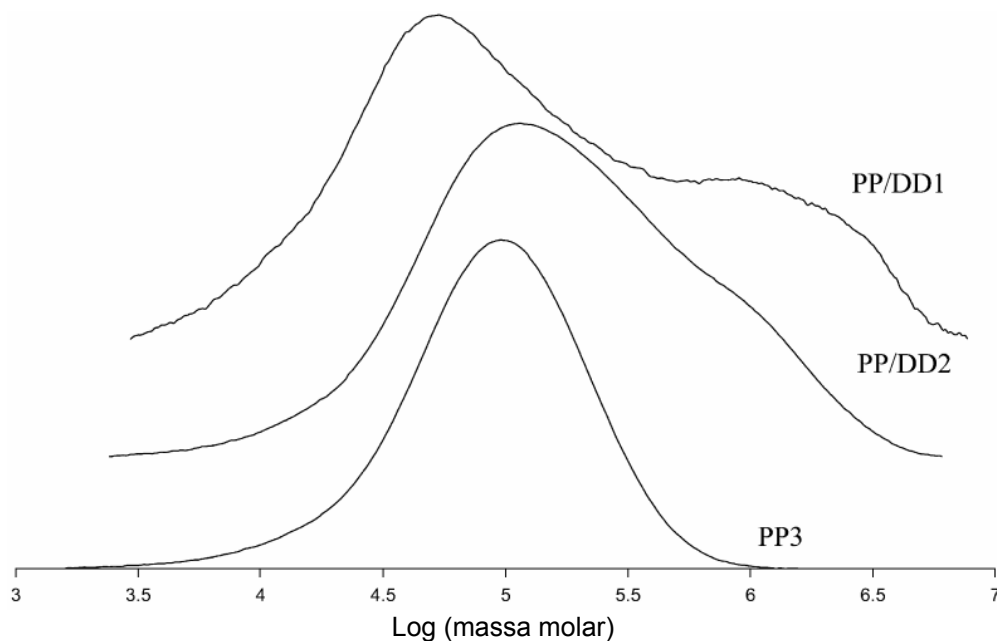


Figura 13. Efeito do incremento da reticulação nas curvas de GPC [59]

Ambas aumentaram quando o tempo de polimerização foi maior que 20 min. Isto pode indicar um incremento do nível de reticulação, já que as duplas ligações reagem mais quando os tempos de reação são longos. A análise quantitativa por ^{13}C NMR está de acordo com a suposição de que a adição 1,2 linear foi dominante sobre a ciclização intramolecular. Copolímeros com boas características foram obtidos em tempos curtos de polimerização, 10-15min. Um incremento no tempo de polimerização deu como resultado massas molares ultra-altas, distribuição de massa molar larga, insolubilidade parcial, formação de géis e desaparecimento dos carbonos das cadeias laterais do espectro de ^{13}C NMR. Isto implica reação das duas duplas ligações do 1,9-decadieno e a reticulação do polímero, se são utilizados tempos de reação muito longos. A adição linear do DD foi predominante sobre a ciclização, como seria esperado. De acordo com a literatura, o DD cicliza raramente devido ao maior tamanho da cadeia entre seus dois grupamentos vinílicos. A ciclização é favorecida a temperaturas de polimerização menores [64] e é também sensível ao catalisador [64, 65].

Em contradição a estudos anteriores com etileno e dienos longos [66, 67], a reticulação não foi evitada em polimerizações longas com temperaturas de

polimerização altas. A reação de reticulação não pode competir com a inserção do etileno mais reativo, da mesma forma que com o propileno.

A formação de ramificações de cadeia longa (LCBs) via reação com DD é mostrada na Figura 14 [59]. Uma cadeia de PP em crescimento reage com DD e continua crescendo. A dupla ligação livre da ramificação do DD reage com outra cadeia de PP em crescimento, e ambas as cadeias continuam crescendo, sendo que o DD age como uma ponte entre as duas cadeias de PP e então é criada uma molécula em forma de H com duas ramificações longas. O DD tem que se unir a duas cadeias de PP o bastante longas, de modo a produzir LCBs. Com cadeias de PP menores ou se só uma das duplas ligações do DD reage, não são formadas ramificações de cadeia longa num sentido reológico.

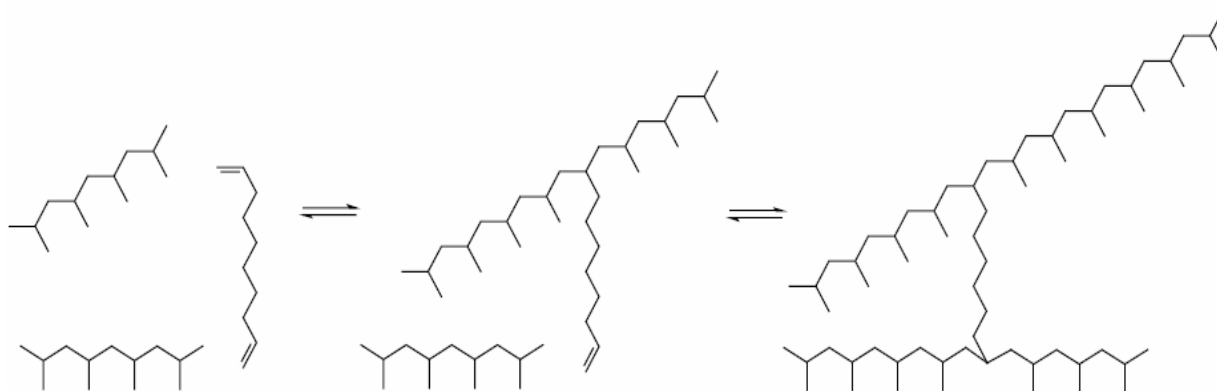


Figura 14. Formação de LCBs na copolimerização de propileno com 1,9-decadieno [59]

Em conclusão, os copolímeros de propileno/MOD e propileno/DD com conteúdos de comonômero menores a 1 mol% foram polimerizados com êxito. Nos copolímeros de propileno/MOD não foi encontrada nenhuma indicação de LCBs ou reticulação e, além disso, as massas molares obtidas foram baixas. As ramificações dos comonômeros foram estudadas a partir dos espectros de ^{13}C NMR. O uso de DD como comonômero resultou em massas molares muito altas e distribuições de massa molar largas ainda com baixas concentrações. A polidispersão dos copolímeros de PP/DD esteve na faixa de 5-12. A polidispersão típica do PP produzido por metalocenos é de 2.0-2.5. Tempos de polimerização de 20 min ou maiores parecem incrementar o efeito sobre a massa molar. Isto implica em reação das duas duplas ligações do DD e na reticulação do polímero durante tempos de

reação maiores. Os copolímeros de propileno/DD afetaram fortemente o índice de elasticidade do material. A viscosidade elevada a cisalhamento zero aumentou o *shear thinning* com uma mudança no comportamento reológico e especialmente incrementou as energias de ativação de fluxo de Arrhenius de 68 a 100 KJ/mol, confirmando a formação de LCBs. Assim, as ramificações de cadeia longa melhoram a processabilidade do *i*-PP produzido por catalisadores metalocênicos, o que o faz útil para novas aplicações.

Shiono e colaboradores [61] investigaram a copolimerização de propileno/1,5-hexadieno e 1,7-octadieno com catalisadores iso-específicos ($\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) e sindio-específicos ($\text{Ph}_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$). Na copolimerização com 1,5-hexadieno, o comonômero é inserido através da inserção de ciclização, e a seletividade da ciclização foi maior que 90%. Foi estudado o mecanismo de inserção por ciclização pela estrutura das unidades de hexadieno isoladas nos copolímeros. O 1,7-octadieno foi também copolimerizado por ciclização, enquanto que a seletividade da ciclização é menor que na copolimerização com 1,5-hexadieno. Maior seletividade de ciclização foi observada com catalisadores iso que com sindio-específicos. Um incremento da concentração de octadieno na alimentação diminuiu a seletividade da ciclização. Frações reticuladas não foram observadas em ambas as copolimerizações.

2.6. COMPATIBILIZANTES PARA MISTURAS COM OUTROS MATERIAIS

Apesar do grande sucesso das poliolefinas, existem muitas propriedades inerentes que evitam ainda ampliar seu uso em áreas até agora ocupadas por outros polímeros, que são muito mais caros e menos amigáveis com o meio ambiente. A maior barreira do PP é a pobre adesão e a incompatibilidade entre poliolefinas e outros materiais, tais como pigmentos, fibra de vidro, argila, metais, negro de fumo, cargas e a maioria de outros polímeros. Devido à falta de funcionalidade química (grupos polares) e morfologia semicristalina do PP, exibe baixa energia superficial. A compatibilização em misturas físicas pode ser atingida seguindo dois métodos. (1) As misturas podem ser compatibilizadas por reação química, pelo acoplamento de grupamentos reativos em cada um dos polímeros imiscíveis; ou (2) através da adição de copolímeros em bloco ou enxertados como compatibilizantes [59].

Os copolímeros enxertados com uma cadeia principal de PP e cadeias laterais

quimicamente diferentes são produtos interessantes e desejáveis na indústria. O principal interesse nestes copolímeros enxertados é devido a suas propriedades como modificadores interfaciais. Assim, em misturas de PP, eles podem melhorar a adesão e compatibilidade com outros polímeros [59].

2.6.1. Enfoque geral da funcionalização

Teoricamente, existem três formas possíveis para funcionalizar poliolefinas. Elas incluem (a) copolimerização direta da α -olefina com monômeros funcionais, (b) modificação química do polímero pré-formado, e (c) copolimerização reativa pela incorporação de comonômeros reativos, que podem ser interconvertidos a grupos funcionais [72].

As primeiras duas formas são as mais óbvias e naturalmente têm captado maior atenção. No passado, foram referidas como processos de polimerização direta e pós-polimerização, respectivamente. O processo direto seria ideal (reação de um só estágio) se a reação de copolimerização com monômeros funcionais fosse tão efetiva e simples como as reações de homopolimerização correspondentes. Infelizmente, algumas dificuldades químicas fundamentais, chamadas de envenenamento do catalisador e outras reações laterais, têm impedido seriamente a consideração do processo direto para aplicação comercial. Os componentes ácidos de Lewis (Ti, Zr, Hf, V e Al) do catalisador tenderão a complexar com os pares de elétrons isolados do N, O, ou X (haletos) dos monômeros funcionais, em vez de reagir com os elétrons π das duplas ligações C=C. O resultado final é a desativação dos sítios de polimerização pela formação de complexos estáveis entre catalisadores e grupos funcionais dos monômeros, e assim, a inibição da polimerização.

Até agora, muitas pesquisas relativas aos processos diretos foram enfocadas, especialmente na prevenção do envenenamento do catalisador pela (i) proteção do grupo funcional sensível ao envenenamento, ou (ii) pelo emprego de catalisadores que sejam menos oxofílicos e mais estáveis aos heteroátomos [69, 70]. Em geral, ambos os métodos têm suas próprias preocupações e limitações. Alguns grupos funcionais protegidos via complexação ácido-base, reduzem a solubilidade da cadeia polimérica propagante o que, em outras palavras, reduz a eficiência do catalisador. Por outro lado, nos casos de proteção estérica, é muito importante

escolher o grupamento de proteção volumoso que não só possa prevenir o envenenamento do catalisador, porém também possa ser efetivamente desprotegido. No entanto, as reações de proteção e desproteção são caras e têm algumas conseqüências ambientais devido aos subprodutos obtidos, proibindo assim a comercialização em grande escala.

Nos últimos anos, foram reportados alguns resultados importantes que fazem uso de catalisadores dos primeiros metais de transição da tabela periódica, tais como complexos de Fe, Ni, Co e Pd, em copolimerização de α -olefinas e monômeros de acrilato. A combinação de um catalisador menos oxofílico e um grupamento funcional eletronicamente protegido, incrementa significativamente a atividade do catalisador, indicando que pares de elétrons isolados no heteroátomo (tais como O e N) ainda competem com a inserção das olefinas durante a polimerização com metais de transição [71]. O polímero produzido usualmente contém uma estrutura molecular ramificada com (ou sem) ponto de fusão e cristalinidade relativamente baixa. Não existem exemplos de polimerização estereoespecífica de α -olefinas pelo uso destes catalisadores de metais de transição.

Na atualidade, a maioria dos processos de funcionalização comercial estão baseados nos processos de pós-polimerização [72]. A modificação química dos homopolímeros de poliolefinas pré-fabricados tem sido realizada geralmente, *in situ*, durante o processo de fabricação, para assim reduzir os custos de produção, além de diminuir (em muitos casos) a preocupação concernente à redução de processabilidade das poliolefinas após a reação de funcionalização. Contudo, a combinação desta natureza inerte das poliolefinas, requerendo condições de reação altamente energéticas e tempos de reação muito curtos durante o processamento, causa muitas dificuldades no controle da composição e estrutura polimérica. Desta forma, não existe um sítio de reação nos polímeros PE, PP e EP, e a única forma de ativar o polímero é pela ruptura de algumas ligações estáveis C-H e, assim, formar radicais livres ao longo da cadeia polimérica. Os radicais resultantes no polímero, logo serão submetidos a reações com alguns reagentes químicos, tais como anidrido maléico. Entretanto, esta reação de funcionalização é usualmente acompanhada de muitas reações laterais indesejáveis (reticulação e degradação) e formação de subprodutos. Em geral, os processos comerciais na atualidade estão longe dos ideais [72].

A terceira forma de funcionalização é relativamente nova [73]. A idéia básica é superar as dificuldades químicas encontradas nos processos anteriores (direto e pós-polimerização) pelo desenho de um copolímero reativo “intermediário” que pode ser efetivamente sintetizado e subsequente interconvertido a um polímero funcionalizado. Esta última forma tem se beneficiado grandemente pela tecnologia dos metallocenos, especialmente devido à sua melhor capacidade de copolimerização e menor transferência de cadeia. Três comonômeros reativos incluindo monômeros de borano, *p*-metilestireno e divinilbenzeno têm sido eficientemente incorporados nas poliolefinas através de cadeias laterais ou nos terminais da cadeia, com distribuição de massa molar e composição estreitas. Assim, estes grupos reativos incorporados no polímero abrem inúmeras possibilidades na produção de novos produtos poliolefinicos, incluindo copolímeros enxertados e em bloco, que seriam difíceis de preparar por outros métodos.

2.6.2. Copolímeros de propileno/dienos não-conjugados – Funcionalização

A mistura de PP com outros polímeros tem sido considerada uma excelente forma de criar novos materiais com propriedades melhoradas. Para melhorar a compatibilidade entre o PP e outros componentes poliméricos, o PP foi enxertado com ácido maléico (MAH) [60, 61]. O estudo da mistura de PP enxertado com MAH e nylon-6 tem mostrado que a presença das unidades de MAH na cadeia do PP, melhora a compatibilidade entre PP e nylon-6. Isto é devido à reação química do grupamento terminal amino do nylon-6 e do grupo anidrido na cadeia do PP. O incremento da concentração de PP enxertado com MAH na mistura melhora progressivamente o grau de dispersão e a compatibilidade do PP/nylon-6. A partir dos resultados acima mencionados foi considerado que a graftização do MAH no PP poderia ser promovida se um grupo funcional como a ligação C=C estivesse presente no PP. Assim, as copolimerizações de propileno e etileno com dienos não-conjugados foram conduzidas com catalisadores metallocênicos [60, 61].

Lee e colaboradores [60] copolimerizaram propileno e etileno com dienos com catalisadores homogêneos $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e heterogêneos tipo Solvay- TiCl_3 , os quais são catalisadores iso-específicos para a polimerização de propileno. O comportamento dos catalisadores na polimerização e a estrutura dos copolímeros obtidos foram analisados por espectrometria de ^{13}C NMR. Os copolímeros de

propileno/dieno foram então enxertados com MAH para modificação, com a finalidade de melhorar a compatibilidade do PP nas misturas poliméricas, mediante a modificação com MAH.

Os resultados experimentais obtidos com sistemas catalíticos homogêneos de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ com MAO modificado são mostrados na Tabela 7. Para a copolimerização de propileno e etileno com dienos, a atividade catalítica diminui drasticamente com a adição de dienos [60].

Dienos lineares não-conjugados como o 1,7-octadieno foram melhor copolimerizados que os dienos ramificados não-conjugados como o 2-metil-1,4-pentadieno e 7-metil-1,6-octadieno [60]. O conteúdo de dieno no copolímero propileno/dieno foi ligeiramente maior do que os copolímeros etileno/dieno, devido ao propileno possuir menor atividade do que o etileno para o sistema catalítico $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. O polipropileno obtido apresentou baixa T_m devido à inversão química. Quando uma pequena quantidade de dieno foi incorporada, a T_m e a T_c dos copolímeros obtidos diminuiu. Para copolímeros de etileno e propileno com 1,7-octadieno, um dieno de cadeia linear longa, a T_m não foi ser observada [60].

Tabela 7. Copolimerização de olefinas com dienos com catalisadores $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MMAO}^a$ e $\text{Solvay TiCl}_3\text{-DEAC}^b$ [60]

Olefina	Dieno	Catalisador: $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MMAO}$				Catalisador: $\text{Solvay TiCl}_3\text{-DEAC}$			
		A.C. ^c	[C] (mol%) ^e	T_m (°C)	T_c (°C)	A.C. ^d	[C] (mol%) ^e	T_m (°C)	T_c (°C)
Etileno	Nenhum	32,8	--	130	117	6	--	126	108
	Isopreno	5,2	0,9	119	104				
	2-Metil-1,4-pentadieno	5,9	1	124	110				
	2-Metil-1,5-hexadieno					1,8	--	121	105
	7-Metil-1,6-octadieno	18,6	1,1	118	107	1,5	1,2	121	105
	1,7-octadieno	23,8	1,6	n.d.	n.d.	2,3	1,5	120	103
	1,9-Decadieno					3,1	2,2	119	102
Propileno	Nenhum	12,4	--	131	97	3,6	--	162	111
	Isopreno	5,8	--	119	83				
	2-Metil-1,4-pentadieno	3,4	1,2	126	83				
	2-Metil-1,5-hexadieno					2	1,5	144	97
	7-Metil-1,6-octadieno	0,5	1,4	116	85	2	3	143	92
	1,7-octadieno	0,6	2,1	n.d.	n.d.	2,2	4,2	143	92
	1,9-Decadieno					1,9	5,2	147	103

^a Condições de polimerização: $[\text{Zr}] = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 10\ 000$, $[\text{olefina}]/[\text{diene}] = 2/1$

^b Condições de polimerização: $[\text{Ti}] = 1.4 \times 10^{-4}$ mol/L, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 30$, $[\text{olefina}]/[\text{diene}] = 2/1$

^c Atividade Catalítica: kg-polímero/g Zr hr am.

^d Atividade Catalítica: kg-polímero/g Ti hr am.

^e Conteúdo de Dieno, medido por ^{13}C NMR.

O propileno também foi copolimerizado com dienos com o sistema catalítico heterogêneo de Solvay TiCl_3 -DEAC, em comparação com o catalisador metalocênico homogêneo de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ com MAO modificado. Os valores da atividade catalítica, conteúdo de dieno, e T_m obtidos são mostrados na Tabela 7. Com a adição de dienos, a atividade do catalisador heterogêneo também diminuiu, porém a diminuição da atividade foi menor que para os catalisadores homogêneos. O conteúdo de dieno dos copolímeros obtidos com catalisadores heterogêneos foi muito maior que aqueles obtidos com os catalisadores homogêneos. Em outras palavras, o catalisador Solvay- TiCl_3 foi mais eficiente do que o catalisador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ para a preparação de copolioléfinas contendo um alto conteúdo de dienos. Em relação ao conteúdo de dieno, os copolímeros com dienos não-conjugados lineares de 1,7-octadieno e 1,9-decadieno tiveram maior teor de dieno incorporado que os copolímeros com dienos tais como o 2-metil-1,5-hexadieno e 7-metil-1,6-octadieno [60].

Com o catalisador heterogêneo Solvay- TiCl_3 -DEAC na presença de dienos, a T_m e T_c dos polímeros também diminuíram. Em adição, os copolímeros de etileno e propileno não só com 1,7-octadieno, porém também com 1,9-decadieno, apresentaram claramente T_m e T_c ainda com altos conteúdos de dienos de cadeia longa, o que pode ser devido a seqüências de comonômeros em blocos para o caso dos catalisadores heterogêneos [60].

Para a modificação química, os copolímeros de propileno/dieno foram enxertados com anidrido maléico (MAH) e as composições químicas dos produtos são mostradas na Tabela 8. Com a incorporação de dieno, a quantidade de MAH enxertado foi incrementada em grande extensão e foi quase dependente do conteúdo de dieno [60].

Tabela 8. Composição de polímeros enxertados com MAH [60]

Polímero	Conteúdo de dieno (mol%)	Conteúdo de MAH (% em peso)
Polipropileno isotático	--	0,6
Copolímero de propileno/7-metil-1,6-octadieno	3,0	2,2
Copolímero de propileno/1,7-octadieno	4,2	4,6
Copolímero de propileno/1,9-Decadieno	5,2	4,8

Condição da reação: xileno: 30ml.

Copolímero: 1g. MAH: 0.3g. DCP: 0.05g, 140°C, 2hr.

3. OBJETIVOS E METODOLOGIA

3.1. OBJETIVO

O objetivo desta Dissertação foi estudar a homo e copolimerização de propileno com três dienos: 1,5-ciclooctadieno, isopreno e 1,7-octadieno, usando catalisadores metalocênicos iso e sindiosseletivos: $\text{rac-SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Ph}_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$, respectivamente. Os perfis de velocidade de polimerização, atividade catalítica, as propriedades térmicas e microestruturais foram avaliados em função da temperatura de polimerização e do teor de comonômero.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Todas as homo e copolimerizações foram realizadas em solução usando sistemas catalíticos metalocênicos/metilaluminoxano.

3.2.2. Foram sintetizados homopolímeros de propileno usando dois catalisadores, iso e sindiosseletivos ($\text{rac-SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Ph}_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$), e três temperaturas reacionais (20, 40 e 60° C) sob pressão constante de propileno (2 bar).

3.2.3. Foram sintetizados homopolímeros de 1,5-ciclooctadieno, isopreno, e 1,7-octadieno usando os mesmos catalisadores e temperaturas reacionais. Estas homopolimerizações foram realizadas sob pressão constante de 0,5 bar de nitrogênio.

3.2.4. Copolímeros de propileno com monômeros tais como: 1,5-ciclooctadieno, isopreno e 1,7-octadieno foram sintetizados usando os catalisadores iso e sindiosseletivos acima mencionados, três temperaturas (20, 40 e 60° C), pressão constante de propileno de 2 bar e concentrações diferentes de comonômero.

3.2.5. Foi avaliado o efeito do catalisador e da temperatura de polimerização na velocidade de polimerização, atividade catalítica, propriedades térmicas, peso molecular e grau de estereorregularidade dos homopolímeros.

- 3.2.6. Os copolímeros obtidos foram caracterizados de forma a avaliar o efeito do tipo e concentração de comonômero na velocidade de polimerização, atividade catalítica, propriedades térmicas e grau de estereorregularidade.
- 3.2.7. Os polímeros apresentando cristalinidade foram caracterizados por difratometria de raios-X para avaliar as suas características cristalográficas.
- 3.2.8. Os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , de forma a avaliar o efeito do tipo e concentração de comonômero, temperatura de polimerização e estrutura do catalisador na sua microestrutura e propriedades.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais solventes e produtos químicos usados no desenvolvimento desta Dissertação foram:

- **1,5-ciclooctadieno**

Procedência: Degussa GMBH, Alemanha; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.

- **1,7-octadieno**

Procedência: Degussa GMBH, Alemanha; foi pasado por uma coluna contendo MgSO_4 /sílica/ MgSO_4 sob nitrogênio e seco em peneira molecular de 4Å.

- **Ácido clorídrico**

Procedência: Vetec Química Fina Ltda.; grau de pureza: P.A. (37% p/p); usado como recebido.

- **Benzofenona**

Procedência: Merck Schuchardt; grau de pureza: para análise; usado como recebido.

- **Dicloreto de difenil-metileno(ciclopentadienil, 9-fluorenil) zircônio ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$) (Figura 15-a)**

Procedência: Boulder Scientific Company.

Grau de pureza: P.A.; usado como recebido.

- **Dicloreto de dimetil-silano-bis(2-metil-indenil) zircônio ($\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$) (Figura 15-b)**

Procedência: Boulder Scientific Company.

Grau de pureza: P.A.; usado como recebido.

- **Isopreno**

Procedência: doado pela Petroflex;

Grau de pureza: comercial;

usado após destilação sob nitrogênio.

- **Metanol**

Grau de pureza: comercial; usado após purificação por destilação.

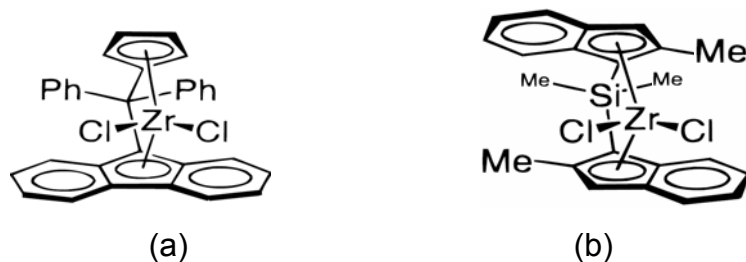


Figura 15. Estrutura dos catalisadores usados

- **Metilaluminoxano (MAO)**

Procedência: Crompton GmbH, Alemanha; solução a 10% p/p de MAO em tolueno; usado como recebido.

- **Nitrogênio**

Procedência: White Martins Gases Industriais S. A.; grau de pureza: seco; purificado por tratamento em colunas com recheio de peneira molecular (4 Å) e óxido cuproso para remoção de umidade, impurezas e O₂.

- **Propileno**

Procedência: doado pela Polibrasil; grau de pureza: petroquímico; a purificação foi feita pelo tratamento em colunas contendo material ativo. Deste modo, umidade e impurezas polares foram removidas passando o monômero na forma de gás por colunas com recheio de peneira molecular (4Å) e o O₂ foi removido em colunas contendo óxido cuproso.

- **Sódio metálico**

Procedência: Merck e Riedel-de-Haën; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.

- **Tolueno**

Procedência: Ipiranga Petroquímica; grau de pureza: comercial; seco em peneira molecular (3Å) e purificado por refluxo em sódio metálico, com benzofenona como indicador e destilado na presença de nitrogênio.

4.2. EQUIPAMENTOS

4.2.1. Síntese

- Banho Termostático; marca: Haake; modelo: N6.
- Estufa a vácuo; marca: Fisher Scientific; Modelo: 280A.
- Estufa com Circulação Forçada de ar; marca: Fabber – Primar.

- Medidor de fluxo de gases (0 – 5000 ml/min); marca: Brooks; modelo: 5850D;
- Reator de polimerização com capacidade de 1000 ml; marca: Büchi; modelo: BEP 280.
- Unidade de secagem de gases com coluna de aço inox 316 contendo peneira molecular e óxido cuproso.

4.2.2. Caracterização

- Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC); marca: Perkin Elmer; modelo: DSC-7.
- Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); marca: Perkin Elmer; modelo: 1720-X.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR); marca: Varian; modelo: Mercury 300.
- Difratorômetro de Raios-X; marca: Rigaku, modelo: Miniflex.

4.3. TÉCNICAS EMPREGADAS

4.3.1. Tratamento das vidrarias

A ausência total de umidade é ponto fundamental na obtenção de polímeros quando o mecanismo é de coordenação, já que os catalisadores empregados são muito sensíveis. Assim, as vidrarias usadas foram previamente lavadas, secas e resfriadas sob atmosfera de nitrogênio seco.

4.3.2. Purificação e tratamento dos monômeros, solventes e reagentes

Os cuidados com a pureza dos reagentes são essenciais nas reações de polimerização, em razão da possibilidade de ação inibidora ou retardadora de algumas impurezas. Deste modo, os reagentes usados, tanto líquidos quanto sólidos, foram manipulados usando a técnica de Schlenk sob atmosfera de nitrogênio seco para garantir a ausência de ar e umidade nas reações de polimerização.

4.3.3. Polimerização

Antes de iniciar as reações de polimerização, o solvente da reação (tolueno seco), foi purificado por refluxo em sódio metálico com benzofenona como indicador e mantido sob atmosfera de nitrogênio. Logo após, a solução de catalisador foi preparada.

As polimerizações foram realizadas em um reator Büchi de 1 litro de capacidade, equipado com controladores internos de temperatura e pressão e com agitação mecânica. O reator foi acoplado a um fluxímetro de propileno Brooks, modelo 5850D, conectado a um software de registro de dados para monitorar o consumo de monômero durante o curso da reação.

O copo do reator ainda quente, após secagem em estufa a 120° C por pelo menos 1 hora, foi montado no reator e resfriado sobre fluxo de nitrogênio.

O reator foi mantido à temperatura desejada (20, 40 ou 60° C) com o uso de um banho termostático. Com o auxílio de seringas e sob atmosfera de nitrogênio seco, foi adicionado ao reator: (1) 100 mL de tolueno seco, (2) a quantidade desejada de comonômero (0,024; 0,048; 0,072; 0,096 e 0,120 mols), e (3) 1,45 mL de uma solução ao 10% de MAO em tolueno.

Após a purga do nitrogênio do reator, o sistema de agitação foi ligado (400 rpm) e o meio reacional foi saturado com 2 bar de pressão de propileno. Logo, a reação de polimerização foi iniciada pela introdução de uma quantidade de solução de catalisador contendo 0,0025 mmol de zircônio ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$ ou $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$) e a velocidade de polimerização foi acompanhada pelo registro do consumo de propileno em computador através do programa Smart.com[®].

Após o tempo estipulado (30, 60 ou 960 min), a alimentação do propileno e a agitação foram interrompidas e o conteúdo do reator foi vertido em um becher, com agitação magnética, contendo metanol para precipitar o polímero. Foi adicionado cerca de 5 ml de solução alcoólica de HCl (10 %) para solubilizar os componentes do catalisador.

4.3.4. Purificação dos Polímeros

Em reações com altos rendimentos, o polímero foi filtrado em Büchner, lavado com metanol e seco em estufa com circulação de ar a 60° C até peso constante.

Em reações com baixos rendimentos, o polímero foi precipitado e lavado com metanol várias vezes e logo seco em estufa com circulação de ar a 60° C até peso constante.

4.3.5. Cálculo do Fator de Correção do Fluxímetro de 0-5000 ml/min

O fator de correção do fluxímetro foi calculado relacionando a massa real de polipropileno obtida em cada reação com o consumo dado pelo fluxímetro (Figura 16).

O fator de correção foi obtido a partir do coeficiente angular da curva. A Tabela 9 mostra os valores do consumo de monômero gasoso dados pelo fluxímetro, as massas obtidas em cada reação, e as massas calculadas a partir do fator de correção, através da seguinte equação:

$$\text{Rend} = 0,3154 \cdot C \quad (2)$$

Onde

Rend:	Rendimento teórico	(g)
0,3154:	Fator de correção calculado	$\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)$
C:	Consumo de gás registrado pelo fluxímetro	(L)

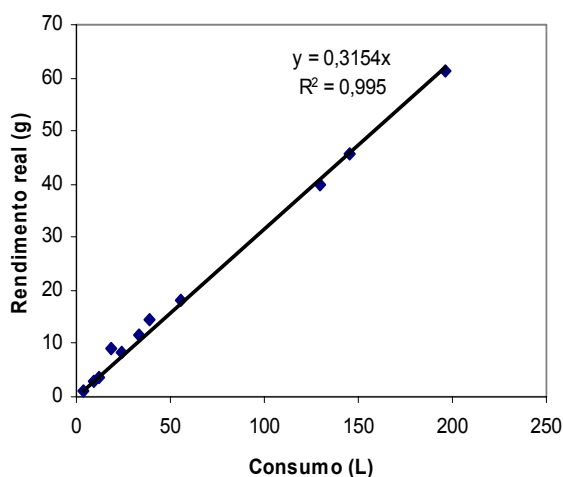


Figura 16. Fator de correção do fluxímetro de 0-5000 ml/min

Tabela 9. Rendimento teórico obtido a partir dos dados de consumo do fluxímetro e calculado através de fator de correção

Consumo (L)	Rendimento Real (g)	Rendimento Teórico (g)
3,600	1,187	1,135
8,807	2,765	2,778
12,492	3,792	3,940
18,230	9,169	5,750
24,324	8,348	7,672
33,487	11,617	10,562
39,114	14,585	12,337
55,282	18,064	17,436
129,660	39,881	40,895
145,150	45,817	45,780
196,250	61,363	61,897

4.3.6. Cálculo da atividade catalítica

O termo atividade catalítica é usado na maioria das referências na literatura e é aplicado exclusivamente à velocidade de polimerização. A atividade catalítica é frequentemente expressa em quilogramas de polímero formado por grama ou por mol de catalisador [18]. A atividade catalítica neste trabalho foi calculada considerando também a concentração de propileno para se poder correlacionar os resultados das reações a diferentes temperaturas. Para o cálculo da atividade foi utilizada a seguinte equação:

$$A.C. = \frac{\text{Rend}}{(\text{molZr}) \cdot (\text{molP}) \cdot t} \quad (3)$$

Onde

A.C.:	Atividade catalítica real ou teórica	$\left(\frac{\text{Kg}}{\text{molZr} \cdot \text{molP} \cdot \text{h}} \right)$
Rend:	Rendimento real ou teórico	(Kg)
molZr:	Número de mols de zirconium no meio reacional	(molZr)
molP:	Número de mols de propileno no meio reacional	(molP)
t:	Tempo de reação	(h)

A concentração de propileno dissolvido no meio reacional foi calculada utilizando uma equação de estado, que considera os valores de temperatura crítica, pressão crítica e fator de compressibilidade (ω) do propileno e do tolueno [74].

4.3.7. Cálculo da velocidade de polimerização

Existem vários métodos experimentais usados na determinação da velocidade de polimerização (R_p). A R_p pode ser experimentalmente acompanhada pela medição da variação de alguma propriedade que mude de monômero para o polímero, por exemplo, solubilidade, densidade, índice de refração ou absorção espectral. A utilidade de cada técnica mencionada depende da precisão destas técnicas a baixas, médias e altas percentagens de conversão.

Algumas técnicas têm a vantagem de não precisar parar a reação para determinar a porcentagem de conversão, o que significa que a velocidade de polimerização instantânea pode ser acompanhada ao longo do tempo em só uma reação.

A velocidade de polimerização nesta Dissertação foi acompanhada durante toda a reação pelo consumo instantâneo de monômero gasoso através de um fluxímetro sob pressão constante de gás.

$$R_p = \frac{F \cdot f}{MM_p \cdot V} \quad (4)$$

Onde

R_p :	Velocidade de polimerização	$\left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}\right)$
F :	Fluxo instantâneo de propileno	$\left(\frac{\text{L}}{\text{s}}\right)$
f :	Fator de correção	$0,3154 \frac{\text{g}}{\text{L}}$
MM_p :	Massa molar do propileno	$42,081 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
V :	Volume do meio reacional	0,1L

4.3.8. Cálculo da energia de ativação

A energia de ativação é a energia mínima necessária para que a reação de polimerização possa ser iniciada, e é usualmente denotada por E_a . Desta forma, a energia de ativação dos dois sistemas catalíticos empregados foi calculada usando as equações de velocidade de polimerização (Equação 5) e de Arrhenius (Equação 6) [18].

$$R_p = K_p \cdot [M] \cdot [C^*] \quad (5)$$

Onde

R_p :	Velocidade de polimerização	$\left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}\right)$
K_p :	Constante de velocidade de polimerização	$\left(\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right)$

[M]: Concentração de propileno no meio reacional $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

[C*]: Concentração de sítios ativos no meio reacional $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

Os valores de K_p foram calculados a partir dos valores de R_p máxima em cada reação de polimerização, assumindo que neste ponto, de velocidade máxima, a maior parte de sítios ativos estariam formados, e deste modo, a concentração de sítios ativos presentes em cada reação seria aproximadamente igual ao número de moles de Zr adicionados ao meio reacional.

$$K_p = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (6)$$

Onde

A : Fator de freqüência de colisões

E_a : Energia de Ativação $\left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)$

R : Constante universal dos gases $\left(1,987 \frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}\right)$

T : Temperatura (K)

Deste ponto de vista, a Equação 6 pode ser representada da seguinte forma:

$$\ln(K_p) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

A representação gráfica da Equação 7 encontra-se ilustrada na Figura 17. A partir do coeficiente angular da reta, pode-se calcular a E_a para cada sistema catalítico.

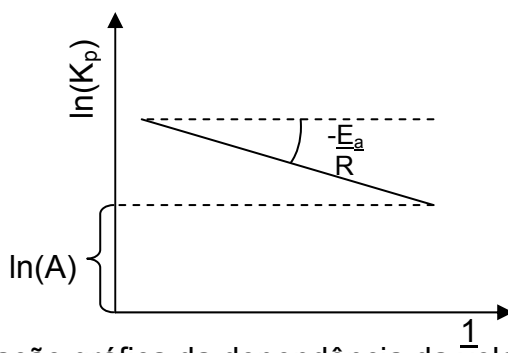


Figura 17. Representação gráfica da dependência da $\frac{1}{v}$ velocidade de polimerização com a temperatura

4.3.9. Caracterização dos polímeros

4.3.9.1 Análise Calorimétrica

A cristalinidade de um polímero é um parâmetro importante que define propriedades tanto físicas quanto químicas do material. A determinação da fração cristalina (ou grau de cristalinidade) em um material polimérico pode ser realizada por diversos métodos, tais como medidas de densidade, calorimetria de varredura diferencial e difração de raios-X.

Um calorímetro de varredura diferencial Perkin-Elmer DSC7 conectado a um sistema de resfriamento foi usado para avaliar as propriedades térmicas dos polímeros. As massas das amostras variaram entre 3,8 – 5,2 mg. As curvas de fusão e cristalização foram obtidas a uma taxa de aquecimento ou resfriamento de 10° C/min. As curvas de fusão do segundo aquecimento foram tomadas em consideração para análise dos dados.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado relacionando a entalpia de fusão das amostras obtidas com catalisadores isoespecíficos com a entalpia de fusão do polipropileno isotático 100% cristalino da seguinte forma:

$$X_c = \frac{\Delta H_f^a}{\Delta H_f^{100}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

- X_c : Grau de cristalinidade da amostra (%)
 ΔH_f^a : Calor de fusão da amostra (J/g)
 ΔH_f^{100} : Calor de fusão do propileno 100% cristalino
 Polipropileno isotático : 209 J/g [75]

O mesmo cálculo foi realizado para os polímeros obtidos com os sistemas catalíticos sindioespecíficos, sendo que o ΔH_f^{100} para polipropileno sindiotático 100% cristalino foi considerado igual a 166 J/g [75].

4.3.9.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

O peso molecular dos homopolímeros de propileno foi calculado por FTIR, calculando a absorbância do grupo vinilideno (888cm^{-1}), presente no final da cadeia

polimérica, como resultado das reações de transferência de cadeia, e normalizada pela absorvância da banda em 4323 cm^{-1} considerada como padrão interno. Usando uma curva de calibração [76] que relaciona os pesos moleculares de amostras de polipropileno previamente obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC) com a razão entre as bandas 888 cm^{-1} e 4323 cm^{-1} . O peso molecular numérico médio foi estimado de acordo com a Equação 9:

$$\frac{A_{888}}{A_{4321}} = \frac{0,1257 \times 10^5}{M_n} - 0,1789 \quad (9)$$

No caso dos copolímeros, o peso molecular não foi calculado, já que as duplas ligações remanecentes dos dienos teriam inserido um erro muito grande no cálculo do peso molecular.

Para o cálculo do grau de estereorregularidade, Burfield e Loi [77] encontraram que a técnica de FTIR pode substituir em certo modo, a técnica de ^{13}C NMR para a determinação do índice de isotaticidade. Os autores provêm uma curva de calibração definida pela relação mostrada na Equação 10:

$$\frac{A_{998}}{A_{973}} = 1,08(mm) - 0,15 \quad (10)$$

Onde:

mm: Tríades meso = Índice de Isotaticidade (I.I.)

Do mesmo modo, Ozzeti e colaboradores [78] usaram a relação entre as bandas A_{868} e A_{973} para determinação de índice de sindiotaticidade, no entanto, eles não apresentaram a curva de calibração.

Quando estes cálculos foram aplicados aos copolímeros, o aparecimento de novos picos originários dos comonômeros dificultou o uso da linha base recomendada pelos autores, tanto para iso como para sindiotaticidade. Assim foi utilizada simplesmente a altura dos picos sem usar uma linha base como referência, já que deste modo obteve-se melhor repetibilidade dos dados, como é mostrado na Figura 18. O fator achado (razão entre as bandas) é uma forma qualitativa de comparar a estereorregularidade dos polímeros, mas não um dado que possa ser comparado com outros valores da literatura.

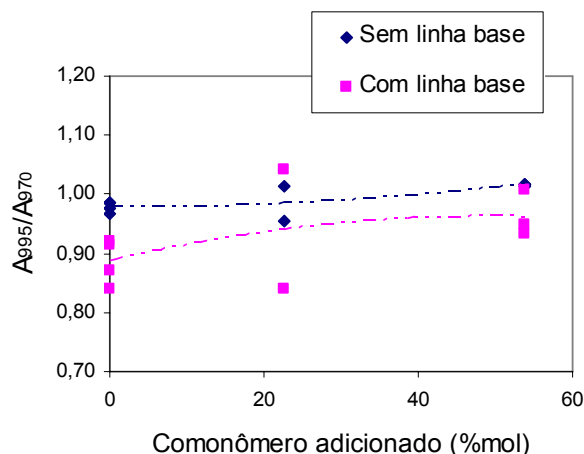


Figura 18. Razão entre as bandas A_{995} e A_{970} para o cálculo do índice de isotaticidade, com e sem linha base

Para o cálculo do peso molecular, os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 400 a 5000 cm^{-1} , para as outras determinações foi usada somente a faixa de frequência do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}). As amostras foram preparadas na forma de pastilha de KBr, usando 50 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} .

4.3.9.3 Difração de Raios-X

No estado cristalino, tem sido amplamente reconhecido que o PP pode existir em muitas formas cristalinas. Estas formas cristalinas exibem diferentes simetrias cristalográficas e/ou ordenamento das cadeias. Muitas formas cristalinas do PP têm sido discutidas em trabalhos anteriores: polipropileno isotático na forma α (iPP), as formas polimórficas do iPP (β , γ e mesomórfica), além das formas polimórficas do polipropileno sindiotático. Estas formas cristalinas podem ser eficazmente identificadas e quantificadas pelo método de difração de raios-X a ângulos altos (WAXS) como pode ser observado na Figura 19.

A fim de analisar o comportamento morfológico dos copolímeros sintetizados, foram realizadas análises por difratometria de raios-X usando um difratômetro de raios-X marca Rigaku, modelo Miniflex, (30kV , 15mA), usando uma radiação de Cu filtrada em $K\alpha$ de 2 a 40° com incrementos de $0,05^\circ$. Foi aplicada a técnica de difratometria de pós e usado um detector de pulsos. A amostra foi finamente dividida de forma a obter uma superfície plana e regular.

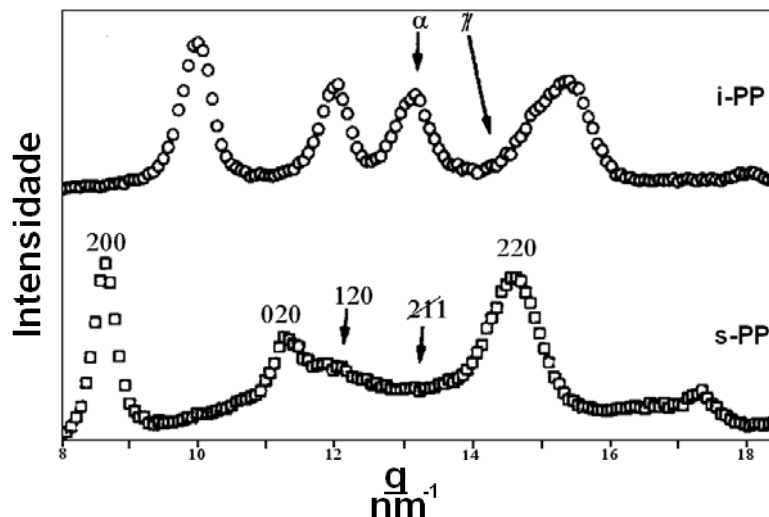


Figura 19. Difratoformas de WAXS de i-PP e s-PP [79]

4.3.9.4 Análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR)

Os espectros de ^{13}C -NMR de polímeros vinílicos permitem obter informações sobre a taticidade dos polímeros, mecanismos de polimerização e percentual de inversões [80]. Polímeros vinílicos apresentam estruturas com configurações meso (m) e racêmica (r), as quais apresentam diferentes deslocamentos químicos.

Dependendo da força do campo magnético do instrumento utilizado, podem ser identificadas diferentes seqüências, que vão desde díades (2 unidades de monômero), tríades (3 unidades), até nônades (9 unidades), que somente podem ser detectadas em aparelhos de alta resolução como de 600 MHz.

Desta forma, a taticidade do polipropileno é calculada a partir das ressonâncias das metilas (CH_3). A Figura 20 mostra os espectros de ^{13}C -NMR, na região das metilas de amostras de polipropileno iso e sindiotáticas com uma resolução de pênades e na Tabela 10 são apresentados os deslocamentos químicos.

As amostras foram preparadas por dissolução do polímero em triclorobenzeno (TCE) em tubos de 10 mm, e os espectros de ^{13}C -NMR foram obtidos a uma temperatura de 95°C com um espectrômetro Varian Inova 300MHz operado a 75MHz para ^{13}C . Solvente deuterado foi usado para prover o sinal de proteção (*lock*) interno.

Os espectros foram obtidos com ângulos de pulso de 90° , tempo de aquisição de 1,747 s e intervalo entre pulsos de 1,0 s.

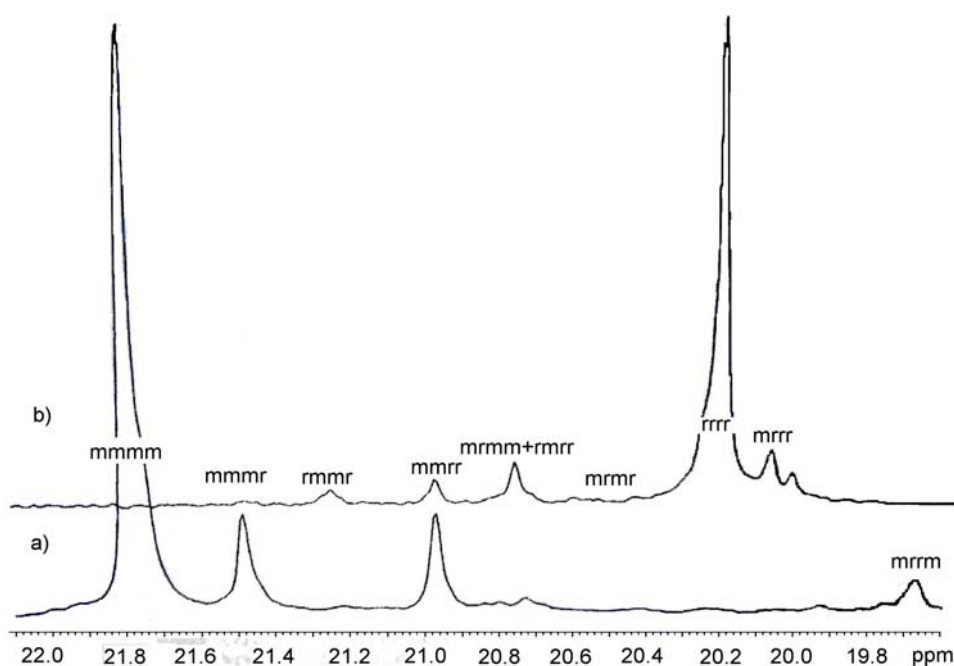


Figura 20. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz da região das metilas do polipropileno a) isotático e b) sindiotático em ϕ -diclorobenzeno e benzeno deuterado a 130°C [80]

Tabela 10. Deslocamentos químicos das pênades da região das metilas do polipropileno [80]

Pentade	δ (ppm)	Pentade	δ (ppm)
mmmm	22,00 - 21,60	mrrm	20,66 - 20,43
mmmr	21,60 - 21,30	rrrr	20,43 - 20,16
rmmr	21,30 - 21,10	rrrm	20,16 - 19,82
mmrr	21,10 - 20,90	mrrm	19,82 - 19,60
mrmm+rmrr	20,90 - 20,66		

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. HOMOPOLIMERIZAÇÕES

5.1.1. Efeito da temperatura reacional na velocidade de polimerização

A homopolimerização de propileno foi realizada com dois tipos de catalisadores: (1) Sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$ e (2) Isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, variando-se a temperatura de polimerização (20°, 40° e 60°C), a concentração de propileno no meio reacional. As concentrações de propileno em tolueno, a pressão constante (2 bar) nas diferentes temperaturas foram de 1,361 mol/L a 20 °C, 0,824 mol/L a 40 °C e 0,528 mol/L a 60 °C [74]. A pressão de propileno no reator (2 bar), a concentração de catalisador ($[\text{Zr}] = 0,0025$) e a razão molar cocatalisador/catalisador (Al/Zr: 1000) foram mantidas constantes para todas as polimerizações.

Os resultados das homopolimerizações de propileno com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$ são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Hopolimerização de polipropileno usando o catalisador homogêneo sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$

Corrida	^a T _p (°C)	t _{reação} (min)	^b Rend. (g)	^c A. C.	^d T _m (°C)	^d T _c (°C)	^d X _c (%)	^e M _n × 10 ⁻³ (g/mol)	^f A ₈₆₈ A ₉₇₀
H1-PP-60-00-3	60	60	9,9244	75200	114 103	n.d.	17	51	0,845
H1-PP-40-00-2	40	60	19,1540	92900	126 112	55	19	53	0,580
H1-PP-20-00-2	20	60	9,1171	26800	137 143	87	21	55	0,608

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; Al/Zr = 1000; Pressão de propileno = 2 bar

^a Temperatura de Polimerização

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

^f Determinado por FTIR

As velocidades de polimerização obtidas nas diversas temperaturas reacionais (Figura 21-a) foram normalizadas pelas respectivas concentrações

molares de propileno (Figura 21-b) para mostrar os perfis cinéticos descontando o efeito da variação da concentração de propileno em diferentes concentrações.

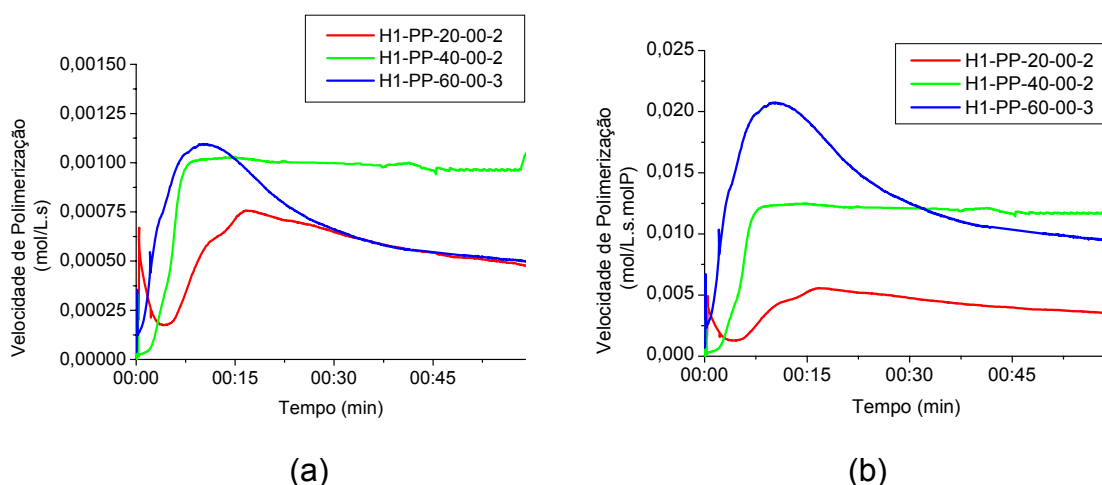


Figura 21. Velocidade de polimerização de propileno em três temperaturas: 20° C, 40° C e 60° C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (a) a pressão e (b) concentração constante de propileno

Nas reações a 40 e 60°C, os sítios catalíticos são formados nos primeiros 8 minutos de reação onde a velocidade de polimerização é máxima. Logo após, a velocidade de polimerização começa a cair ao longo do tempo (60° C) ou se mantém constante até o fim da reação (40° C). Na polimerização a 20° C, a velocidade de polimerização máxima só é conseguida depois de 15 minutos de reação, como é mostrado na Figura 21. É interessante notar que nas reações a 20° e 40° C, os sítios ativos mostraram-se mais estáveis que nas reações a 60° C, isto porque em altas temperaturas são favorecidas as reações de transferência de cadeia e terminação por desativação bimolecular do catalisador.

Na Figura 21-b observa-se que o aumento da temperatura de polimerização aumenta a velocidade de polimerização quando as velocidades de polimerização são normalizadas a concentração constante de propileno.

Os resultados das homopolimerizações de propileno com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ são apresentados na Tabela 12.

A Figura 22-a mostra o perfil cinético correspondente ao complexo catalítico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a pressão constante de propileno e a Figura e 22-b mostra o perfil cinético descontando o efeito da variação da concentração de propileno com a temperatura de polimerização. Pode-se observar que a 40 e 60° C, os sítios catalíticos são formados mais rapidamente que nas reações empregando o

catalisador sindioespecífico e que as velocidades de polimerização chegam a ser quase dez vezes maiores que com o catalisador sindioespecífico. Além disso, a velocidade de polimerização com este catalisador depende muito mais da temperatura que quando usado o catalisador sindioespecífico, mostrando possivelmente que a energia de ativação para o catalisador isoespecífico é maior que para o sindioespecífico.

Tabela 12. Homopolimerização de propileno usando o catalisador homogêneo isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Corrida	^a T _p (°C)	t _{reação} (min)	^b Rend. (g)	^c A. C.	^d T _m (°C)	^d T _c (°C)	^d X _c (%)	^e M _n × 10 ⁻³ (g/mol)	^f A ₉₉₅ A ₉₇₀
H2-PP-60-00-3	60	30	63,2289	959000	134 123	107	23	29	0,932
H2-PP-40-00-3	40	30	11,6171	113000	152	120	36	26	0,986
H2-PP-20-00-2	20	30	0,0637	374	154	115	32	n.d.	0,999

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000; Pressão de propileno = 2 bar

^a Temperatura de Polimerização

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

^f Determinado por FTIR

n.d. = não detectado

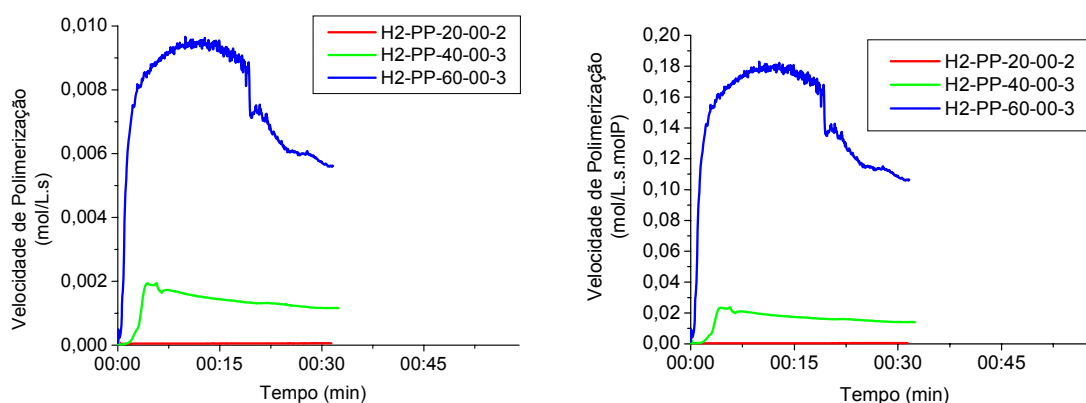


Figura 22. Velocidade de polimerização de propileno em três temperaturas: 20° C, 40° C e 60° C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a (a) pressão constante e (b) concentração constante de propileno

A queda gradativa da velocidade de polimerização em ambos os sistemas catalíticos pode ser atribuída às reações de desativação bimolecular do catalisador, que são favorecidas a altas temperaturas.

O estudo das homopolimerizações dos dienos foi considerado de interesse para esta Dissertação, já que a informação obtida poderia ser muito útil para se ter um entendimento melhor e mais completo do comportamento destes monômeros quando usados nas reações de copolimerização com olefinas.

Tentaram-se então as reações de homopolimerização dos dienos nas três temperaturas de reação estabelecidas para o propileno, mas devido aos baixos rendimentos obtidos, as menores temperaturas foram descartadas.

A Tabela 13 mostra os resultados das homopolimerizações de 1,5-ciclooctadieno com os dois catalisadores, iso- e sindioespecíficos. As atividades para os dois catalisadores foram extremamente baixas, mesmo nas maiores temperaturas. As maiores atividades foram obtidas com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, do mesmo modo que na homopolimerização de propileno.

Tabela 13. Hopolimerização do 1,5-ciclooctadieno usando o catalisador homogêneo sindioespecífico (H1): $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$ e isoespecífico (H2): $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Corrida	^a T _p (°C)	t _{reação} (min)	^b [C] (mol/L)	^c Rend. (g)	^d A. C.	^e T _m (°C)	^e T _c (°C)	^e X _c (%)
H1-CC-60-12-1	60	960	1,2	0,0682	14,2	amorfo	amorfo	0
H1-CC-40-12-2	40	960	1,2	0,0054	1,1	---	---	---
H2-CC-60-12-1	60	960	1,2	0,1789	37,3	amorfo	amorfo	0
H2-CC-40-12-1	40	960	1,2	0,1357	28,3	amorfo	amorfo	0

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000

^a Temperatura de Polimerização

^b Concentração de monômero [C] adicionado no meio reacional

^c Rendimento

^d Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molC)

^e Determinada por DSC

--- = não determinado

Em todos os polímeros, não foram observados picos de fusão, cristalização ou transição vítrea na faixa de 40 até 350°C.

Nas homopolimerizações de isopreno (Tabela 14), baixas atividades também foram encontradas para ambos os sistemas, porém superiores as obtidas com o monômero 1,5-ciclooctadieno. Neste caso, o catalisador sindioespecífico mostrou as maiores atividades. Todos os homopolímeros obtidos mostraram-se 100% amorfos.

As homopolimerizações de 1,7-octadieno apresentaram atividade extremamente baixas, o que não permitiu avaliar as suas propriedades térmicas. O

homopolímero obtido com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ foi o único que foi caracterizado termicamente, mas não apresentou cristalinidade (Tabela 15).

Tabela 14. Hopolimerização de isopreno usando o catalisador homogêneo sindioespecífico (H1): $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$ e iso-específico (H2): $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Corrida	^a T _p (°C)	t _{reação} (min)	^b [C] (mol/L)	^c Rend. (g)	^d A. C.	^e T _m (°C)	^e T _c (°C)	^e X _c (%)
H1-II-60-12-1	60	960	1,2	0,4027	83,9	n.a.	n.a.	n.a.
H1-II-40-12-1	40	960	1,2	0,3002	62,5	n.a.	n.a.	n.a.
H2-II-60-12-1	60	960	1,2	0,2752	46,9	n.a.	n.a.	n.a.
H2-II-40-12-1	40	960	1,2	0,2235	46,6	n.a.	n.a.	n.a.

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000

^a Temperatura de Polimerização

^b Concentração de monômero [C] adicionado no meio reacional

^c Rendimento

^d Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molC)

^e Determinada por DSC.

n.a. = não apresenta

Tabela 15. Hopolimerização do 1,7-octadieno usando o catalisador homogêneo sindioespecífico (H1): $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$ e iso-específico (H2): $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Corrida	^a T _p (°C)	t _{reação} (min)	^b [C] (mol/L)	^c Rend. (g)	^d A. C.	^e T _m (°C)	^e T _c (°C)	^e X _c (%)
H1-OO-60-12-1	60	960	1,2	Traços	n.d.	---	---	---
H1-OO-40-12-2	40	960	1,2	0,0053	1,1	---	---	---
H2-OO-60-11-1	60	960	1,1	0,0075	1,8	n.a.	n.a.	n.a.

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000

^a Temperatura de Polimerização

^b Concentração de monômero [C] adicionado no meio reacional

^c Rendimento

^d Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molC)

^e Determinada por DSC

n.a. = não apresenta

--- = não determinada

5.1.2. Efeito do catalisador na atividade catalítica

Como era esperado, nas homopolimerizações de propileno foi observado um aumento da atividade catalítica com o incremento da temperatura de polimerização para ambos os sistemas usados, como pode ser observado na Figura 23, porém esse incremento foi muito mais evidente com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$. A

atividade catalítica para o segundo sistema usado ($\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$) a 40°C foi ainda maior que para o primeiro sistema ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$) na maior temperatura (60°C).

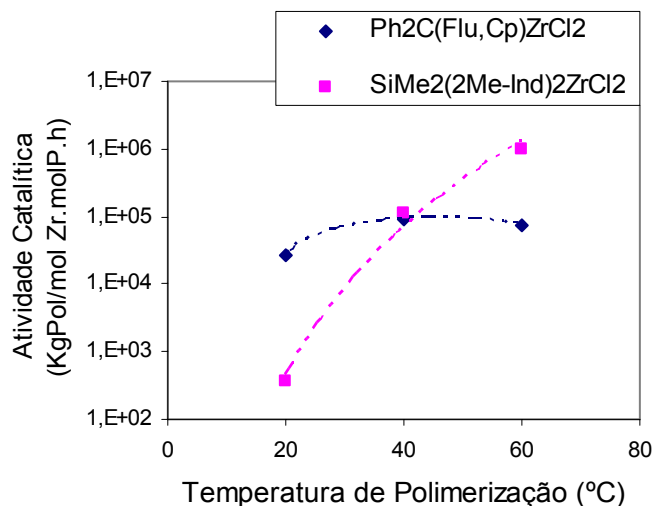


Figura 23. Efeito do tipo de catalisador na atividade catalítica do polipropileno

5.1.3. Efeito da temperatura de polimerização nas propriedades térmicas do polipropileno

Nas reações com o sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$ observou-se que as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) diminuíram acentuadamente com o incremento da temperatura de reação, como é mostrado na Figura 24. Além disso, foi observado, nos polímeros obtidos com este catalisador, um comportamento bimodal nas curvas de fusão. Marigo et al. [81] associaram o comportamento de fusão múltipla do sPP a um fenômeno de reorganização cristalina na região de fusão.

Nas reações com o sistema catalítico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ também observou-se a diminuição das temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) com o aumento da temperatura de reação como é mostrado na Figura 25. No entanto, a T_c do homopolímero sintetizado a 40°C foi ligeiramente maior que para o polímero sintetizado a 20°C .

Também foi observado que o polipropileno sintetizado a 60°C apresentou um alargamento ainda maior dos picos de fusão e cristalização, além do aparecimento de um pico de fusão bimodal mais expressivo, em relação aos polímeros sintetizados a temperaturas menores. Isto pode ser explicado pela alta atividade apresentada nesta reação, que impossibilitou o controle exato da temperatura do

meio reacional. Neste caso, acredita-se que o incremento de defeitos de inserção causados pela alta da temperatura de polimerização causou uma diminuição das seqüências isotáticas lineares cristalizáveis. Isto pode ser demonstrado nas curvas calorimétricas, pela presença de um segundo pico endotérmico e posteriormente nas análises de difração de raios-x.

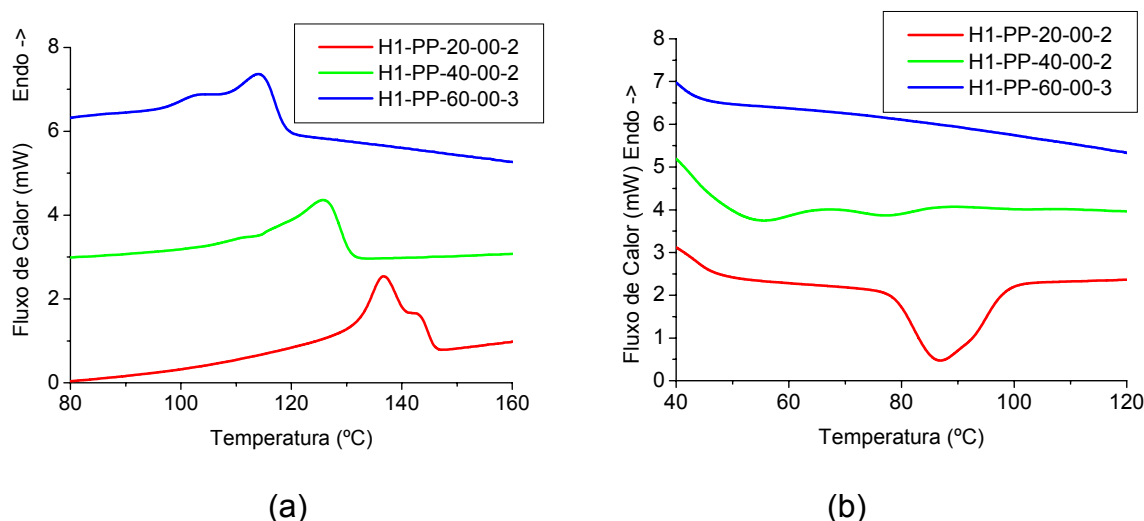


Figura 24. Efeito da temperatura de polimerização sobre as transições do polipropileno sindiotático (a) Fusão, (b) Cristalização

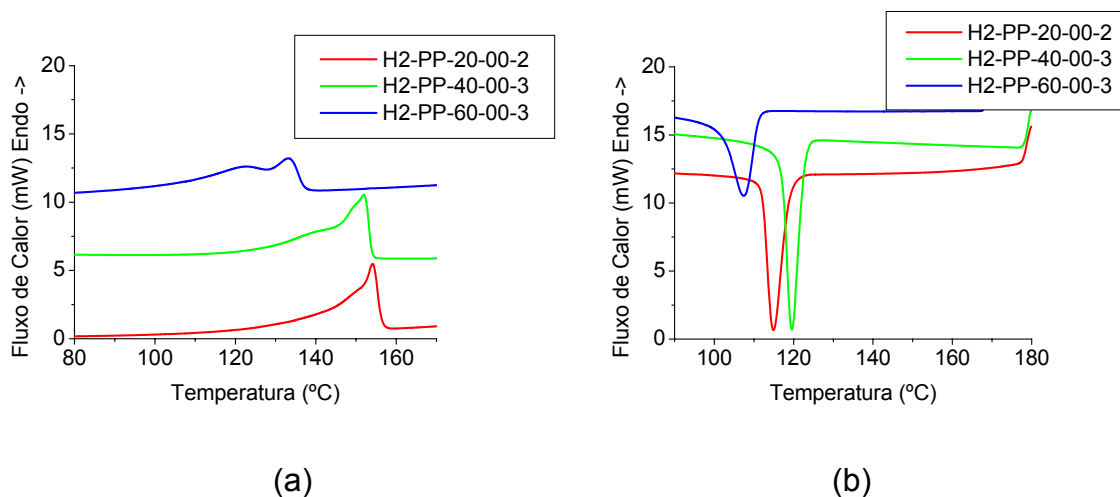


Figura 25. Efeito da temperatura de polimerização sobre as transições do polipropileno (a) Fusão, (b) Cristalização

5.1.4. Efeito do catalisador nas propriedades térmicas e estereorregularidade do polipropileno

A Figura 26 mostra que as temperaturas de fusão, de cristalização e o grau de cristalinidade dos polipropilenos sintetizados com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me})$

$\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ foram superiores as dos polímeros obtidos com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$. Em ambos os catalisadores, a temperatura de polimerização teve o mesmo efeito de diminuição da T_m , T_c e X_c , no entanto, esse efeito foi mais drástico na temperatura de cristalização dos polímeros sintetizados com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$. A temperatura de cristalização do homopolímero sintetizado a 60 °C foi menor que 45 °C (o valor exato da T_c não pode ser encontrado pelas limitações do equipamento).

Nesta seção e nas próximas, as linhas de tendência foram colocadas apenas com o intuito de se acompanhar o comportamento das reações para maior facilidade de leitura dos gráficos.

De acordo com a literatura [82], catalisadores *ansa*-metallocênicos com simetria C_2 como no caso do catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ apresentam a característica de não só ter altas estereoespecificidades, como também muito alta regioseletividade. A inserção 1,2 é prevalecente e só pequenas quantidades de regioerros podem ser detectados. No entanto, em iPP catalisado via metallocenos, a distribuição de defeitos de estereorregularidade ao longo das cadeias macromoleculares é aleatória, e em consequência, pequenas concentrações de defeitos produzem freqüentes interrupções da propagação isotática, tornando as seqüências isotáticas regulares muito curtas mesmo para amostras com extremadamente altas estereorregularidades. Deste modo, a diminuição das temperaturas de fusão com o incremento da temperatura de polimerização pode ser causada pelos estereoerros distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia, os quais deformam a estrutura helicoidal $^3/1$ das cadeias poliméricas [83].

Como era esperado, foi observada também uma diminuição da isotaticidade com o incremento da temperatura de polimerização com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Segundo a literatura [84], a quantidade total de regioerros não parece mudar, porém monômeros inseridos na forma 2,1 isomerizam em grandes quantidades à posição 1,3 a altas temperaturas. Do mesmo modo, a fração estereoirregular aumenta lentamente com a temperatura. Uma dependência maior da isotaticidade com a temperatura de polimerização foi observada a altas temperaturas, possivelmente devido à mudança da rigidez do ligante no catalisador.

O aumento do grau de cristalinidade com o incremento da temperatura de reação de 20 para 40 °C nos polímeros isotáticos estaria associado a erro na medida, uma vez que a amostra polimerizada a 20° C poderia ter sido contaminada

com papel filtro durante o processo de filtragem e, deste modo, ter apresentado uma cristalinidade menor que a real.

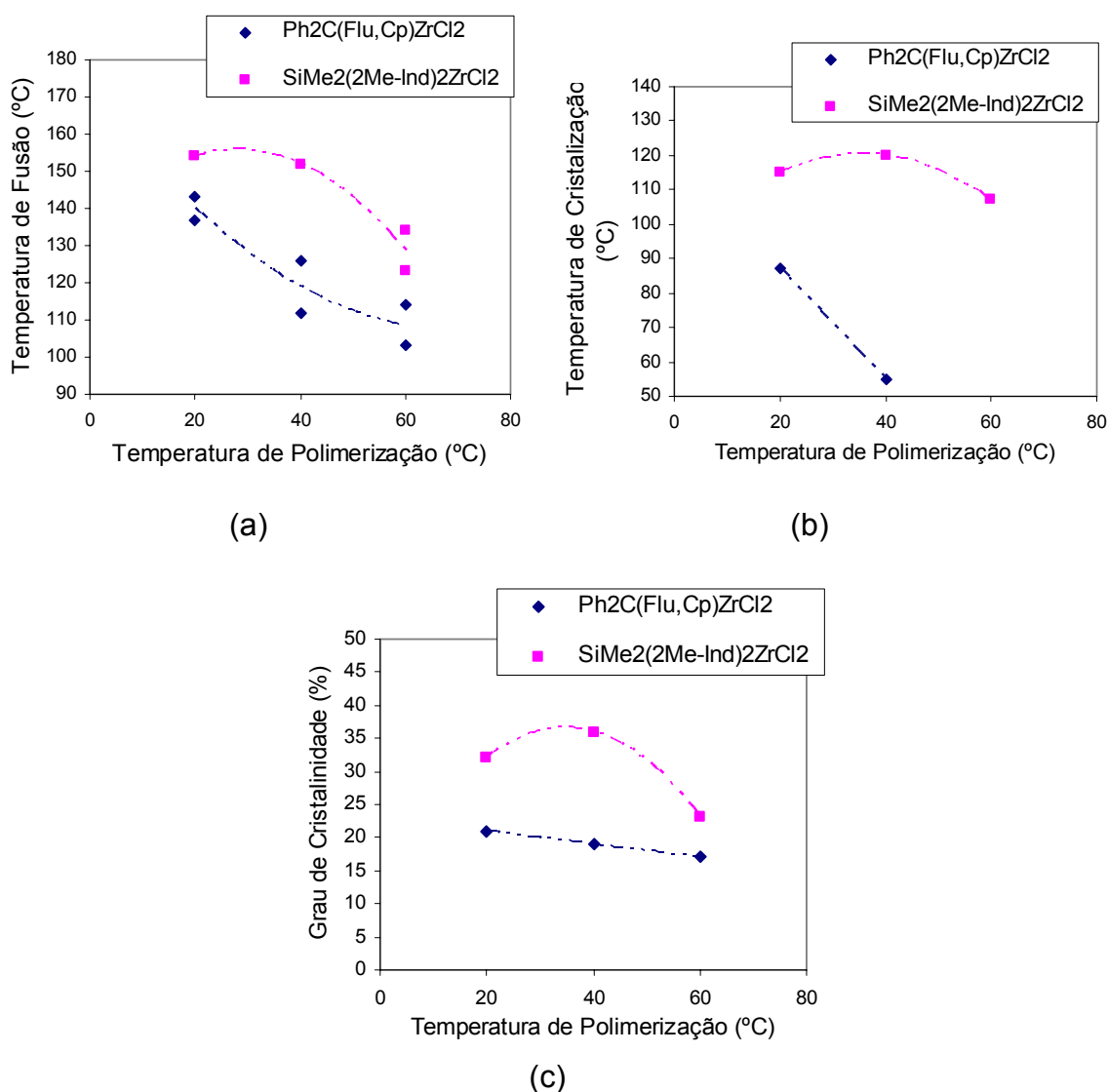


Figura 26. Efeito do tipo de catalisador sobre as propriedades do polipropileno (a) Fusão, (b) Cristalização e (c) Grau de Cristalinidade

5.1.5. Efeito da concentração de monômero e temperatura de polimerização no peso molecular do polipropileno

De acordo com as Tabelas 11 e 12 foram observados efeitos diferentes da temperatura de polimerização no peso molecular. Nos polímeros sindiotáticos, o peso molecular tendeu a diminuir com o incremento da temperatura e nos polímeros isotáticos foi observado um efeito contrário. No primeiro caso, a concentração de monômero pode ter tido um efeito no peso molecular, dependente do mecanismo de

transferência de cadeia. Assim, se as reações de transferência de cadeia unimoleculares são dominantes, i.e., eliminação do hidrogênio- β , onde a velocidade de transferência de cadeia é independente da concentração de monômero e um incremento na concentração de monômero incrementaria o peso molecular. Entretanto no segundo caso, se as reações de transferência de cadeia bimoleculares são dominantes, i.e., transferência de cadeia ao monômero, a velocidade de transferência de cadeia se incrementa proporcionalmente com a velocidade de propagação e, em consequência, o peso molecular é independente da concentração de monômero.

5.1.6. Cálculo da Energia de Ativação dos sistemas catalítico sindioespecífico ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$) e isoespecífico ($\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$)

Como pode ser observado na Figura 27, o gráfico de Arrhenius para ambos os sistemas catalíticos é linear na faixa de temperaturas em que foram realizadas as polimerizações (20 a 60° C). A partir deste gráfico foi calculada a energia de ativação de cada sistema catalítico, sendo que o valor de E_a do sistema isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($E_a = 30,31$ Kcal/mol) foi quase 5 vezes maior que a energia de ativação do sistema sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ ($E_a = 6,38$ Kcal/mol). Estes dados demonstram a maior dependência da velocidade de polimerização, e em consequência da atividade, com a temperatura do catalisador isoespecífico. Na literatura foram encontrados valores de energia de ativação para catalisadores de Ziegler-Natta na faixa de 20 a 70 KJ/mol [18].

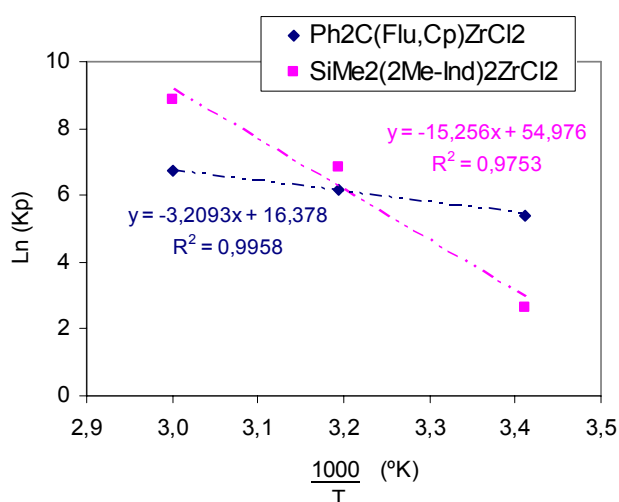


Figura 27. Gráfico de Arrhenius para os sistemas $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

5.2. COPOLIMERIZAÇÕES

Uma das formas mais eficientes de modificar as propriedades de um polímero é através da introdução de um segundo monômero na cadeia principal. Desde este ponto de vista, copolimerizações de propileno com três tipos de comonômeros diênicos foram estudadas.

Na copolimerização de propileno com dienos, a concentração de monômeros, o tipo de catalisador e a temperatura de reação foram as variáveis, mantendo-se constantes a concentração molar de catalisador (0,0025 mmol Zr), a pressão de propileno (2 bar) e a razão molar cocatalisador/catalisador (Al/Zr:1000).

Nas copolimerizações foram empregados os dois tipos de catalisadores usados nas homopolimerizações: (1) sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e (2) isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, variando-se a temperatura de polimerização (20°, 40° e 60°C) e a concentração de propileno no meio reacional. Os comonômeros usados na copolimerização com propileno foram 1,5-ciclooctadieno, isopreno e 1,7-octadieno e as concentrações de comonômero usadas foram de 0,24 mol/L, 0,48 mol/L, 0,72 mol/L e 0,96 mol/L.

Parâmetros como velocidade de polimerização, atividade catalítica e propriedades térmicas e microestruturais dos polímeros foram avaliados.

5.2.1. Efeito do teor de comonômero na velocidade de copolimerização

A Tabela 16 mostra os resultados das copolimerizações de propileno com 1,5-ciclooctadieno com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a uma temperatura de polimerização de 60 °C. A Figura 28 compara os perfis de velocidade de polimerização de propileno nessas copolimerizações.

As velocidades de polimerização (R_p) obtidas nestas copolimerizações foram muito baixas quando comparadas com a homopolimerização de propileno. No entanto, as copolimerizações apresentaram, em geral, um perfil mais estável ao longo da reação, isto é, não houve um decréscimo acentuado da velocidade de polimerização à medida que a reação ocorria. Pode-se observar também que à medida que o teor de 1,5-ciclooctadieno adicionado aumentou, a velocidade de polimerização diminuiu.

Tabela 16. Copolimerização propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (% molar)	$^a[\text{C}]$ (% molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{T}_c$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\frac{\text{A}_{868}}{\text{A}_{970}}$
H1-PP-60-00-3	60	100,0	0,0	9,9244	75200	114 103	n.d.	17	0,845
H1-PC-60-2.4-1	60	68,8	31,2	3,5319	26800	116 105	n.d.	17	0,978
H1-PC-60-4.8-1	60	52,4	47,6	3,8306	29000	115 102	51	23	0,937
H1-PC-60-7.2-1	60	42,3	57,7	0,7370	5590	115 101	56	20	0,899
H1-PC-60-9.6-1	60	35,5	64,5	0,8154	6180	107 115	71	12	0,967
H1-CC-60-12-1	960	0,0	100,0	14,2	amorfo	amorfo	0	---	

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.d. = não detectado

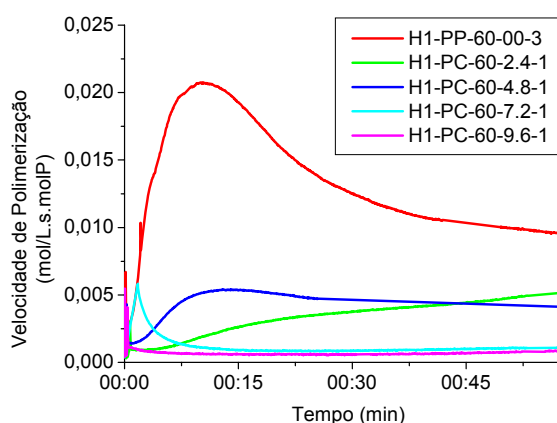


Figura 28. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,5-ciclooctadieno a 60°C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

O perfil de velocidade de polimerização do copolímero com menor concentração de 1,5-ciclooctadieno tendeu a aumentar ao longo do tempo e isto pode ser devido a que a concentração de comonômero diminuiu durante a reação e, em consequência, maiores concentrações de propileno voltam a aumentar a R_p . Nas

maiores concentrações de 1,5-ciclooctadieno não foi observado este efeito devido possivelmente à baixa incorporação deste comonômero na cadeia do polipropileno.

Os resultados das copolimerizações de propileno com 1,5-ciclooctadieno empregando o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40 °C são mostrados na Tabela 17. Na Figura 29 são comparados os perfis de velocidade de polimerização destas reações.

Tabela 17. Copolimerização de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ (°C)	$^d\text{T}_c$ (°C)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{968}$ A_{970}
H1-PP-40-00-2	60	100,0	0,0	19,1540	92900	126 112	55	19	0,580
H1-PC-40-2.4-1	60	77,4	22,6	9,3903	45600	133 124	76	20	0,636
H1-PC-40-4.8-1	60	63,2	36,8	7,8568	38100	129 118	70	18	0,702
H1-PC-40-7.2-1	60	53,4	46,6	6,3202	30700	132 123	78	18	0,584
H1-PC-40-9.6-1	60	46,2	53,8	1,3090	6350	133 123	82	19	0,639
H1-CC-40-12-2	960	0,0	100,0	0,0054	1,1	---	---	---	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

--- = não determinado

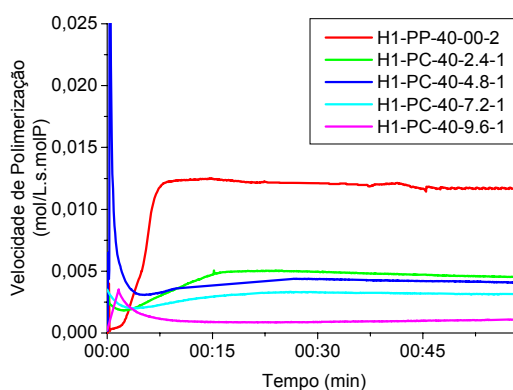


Figura 29. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,5-ciclooctadieno a 40° C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Do mesmo modo que nas reações a 60 °C, as R_p obtidas nas copolimerizações a 40 °C foram menores que a da homopolimerização de propileno nesta temperatura e, além disso, a velocidade de polimerização caiu a medida que foi incrementado o conteúdo de comonomero no meio reacional. Pode-se observar também que, acima de 50% de comonomero (H1-PC-40-9.6-1), a velocidade de polimerização cai mais agudamente.

Nesta temperatura, tanto a homopolimerização de propileno como as copolimerizações apresentaram perfis estáveis ao longo do tempo da reação.

Na Tabela 18 pode se observar os resultados das copolimerizações de propileno com 1,5-ciclooctadieno quando polimerizado com o catalisador sindioespecífico Ph₂C(Flu,Cp)ZrCl₂ a uma temperatura de polimerização de 20 °C. Os perfis de velocidade de polimerização destas copolimerizações são mostrados na Figura 30.

Tabela 18. Copolimerização de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador sindioespecífico: Ph₂C(Flu,Cp)ZrCl₂ a 20°C

Corrida	t _{reação} (min)	^a [P] (%molar)	^a [C] (%molar)	^b Rend. (g)	^c A. C.	^d T _m (°C)	^d T _c (°C)	^d X _c (%)	^e A ₈₆₈ A ₉₇₀
H1-PP-20-00-2	60	100,0	0,0	9,1171	26800	137 143	87	21	0,608
H1-PC-20-2.4-1	60	85,0	15,0	3,3898	9960	135 141	89	22	0,868
H1-PC-20-4.8-1	60	73,9	26,1	2,9293	8610	141	105	22	0,839
H1-PC-20-7.2-1	60	65,4	34,6	1,4533	4270	140	104	38	0,935
H1-PC-20-9.6-1	60	58,6	41,4	1,1981	3520	143	119	25	0,949

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonomero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

Os valores de velocidade de polimerização das copolimerizações de propileno/1-5-ciclooctadieno, a 20 °C, foram um pouco menores que o perfil da homopolimerização de propileno na mesma temperatura e o incremento de comonomero no meio reacional diminuiu a velocidade de polimerização gradativamente. Todos os perfis cinéticos, tanto do homopolímero, como dos copolímeros, se mantiveram estáveis ao longo do tempo.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados das copolimerizações de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60°C .

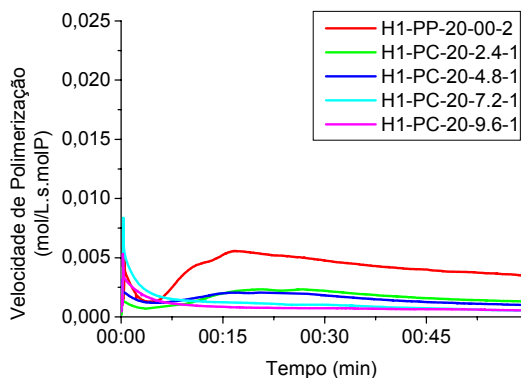


Figura 30. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,5-ciclooctadieno a 20°C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Tabela 19. Copolimerização de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{T}_c$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{995}$ A_{970}
H2-PP-60-00-3	30	100,0	0,0	63,2289	959000	134 123	107	23	0,932
H2-PC-60-2.4-1	30	68,8	31,2	2,2569	34200	142	106	37	0,954
H2-PC-60-4.8-1	30	52,4	47,6	12,4753	189000	146 137	119	40	0,967
H2-PC-60-7.2-1	60	42,3	57,7	8,4702	64200	140	105	35	0,966
H2-PC-60-9.6-1	30	35,5	64,5	1,5302	23200	135	104	3	n.d.
H2-CC-60-12-1	960	0,0	100,0	0,1789	37,3	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.d. = não detectado; n.a. = não apresenta; --- = não determinado

Como pode ser observado na Figura 31, a velocidade de polimerização caiu agudamente com a adição de comonômero no meio reacional. Curiosamente, foi observado um incremento notável da velocidade de polimerização quando a mistura

propileno/1,5ciclooctadieno foi de 50/50. Além disso, esse copolímero apresentou propriedades bem diferentes às mostradas pelos outros copolímeros, principalmente na temperatura de cristalização, como será mostrado nas seções seguintes. Todas as copolimerizações mostraram sítios ativos estáveis ao longo do tempo quando comparados ao homopolímero na mesma temperatura.

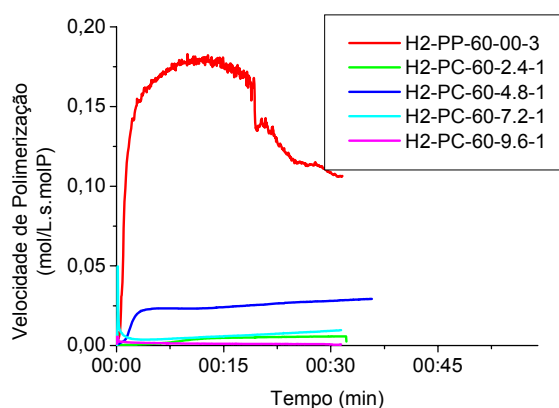


Figura 31. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,5-Ciclooctadieno a 60° C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

As reações de copolimerização de propileno/1,5-ciclooctadieno a 40° C com o sistema isoespecífico são mostradas na Tabela 20, e a dependência da velocidade de polimerização com o tempo é mostrado na Figura 32.

Tabela 20. Copolimerização de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 40°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	^a [P] (%molar)	^a [C] (%molar)	^b Rend. (g)	^c A. C.	^d T _m (°C)	^d T _c (°C)	^d X _c (%)	^e A ₉₉₅ / A ₉₇₀
H2-PP-40-00-3	30	100,0	0,00	11,6171	113000	152	120	36	0,986
H2-PC-40-2.4-1	30	77,4	22,6	2,5967	25200	150	108	34	1,013
H2-PC-40-4.8-1	30	63,2	36,8	traços	n.d.	---	---	---	---
H2-PC-40-7.2-1	30	53,4	46,6	0,1800	1750	147	110	2	n.a.
H2-PC-40-9.6-1	30	46,2	53,8	0,1085	1050	148	111	29	1,017
H2-CC-40-12-1	960	0,0	100,0	0,1357	28,3	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.d. = não detectado; n.a. = não apresenta

Inexplicavelmente, as reações com a menor e maior concentração de comonômero no meio reacional apresentaram as maiores velocidades de polimerização. As velocidades de polimerização de todas as copolimerizações foram muito mais estáveis ao longo do tempo que a reação de homopolimerização de propileno na mesma temperatura.

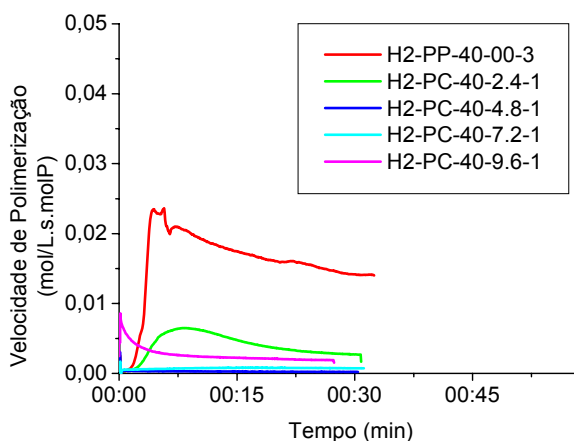


Figura 32. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,5-ciclooctadieno a 40° C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Na Tabela 21 são apresentados os resultados das copolimerizações de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C e na Figura 33 está representado o perfil cinético destas reações.

Pode-se observar que os perfis cinéticos das copolimerizações de propileno/1,5-ciclooctadieno, a 20° C, não diferem do perfil da homopolimerização do propileno na mesma temperatura, já que a velocidade de polimerização deste último é extremadamente baixa. As velocidades de polimerização, tanto da homopolimerização de propileno como das suas copolimerizações com 1,5-ciclooctadieno mostraram-se estáveis ao longo do tempo de polimerização. Foi observado também, que nos primeiros 15 minutos de reação, todas as copolimerizações tiveram uma velocidade de polimerização maior que a velocidade de polimerização da homopolimerização de propileno, mostrando que os sítios ativos nas copolimerizações foram caindo ligeiramente ao longo do tempo de reação. Este comportamento foi diferente ao observado quando usado o catalisador sindioespecífico nas mesmas condições de reação.

Tabela 21. Copolimerização de propileno/1,5-ciclooctadieno usando o catalisador isoesepecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^b[\text{P}]$ (%molar)	$^b[\text{C}]$ (%molar)	$^c\text{Rend.}$ (g)	$^d\text{A. C.}$	eT_m (°C)	eT_c (°C)	eX_c (%)	$^eA_{995}$ A_{970}
H2-PP-20-00-2	30	100,0	0,0	0,0637	374	154	115	32	0,999
H2-PC-20-2.4-1	30	85,0	15,0	0,1048	616	153	113	37	0,993
H2-PC-20-4.8-1	30	73,9	26,1	0,1495	879	151	122	2	n.d.
H2-PC-20-7.2-1	30	65,4	34,6	0,0100	59	152	115	26	n.d.
H2-PC-20-9.6-2	30	58,6	41,4	0,0227	133	154	114	34	0,992

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.d. = não detectado

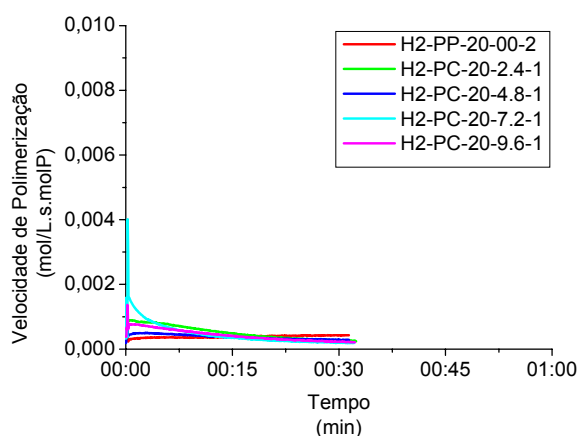


Figura 33. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,5-Ciclooctadieno a 20° C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

O isopreno também foi usado na copolimerização com propileno, com ambos os sistemas catalíticos sindio e isoesepecífico, e nas mesmas condições de polimerização às apresentadas nas copolimerizações com 1,5-ciclooctadieno.

As copolimerizações com isopreno realizadas a 60° C e com o catalisador sindioesepecífico ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$) são apresentadas na Tabela 22.

Na Figura 34 pode-se observar a queda dramática da velocidade de polimerização quando adicionado isopreno no meio reacional. Este comportamento pode ser explicado pela forte coordenação das duplas ligações conjugadas do

monômero com o catalisador, o que dificulta a incorporação deste na cadeia polimérica e, em consequência, dificulta também a incorporação de propileno.

Tabela 22. Copolimerização de propileno/isopreno usando o catalisador sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	^a [P] (%molar)	^a [C] (%molar)	^b Rend. (g)	^c A. C.	^d T _m (°C)	^d T _c (°C)	^d X _c (%)	^e A ₈₆₈ A ₉₇₀
H1-PP-60-00-3	60	100,0	0,0	9,9244	75200	114 103	n.d.	18	0,845
H1-PI-60-2.4-1	60	68,8	31,3	0,7589	5750	111 98	n.d.	16	0,916
H1-PI-60-4.8-1	60	52,4	47,6	0,4702	3560	110	n.d.	13	1,051
H1-PI-60-7.2-1	40	42,3	57,7	0,8760	9960	106 96	n.d.	2	n.a.
H1-PI-60-9.6-1	60	35,5	64,5	1,9461	14800	102	n.d.	1	n.a.
H1-II-60-12-1	960	0,0	100,0	0,4027	83,9	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: [Zr]= 0,0025 mmol; Al/Zr = 1000; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.d. = não detectado; n.a. = não apresenta; --- = não determinado

De forma singular, foi observado um aumento da velocidade de polimerização após 30 minutos de reação quando usada a menor concentração de comonômero no meio reacional (H1-PI-60-2.4-1) como mostrado na Figura 34-b. Acredita-se que o isopreno adicionado foi consumido em maior parte nos primeiros 30 minutos, e deste modo, aumentou a velocidade de polimerização quando incrementada a razão propileno/isopreno no meio reacional. Este efeito foi apresentado em todas as concentrações de isopreno usadas, porém foi diminuindo à medida que a concentração de comonômero foi incrementada, mostrando que o isopreno foi melhor incorporado na cadeia do polipropileno que o 1,5-ciclooctadieno nas mesmas condições de polimerização

Os perfis de velocidade de polimerização das reações de copolimerização de propileno/isopreno, nesta temperatura, apresentaram-se mais estáveis ao longo do tempo, quando comparados com a velocidade de polimerização da homopolimerização de propileno.

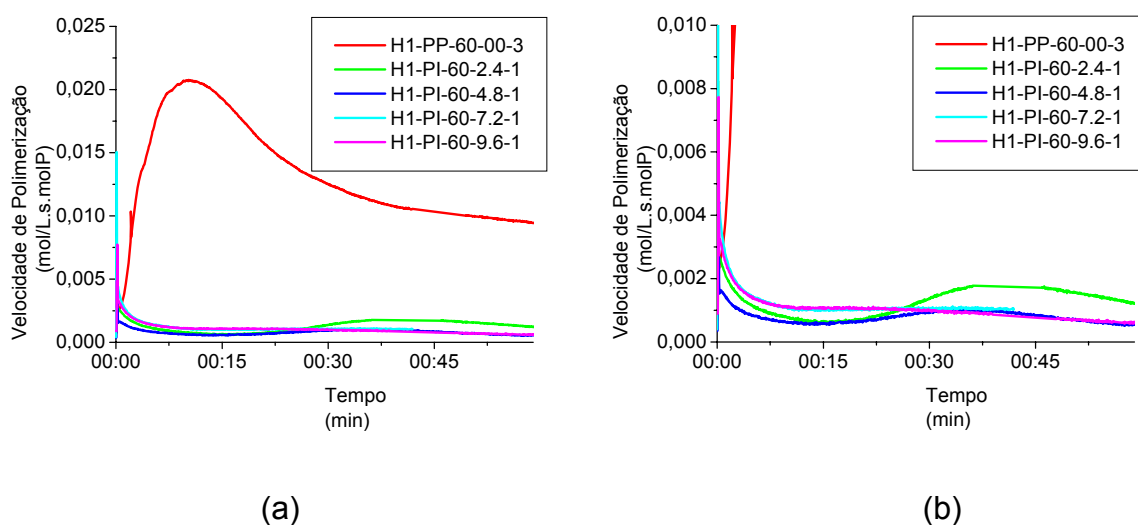


Figura 34. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com isopreno a 60° C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$. (a) Escala normal e (b) Escala menor

Os resultados das copolimerizações com isopreno, usando o sistema sindioespecífico, a 40° C são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Copolimerização propileno/Isopreno usando o catalisador sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ (°C)	$^d\text{T}_c$ (°C)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{868}$ A_{970}
H1-PP-40-00-2	60	100,0	0,0	19,1540	92900	126 112	55	19	0,580
H1-PI-40-2.4-1	60	77,4	22,6	0,0909	441	130 120	76	14	1,017
H1-PI-40-4.8-1	60	63,2	36,8	1,5474	7510	126 116	75	4	n.a.
H1-PI-40-7.2-1	60	53,4	46,6	0,412	2000	125 133	85	21	0,858
H1-PI-40-9.6-1	60	46,2	53,8	0,5021	2440	131 121	76	9	n.a.
H1-II-40-12-1	960	0,0	100,0	0,3002	62,5	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.a. = não apresenta; --- = não determinado

A velocidade de polimerização caiu dramaticamente quando incorporado isopreno no meio reacional, como pode ser observado na Figura 35. Ao igual que a 60° C, este comportamento pode ser atribuído à coordenação das duplas ligações conjugadas do isopreno com o catalisador dificultando a incorporação de ambos os monômeros na cadeia do polipropileno. Neste caso, não foi observado um incremento da velocidade de polimerização ao longo do tempo, como observado nas copolimerizações a 60° C, mostrando a menor capacidade de incorporação de isopreno nesta temperatura. As velocidades de polimerização, tanto a homopolimerização de propileno como das copolimerizações com isopreno, mostraram-se altamente estáveis ao longo do tempo da reação.

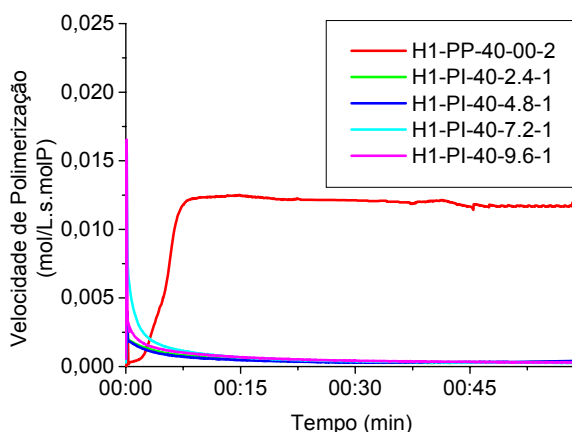


Figura 35. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com isopreno a 40° C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Os resultados das copolimerizações de propileno com isopreno a 20° C com o sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 20°C são mostrados na Tabela 24.

Como já observado para as outras temperaturas e com o mesmo catalisador, a influência do isopreno na diminuição da velocidade de polimerização foi extremadamente alta, ainda a baixas temperaturas (Figura 36).

As velocidades de polimerização das copolimerizações de propileno/isopreno, a 20° C, mostraram-se mais estáveis ao longo do tempo de reação em comparação com a homopolimerização de propileno.

Tabela 24. Copolimerização de propileno/isopreno usando o catalisador sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 20°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{T}_c$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{868}$ A_{970}
H1-PP-20-00-2	60	100,0	0,0	9,1171	26800	137 143	87	21	0,659
H1-PI-20-2.4-1	60	85,0	15,0	0,0965	284	139 130	102	3	n.a.
H1-PI-20-4.8-1	60	73,9	26,1	0,3595	1060	139	96	23	0,951
H1-PI-20-7.2-1	60	65,4	34,6	0,4042	1190	138 144	93	22	0,883
H1-PI-20-9.6-1	60	58,6	41,4	0,3109	914	139	98	20	0,956

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.a. = não apresenta

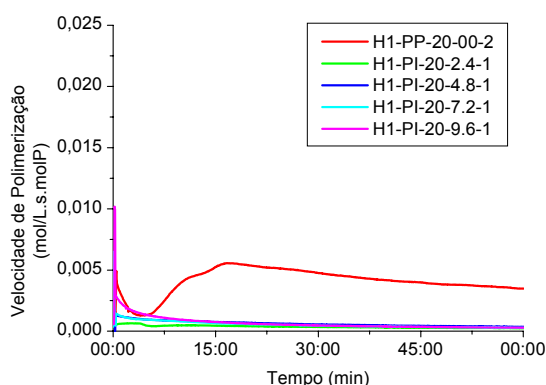


Figura 36. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com isopreno a 20°C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Quando usado o catalisador isoespecífico na copolimerização de propileno com isopreno a 60°C (Tabela 25), observou-se uma queda aguda da velocidade de polimerização quando adicionado isopreno no meio reacional (Figura 37), tal como com o catalisador sindioespecífico.

Ao igual que com o catalisador sindioespecífico, foi observado um aumento da velocidade de polimerização após 20 minutos de reação quando foi usada a menor concentração de isopreno no meio reacional. Do mesmo modo, acredita-se

que o isopreno adicionado foi consumido nos primeiros minutos da reação, aumentado posteriormente a velocidade de polimerização. Este efeito só foi observado com a menor concentração de isopreno usada, mostrando que a incorporação de isopreno na cadeia do polipropileno foi menor quando usado o sistema catalítico isoespecífico.

Tabela 25. Copolimerização de propileno/isopreno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{T}_c$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{995}$ A_{970}
H2-PP-60-00-3	30	100,0	0,0	63,2289	959000	134 123	107	23	0,932
H2-PI-60-2.4-1	60	68,8	31,2	1,0200	7730	139	103	24	0,981
H2-PI-60-4.8-1	60	52,4	47,6	1,5499	11700	139	104	31	0,962
H2-PI-60-7.2-1	60	42,3	57,7	0,3230	2450	134	103	13	n.a.
H2-PI-60-9.6-1	60	35,5	64,5	0,4084	3100	131	99	10	n.a.
H2-II-60-12-1	960	0,0	100,0	0,2752	46,9	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.a. = não apresenta; --- = não determinado

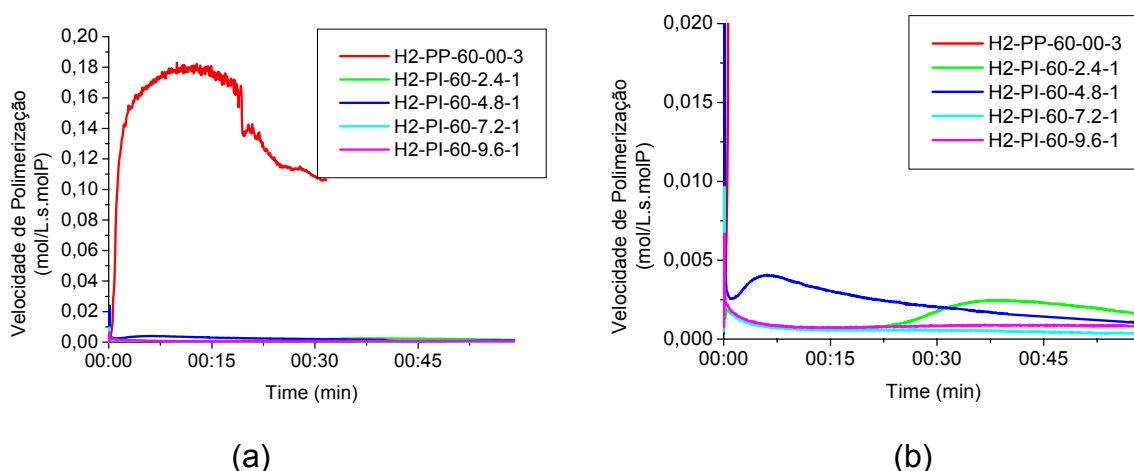


Figura 37. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com isopreno a 60°C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$. (a) Escala normal e (b) Escala menor

Na Tabela 26 são mostrados os resultados das copolimerizações de propileno com isopreno a 40° C fazendo uso do catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e na Figura 38 é mostrado o perfil cinético apresentado por estas reações. Do mesmo modo que com o catalisador sindioespecífico, pode-se observar uma queda aguda da velocidade de polimerização na presença de isopreno no meio reacional e essa queda foi proporcional à quantidade de comonômero adicionado no reator.

Tabela 26. Copolimerização de propileno/isopreno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 40°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	dT_m (°C)	dT_c (°C)	dX_c (%)	$^e\frac{A_{995}}{A_{970}}$
H2-PP-40-00-3	30	100,0	0,0	11,6171	113000	152	120	36	0,986
H2-PI-40-2.4-1	60	77,4	22,6	1,7926	8700	148	109	38	0,990
H2-PI-40-4.8-1	60	63,2	36,8	0,5158	2500	147	109	31	0,988
H2-PI-40-7.2-1	60	53,4	46,6	0,3462	1680	148	114	29	0,975
H2-PI-40-9.6-1	60	46,2	53,8	0,2251	1090	144	110	33	0,982
H2-II-40-12-1	960	0,0	100,0	0,2235	46,6	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.a. = não apresenta; --- = não determinado

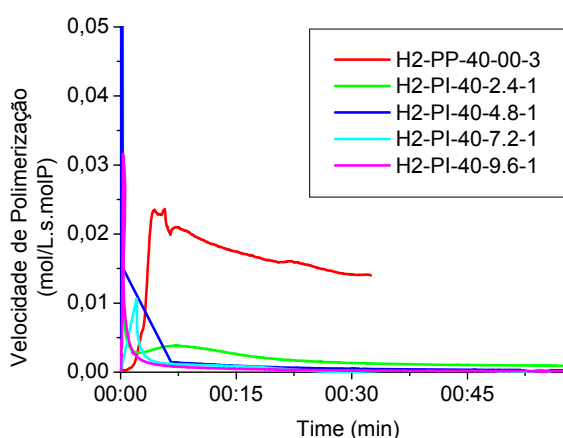


Figura 38. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com isopreno a 40° C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Ao contrário do comportamento apresentado pelo catalisador sindioespecífico, nas copolimerizações propileno/isopreno com o sistema catalítico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C , foi observado um incremento da velocidade de polimerização com a presença de isopreno no meio reacional, sendo que baixas concentrações de isopreno aumentaram de forma mais efetiva a velocidade de polimerização, e esta foi caindo a medida que foi incrementada a quantidade de isopreno no reator (Figura 39). Na Tabela 27 são apresentados os outros resultados destas reações.

Tabela 27 . Copolimerização de propileno/isopreno usando o catalisador isoespecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{T}_c$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{995}$ A_{970}
H2-PP-20-00-2	30	100,0	0,0	0,0637	374	154	115	32	0,999
H2-PI-20-2.4-1	60	85,0	15,0	2,0359	5980	153	112	37	0,992
H2-PI-20-4.8-1	60	73,9	26,1	0,8884	2610	153	112	38	0,849
H2-PI-20-7.2-1	60	65,4	34,6	0,3325	977	154	112	32	0,994
H2-PI-20-9.6-1	60	58,6	41,4	0,5120	1500	152	112	37	0,932

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

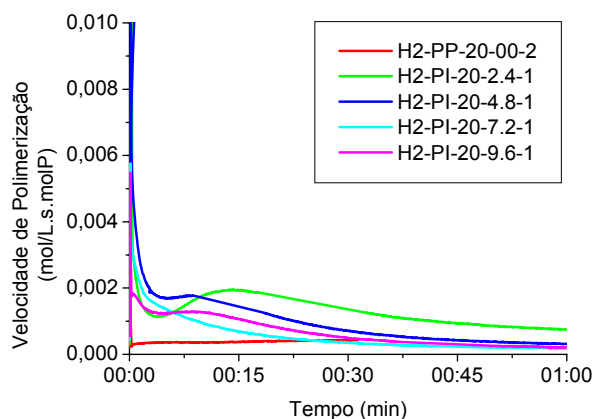


Figura 39. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com Isopreno a 20°C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Quando foi usado 1,7-octadieno na copolimerização com propileno tanto para o sistema sindioespecífico (Tabela 28, Figura 40) como para o sistema isoespecífico (Tabela 29, Figura 41), foi observada uma queda drástica da velocidade de polimerização, muito maior que a apresentada com os outros comonômeros usados (1,5-ciclooctadieno e isopreno). Este comportamento poderia ser devido à coordenação das duplas ligações com o catalisador, dificultando assim, a próxima inserção do 1,7-octadieno ou do propileno.

Tabela 28. Copolimerização de propileno/1,7-octadieno usando o catalisador sindioespecífico: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	dT_m ($^\circ\text{C}$)	dT_c ($^\circ\text{C}$)	dX_c (%)	$^e\frac{A_{868}}{A_{970}}$
H1-PP-60-00-3	60	100,0	0,0	9,9244	75200	114 103	n.d.	17	0,845
H1-PO-60-2.4-1	60	68,8	31,3	0,2337	1770	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H1-PO-60-4.8-1	60	52,4	47,6	0,0267	202	---	---	---	n.a.
H1-PO-60-7.2-1	60	42,3	57,7	0,0374	284	---	---	---	n.a.
H1-PO-60-9.6-1	60	35,5	64,5	0,0453	343	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H1-OO-60-12-1	960	0,0	100,0	traços	n.d.	---	---	---	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento (KgPol/mol Zr.h.molP)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.d. = não detectado; n.a. = não apresenta; --- = não determinado

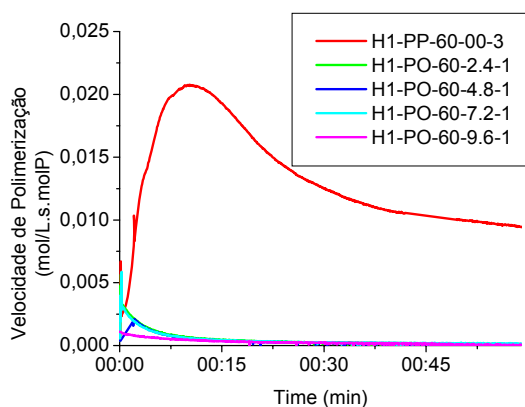


Figura 40 . Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,7-octadieno a 60°C com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Tabela 29. Copolimerização de propileno/1,7-octadieno usando o catalisador isoesepecífico: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60°C

Corrida	$t_{\text{reação}}$ (min)	$^a[\text{P}]$ (%molar)	$^a[\text{C}]$ (%molar)	$^b\text{Rend.}$ (g)	$^c\text{A. C.}$	$^d\text{T}_m$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{T}_c$ ($^\circ\text{C}$)	$^d\text{X}_c$ (%)	$^e\text{A}_{995}$ A_{970}
H2-PP-60-00-3	30	100,0	0,0	63,2289	959000	134 123	107	23	0,932
H2-PO-60-0.6-1	30	89,8	10,2	0,0854	1290	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H2-PO-60-1.55-1	30	77,3	22,7	0,0148	224	---	---	---	1,030
H2-PO-60-8.0-1	30	39,8	60,2	0,0876	1330	121	89	8	1,030
H2-OO-60-11-1		0,0	100,0	0,0075	1,8	n.a.	n.a.	n.a.	---

Condições de Polimerização: $[\text{Zr}] = 0,0025$ mmol; $\text{Al/Zr} = 1000$; Pressão de propileno = 2 bar

^a Concentração de propileno [P] ou de comonômero [C] adicionado no meio reacional

^b Rendimento

^c Atividade Catalítica: Calculada a partir dos valores de rendimento ($\text{KgPol/mol Zr.h.molP}$)

^d Determinada por DSC.

^e Determinado por FTIR

n.a. = não apresenta; --- = não determinada

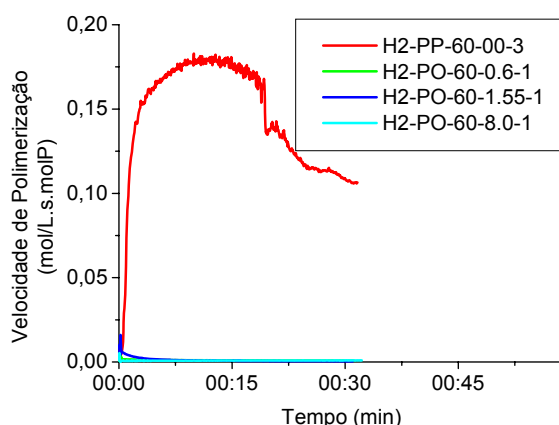


Figura 41. Velocidade de polimerização de propileno na copolimerização com 1,7-octadieno a 60°C com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Devido à queda aguda da velocidade de polimerização, não foi possível realizar as copolimerizações, a temperaturas menores de polimerização (40 e 20°C), para ambos os sistemas catalíticos, já que nessas temperaturas só foram recuperados traços de polímero e a velocidade de polimerização registrada foi muito menor que o erro inserido pelo fluxímetro. Desta forma, só serão apresentados os resultados obtidos para ambos os sistemas a 60°C .

5.2.2. Efeito do catalisador na atividade catalítica dos copolímeros

Ao contrário do que aconteceu com vários copolímeros de etileno [1], em geral, nos copolímeros de propileno avaliados nesta Dissertação foi observada uma queda drástica da atividade catalítica com a presença dos diferentes comonômeros no meio reacional.

A Figura 42 mostra o efeito do tipo de catalisador na atividade catalítica nas copolimerizações do propileno com 1,5-ciclooctadieno nas diferentes temperaturas de reação.

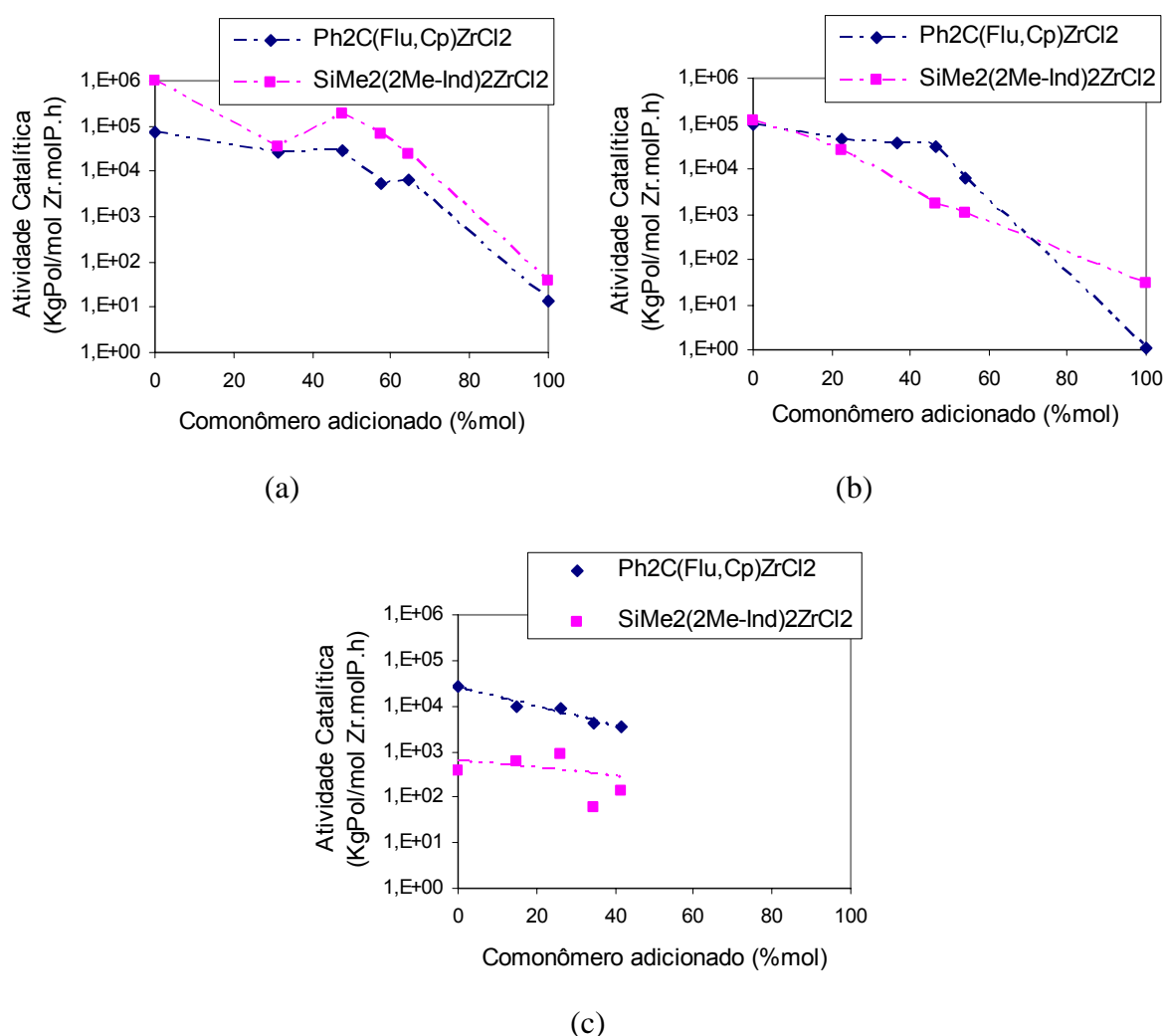


Figura 42. Efeito do tipo de catalisador na atividade catalítica nos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno a (a) 60 °C, (b) 40 °C e (c) 20 °C

Um ligeiro efeito sinérgico (conhecido como efeito do comonômero) foi observado com o catalisador SiMe₂(2Me-Ind)₂ZrCl₂ a 20 °C como foi mostrado no

perfil cinético apresentado anteriormente. Este efeito é caracterizado pelo aumento da velocidade de polimerização na presença do comonômero.

A influência do incremento do comonômero na queda da atividade catalítica foi mais evidente a altas temperaturas. Assim, a atividade catalítica caiu agudamente à medida que foi incrementada a concentração de comonômero no meio reacional. Este efeito foi muito mais visível com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e, embora o mesmo efeito tenha sido apresentado com o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu,Cp})\text{ZrCl}_2$, este incremento não foi tão drástico.

A inserção do comonômero volumoso 1,5-ciclooctadieno pode incrementar o impedimento estérico bloqueando o centro ativo para a próxima inserção de propileno e, desta forma, ocasionando processos de terminação de cadeia e de isomerização. Uma forma de avaliar este efeito, seria quantificando as inserções 1,3 de propileno na cadeia polimérica, por ressonância magnética nuclear de ^{13}C , mas seriam precisos longos tempos de acumulação para poder quantificar estes defeitos.

Na Figura 43 pode-se observar o efeito do catalisador na atividade catalítica nas copolimerizações do propileno com isopreno nas diferentes temperaturas de reação.

Nestas polimerizações, o efeito do comonômero foi observado novamente com o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20 °C. Nos outros casos, a atividade catalítica tendeu a diminuir com o incremento da concentração de comonômero no meio reacional.

A queda da atividade catalítica com a diminuição da temperatura teve efeitos similares para ambos os sistemas catalíticos, do mesmo modo que nas copolimerizações de propileno/1,5-ciclooctadieno.

O efeito do catalisador na atividade catalítica nas copolimerizações do propileno com 1,7-octadieno é mostrado na Figura 44.

Ambos os sistemas catalíticos foram altamente influenciados pela presença de comonômero no meio reacional. Desta forma, a atividade catalítica caiu notavelmente quando aumentado o teor de comonômero no meio reacional, chegando a valores próximos de zero quando o 1,7-octadieno é homopolimerizado.

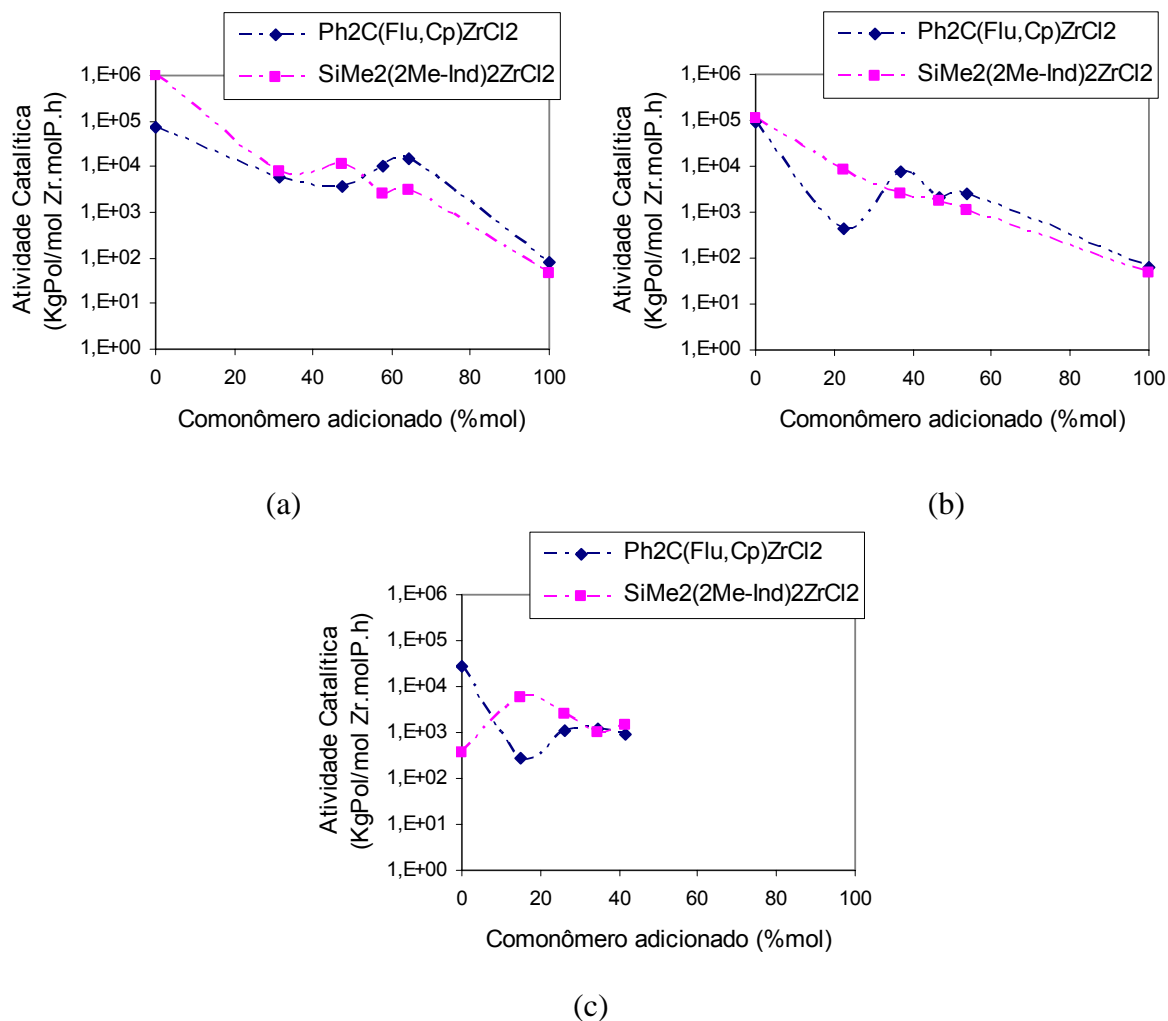


Figura 43. Efeito do tipo de catalisador na atividade catalítica nos copolímeros de propileno/isopreno a (a) 60 °C, (b) 40 °C e (c) 20 °C

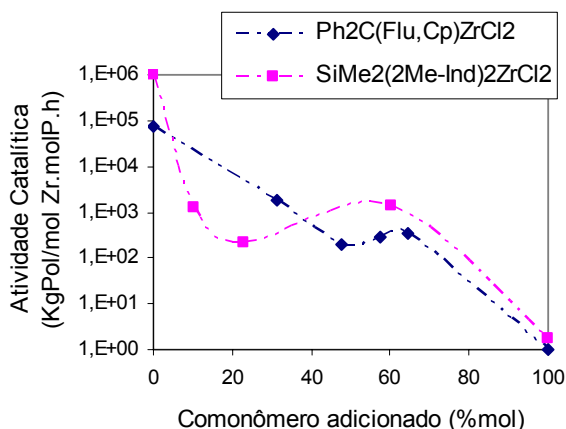


Figura 44. Efeito do tipo de catalisador na atividade catalítica nos copolímeros de propileno/1,7-octadieno a 60°C

5.2.3. Efeito do teor de comonômero nas propriedades térmicas dos copolímeros

As Figuras 45 a 56 mostram o comportamento térmico dos copolímeros de propileno/comonômeros catalisados com o sistema de catalisador sindio e iso-específico. De acordo com a literatura [85], a distribuição inter ou intramolecular de comonômero é principalmente dependente do sistema catalítico e das condições de polimerização. Tem sido demonstrado em trabalhos anteriores [86] que a regio- e estereorregularidade da inserção de propileno têm influência na rede cristalina do polímero. Picos de fusão múltiplos nas endotermas de DSC são característicos do polipropileno sindiotático (Figuras 45 a 47 e 51 a 53). sPP apresenta um comportamento polimórfico com quatro formas cristalinas descritas amplamente na literatura [87]. O primeiro pico de fusão, de menor temperatura, corresponde à fusão dos cristais primários e secundários formados na temperatura de cristalização correspondente. O segundo pico de fusão, de maior temperatura, representa a fusão dos cristais recristalizados e formados durante uma subsequente endoterma de aquecimento [88, 89].

Na Figura 45-a (polímeros obtidos na temperatura reacional de 60° C), pode ser observada a presença de duas T_m s para os PPs e os copolímeros. O incremento de 1,5-ciclooctadieno provocou um estreitamento dos picos de fusão, além de fazer mais evidente a presença do segundo pico. Deste modo, a área embaixo da curva aumentou gradativamente com o incremento do teor de comonômero até que maiores quantidades de 1,5-ciclooctadieno quebraram a cristalinidade do polímero. Além disso, houve uma diminuição no valor da menor T_m e um aumento da maior T_m , exceto para o copolímero com maior concentração de comonômero.

Observou-se também um aumento interessante da temperatura de cristalização dos copolímeros (Figura 45-b), desde temperaturas menores que 40° C (não observadas pelas limitações do equipamento) até 76° C, para a penúltima concentração de comonômero.

O mesmo comportamento de estreitamento dos picos de fusão apresentado pelos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno obtidos a 60° C foi apresentado também nos obtidos a 40° C (Figura 46), porém a diminuição da cristalinidade não se fez tão evidente possivelmente pela baixa incorporação do comonômero nesta temperatura, e também porque a fração molar máxima de comonômero adicionada

nesta temperatura (54 %molar) foi menor que a máxima adicionada na temperatura de 60° C (64,5 %molar). No entanto, observou-se um incremento maior da temperatura de cristalização, chegando até temperaturas maiores de 80° C.

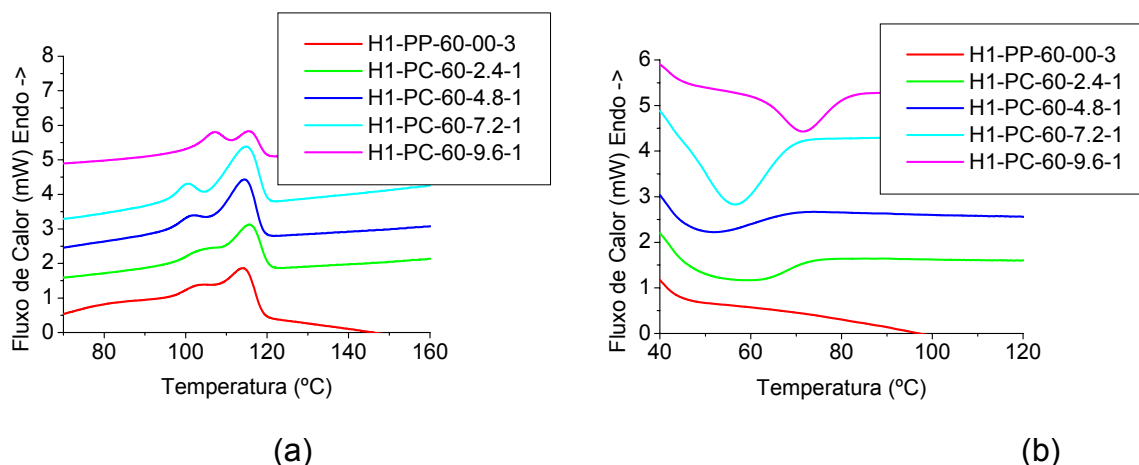


Figura 45. Efeito do teor de 1,5-ciclooctadieno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, T_p : 60 °C

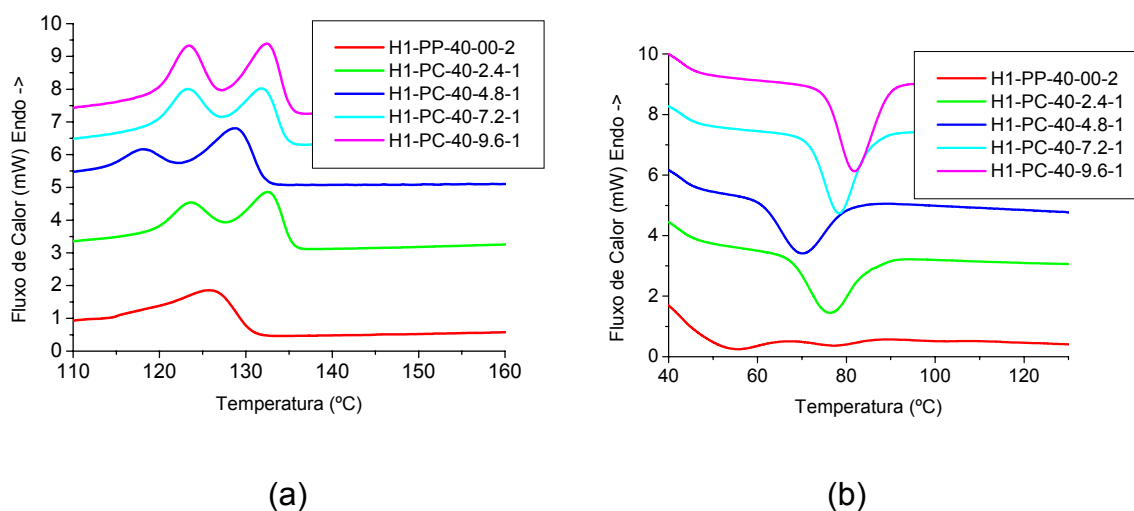


Figura 46. Efeito do teor de 1,5-ciclooctadieno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, T_p : 40 °C

Nos polímeros sintetizados na temperatura de 20° C (Figura 47), foi observado um estreitamento dos picos, tanto de fusão como de cristalização porém, ao contrário das outras temperaturas, a presença de 1,5-ciclooctadieno fez desaparecer o segundo pico de fusão. No caso da temperatura de cristalização, estes copolímeros apresentaram o mesmo comportamento que nas outras temperaturas, isto é, o incremento da T_c com o aumento do teor de comonômero

adicionado. No entanto, este incremento foi ainda mais significativo quando comparado com os obtidos nas temperaturas reacionais anteriores chegando a 119° C para o copolímero com maior conteúdo de comonômero.

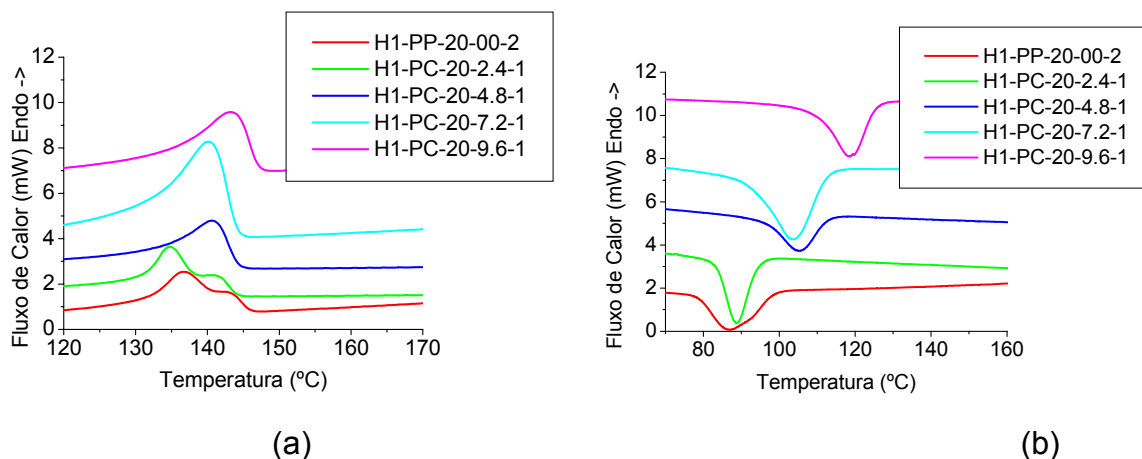


Figura 47. Efeito do teor de 1,5-ciclooctadieno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, T_p : 20 °C

Nas Figuras 48 a 50 é apresentado o comportamento térmico das copolimerizações de propileno/1,5-ciclooctadieno com o catalisador isoespecífico. Pode-se observar, para as três temperaturas de polimerização, um estreitamento dos picos tanto de fusão como de cristalização e, principalmente, um aumento evidente da entalpia de fusão dos copolímeros sintetizados em maiores temperaturas. Isto é provavelmente devido ao fato de que este comonômero volumoso diminuiu a quantidade de estereodefeitos na inserção do propileno.

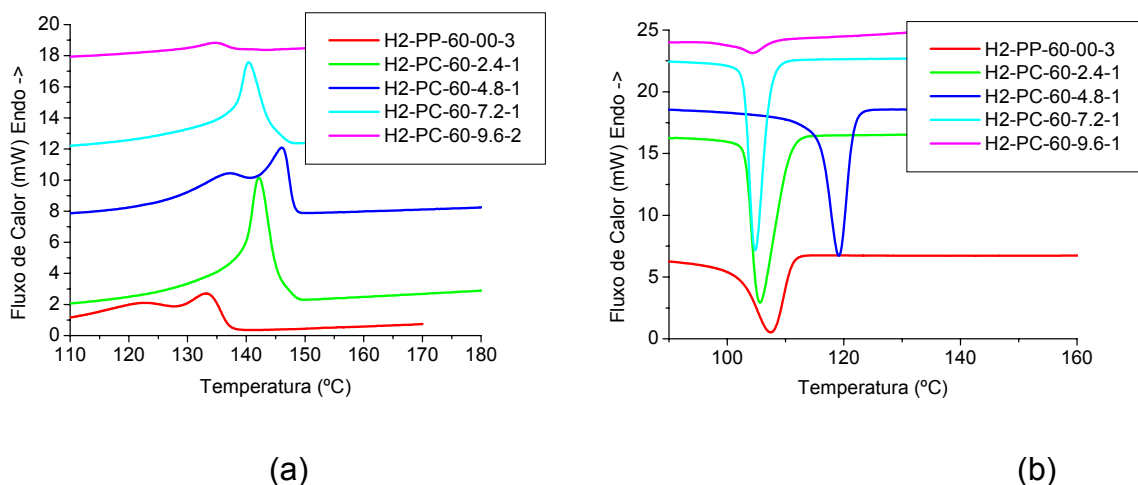


Figura 48. Efeito do teor de 1,5-ciclooctadieno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, T_p : 60 °C

Com este catalisador, foi observado que a temperatura de cristalização, em geral, foi mantida constante para os polímeros obtidos em todas as temperaturas de polimerização, demonstrando que o 1,5-ciclooctadieno não conseguiu ser inserido com facilidade na cadeia do polipropileno, porém teve um efeito no controle da inserção do propileno. Este efeito pode ser atribuído a dois motivos: (1) ao impedimento estérico causado por este comonômero quando se encontra próximo ao sítio ativo, regulando deste modo a inserção do propileno pela diminuição da velocidade de polimerização e (2) se a última unidade inserida foi o 1,5-ciclooctadieno, ele inibe a inserção 2,1 do propileno, novamente devido ao impedimento estérico causado por este comonômero volumoso.

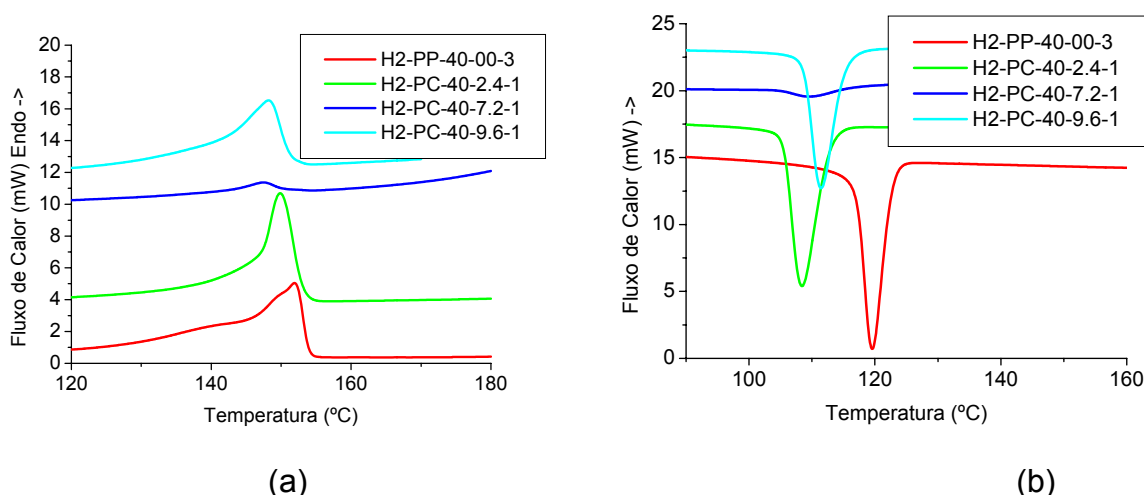


Figura 49. Efeito do teor de 1,5-ciclooctadieno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, T_p : 40 °C

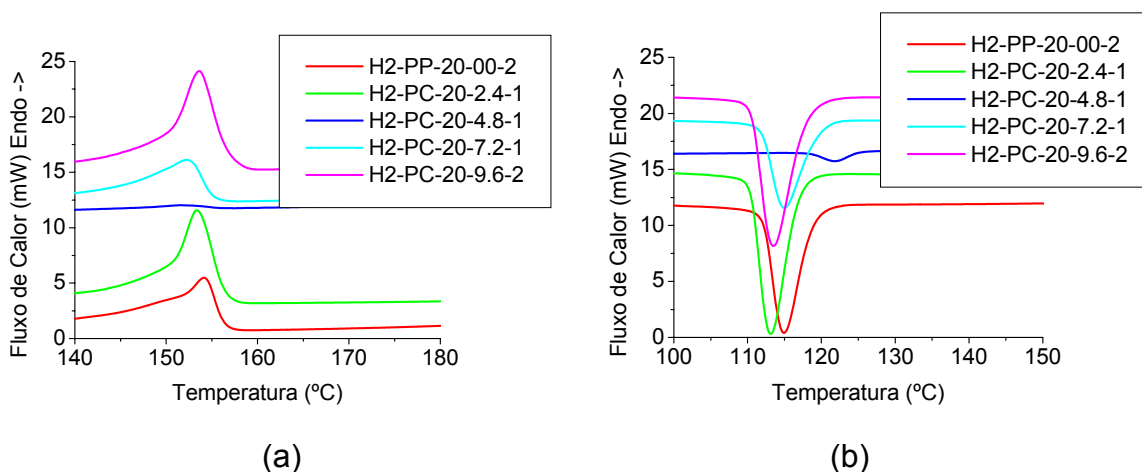


Figura 50. Efeito do teor de 1,5-ciclooctadieno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, T_p : 20 °C

O comportamento térmico dos copolímeros propileno/isopreno com o catalisador sindioespecífico é mostrado nas Figuras 51 a 53. Observou-se, em todos os casos, um estreitamento do pico de fusão e de cristalização junto com uma posterior diminuição da área sob a curva pela diminuição da cristalinidade com o aumento do teor de comonômero adicionado.

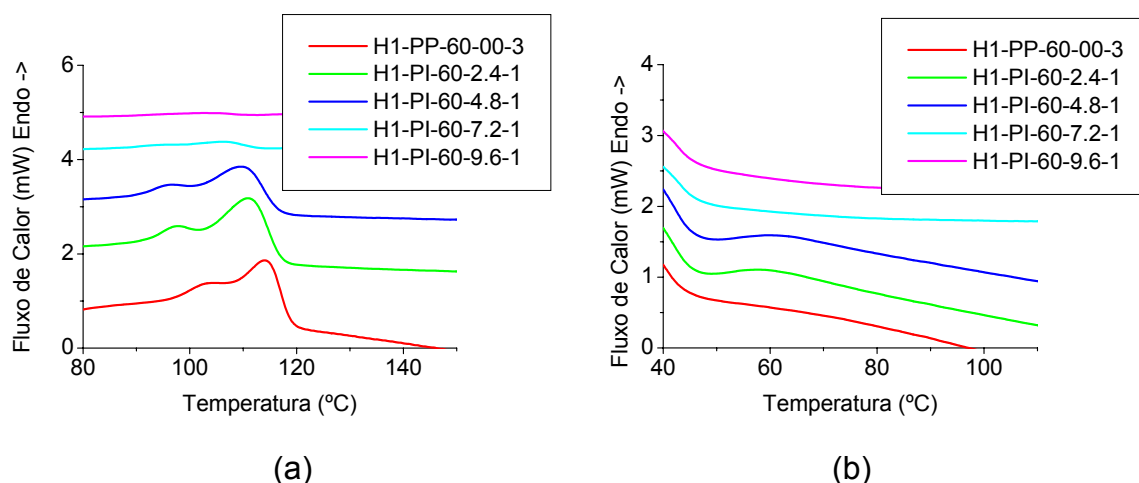


Figura 51. Efeito do teor de isopreno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, T_p : 60 °C

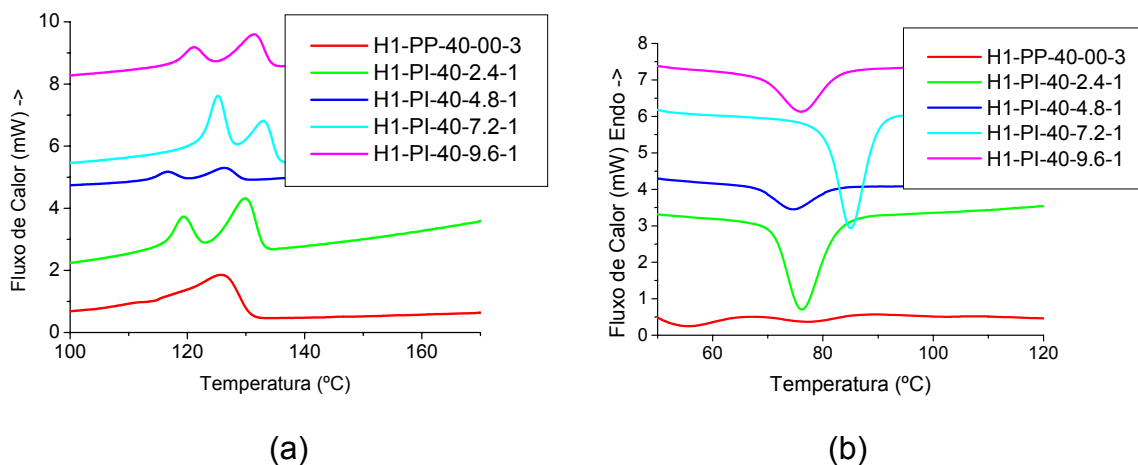


Figura 52. Efeito do teor de isopreno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, T_p : 40 °C

Na Figura 53, pode se observar que, à medida que a quantidade de isopreno aumenta no copolímero, o segundo pico de fusão desaparece.

Nas Figuras 54 a 56 é apresentado o comportamento térmico dos copolímeros propileno/isopreno sintetizados nas diferentes temperaturas reacionais com o catalisador isoespecífico.

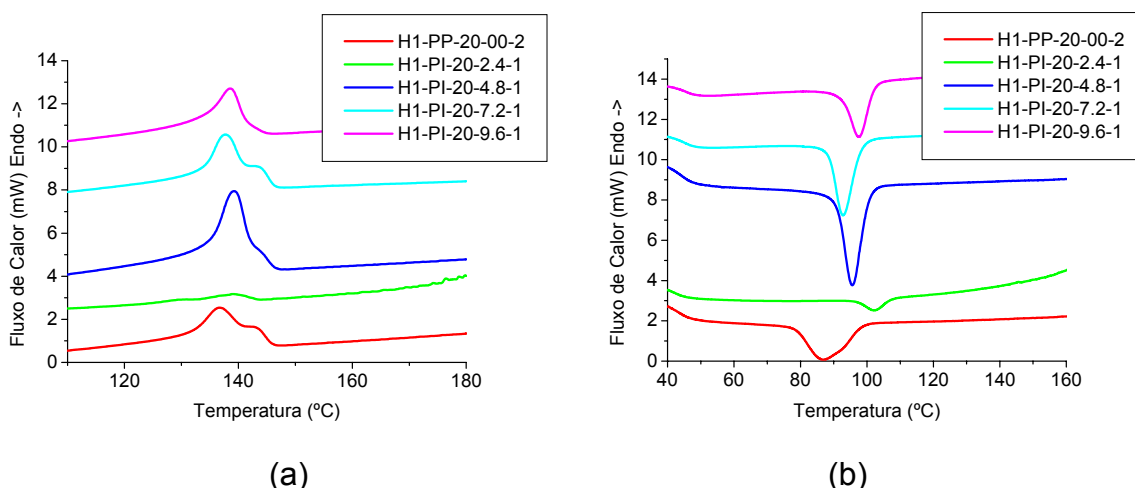


Figura 53. Efeito do teor de isopreno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, T_p : 20 °C

Nos polímeros obtidos em todas as temperaturas estudadas observou-se um estreitamento do pico de fusão quando foi aumentado o teor de isopreno no meio reacional. Neste caso, acredita-se que a incorporação de isopreno diminui o tamanho das seqüências cristalizáveis de iPP, favorecendo uma distribuição de seqüências mais estreita e, deste modo, cristais com comprimentos de seqüência próximos podem cristalizar em lamelas com espessuras similares. Estas lamelas apresentarão picos de fusão estreitos nas endotermas de fusão de DSC. Entretanto, altos conteúdos de isopreno (Figura 54), diminuem de forma significativa as seqüências do iPP, assim as seqüências cristalizáveis não chegam a ser o suficientemente longas para formar dobras de cadeias e, em conseqüência, baixas cristalinidades são encontradas.

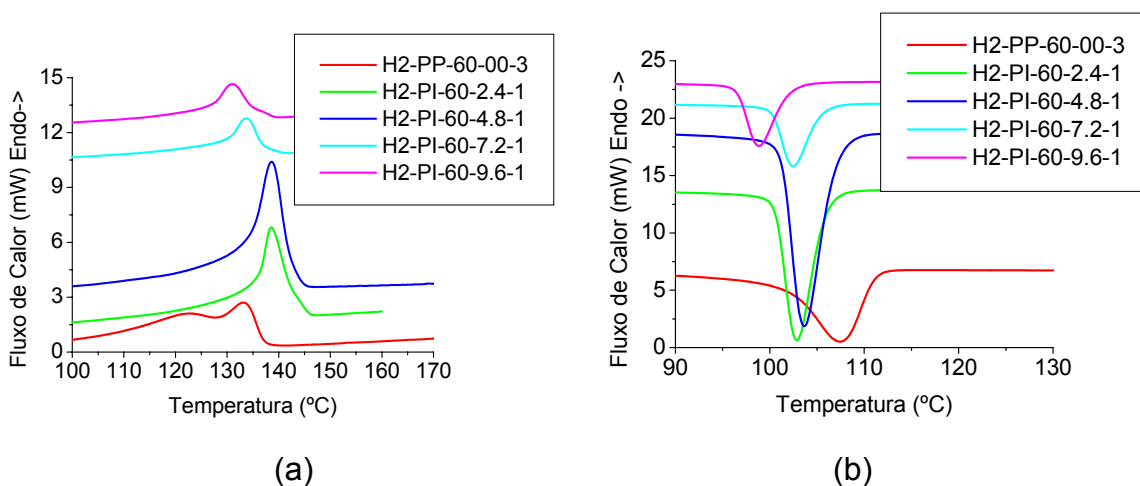


Figura 54. Efeito do teor de isopreno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, T_p : 60 °C

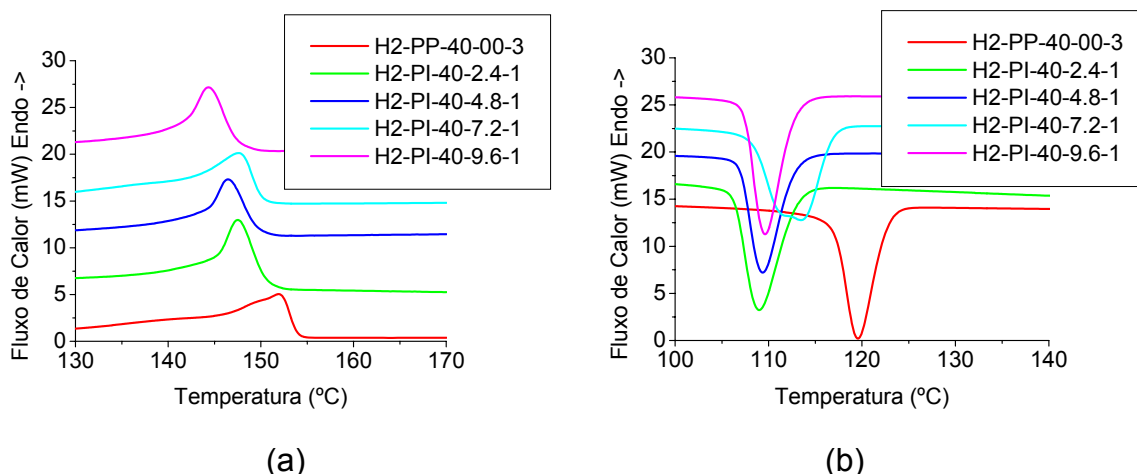


Figura 55. Efeito do teor de isopreno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, T_p : 40 °C

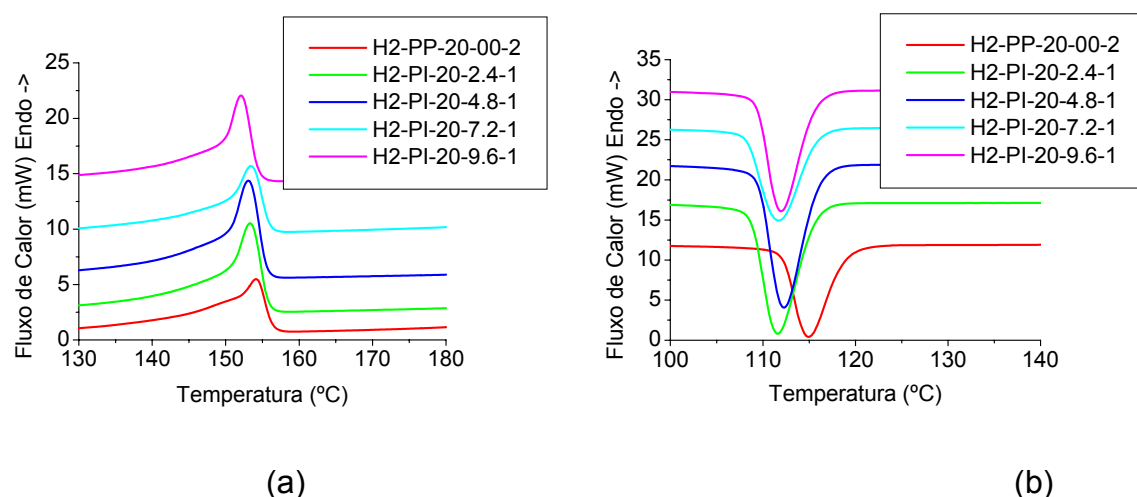


Figura 56. Efeito do teor de isopreno nas curvas de (a) fusão e (b) cristalização dos copolímeros. Catalisador: $\text{SiMe}_2(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, T_p : 20 °C

No caso dos copolímeros de propileno/1,7-octadieno sintetizados com os dois catalisadores, as baixas atividades encontradas ainda nas maiores temperaturas de polimerização impossibilitaram a avaliação do comportamento térmico destes copolímeros.

5.2.4. Efeito do catalisador nas propriedades térmicas dos copolímeros

Esta seção tem como objetivo mostrar de forma comparativa as mudanças observadas nas propriedades térmicas quando usados ambos os diferentes sistemas catalíticos, avaliando a influência de cada sistema catalítico. A discussão do comportamento e do efeito de cada uma das outras variáveis de polimerização já foram discutidas na seção anterior. Deste modo, a temperatura de fusão (a), a

temperatura de cristalização (b) e o grau de cristalinidade (c) foram plotados em função do conteúdo de comonômero adicionado na reação, para ambos os sistemas catalíticos usados.

Em todos os casos, foi encontrado que tanto a temperatura de fusão, a temperatura de cristalização, como o grau de cristalinidade, foram maiores quando usado o sistema isoespecífico, para todas as concentrações de comonômero usadas, demonstrando a maior regularidade cristalina obtida como este sistema catalítico.

Nos copolímeros propileno/1,5-ciclooctadieno (Figuras 57 a 59), observa-se que a temperatura de fusão não é muito influenciada pela presença de comonômero para ambos os sistemas catalíticos usados. No entanto, o grau de cristalinidade teve uma tendência a aumentar, especialmente quando altas temperaturas de polimerização foram usadas, onde os estéreos erros se apresentariam com maior frequência.

Inexplicavelmente, foi observado um forte incremento da temperatura de cristalização do PP (aprox 30° C) quando foi usado, na sua síntese, o catalisador sindioespecífico. Este comportamento foi apresentado em todas as temperaturas de polimerização avaliadas, indicando que cristais maiores e mais perfeitos foram obtidos nas reações com a adição deste comonômero.

Nos copolímeros isotáticos de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados nas menores temperaturas (Figuras 58c e 59c), foi observada uma queda brusca do grau de cristalinidade. Este comportamento pode ser atribuído aos baixos rendimentos obtidos nestas reações de polimerização, o que aumentou a concentração relativa de resíduos catalíticos na amostra polimérica, e mostrou, graus de cristalinidade muito menores aos reais.

Da mesma forma que nas copolimerizações de propileno/1,5-ciclooctadieno, nos copolímeros propileno/isopreno (Figura 60 a 62) não foi encontrado um grande efeito do comonômero na temperatura de fusão quando usados ambos os sistemas catalíticos. Foi observado, também, que tanto os homopolímeros de propileno como os copolímeros propileno/isopreno sintetizados com o sistema catalítico isoespecífico, mostraram maiores temperaturas de fusão, cristalização e grau de cristalinidade que suas contrapartes sintetizadas com o sistema sindioespecífico. Por outro lado, a temperatura de cristalização dos copolímeros sintetizados com o catalisador sindioespecífico foi incrementada gradativamente à medida que foi

adicionado isopreno no meio reacional. Ao contrário, o catalisador isoespecífico teve uma ligeira tendência a diminuir a temperatura de cristalização com o incremento do comonômero.

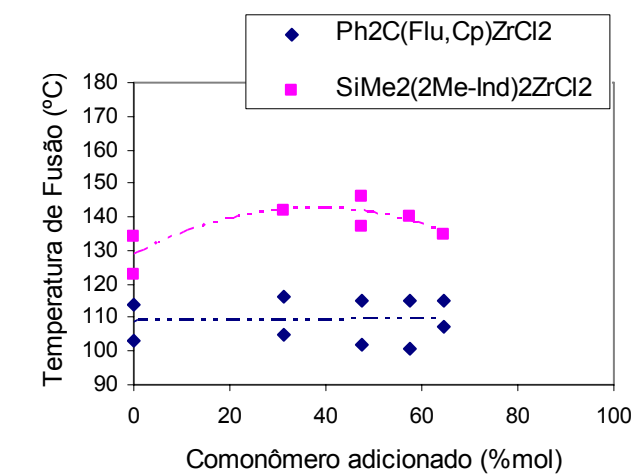
Em alguns copolímeros, também nas menores temperaturas (Figuras 61c e 62c), foi observada uma queda aguda do grau de cristalinidade. Acredita-se, também, que a presença de altas quantidades de resíduo catalítico, causada pelos baixos rendimentos obtidos, atrapalhou a leitura real do grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade para ambos os catalisadores, tendeu a aumentar quando baixas concentrações de comonômero foram adicionadas. Maiores concentrações de isopreno evitaram a formação de cristais pela interrupção das seqüências cristalizáveis do PP..

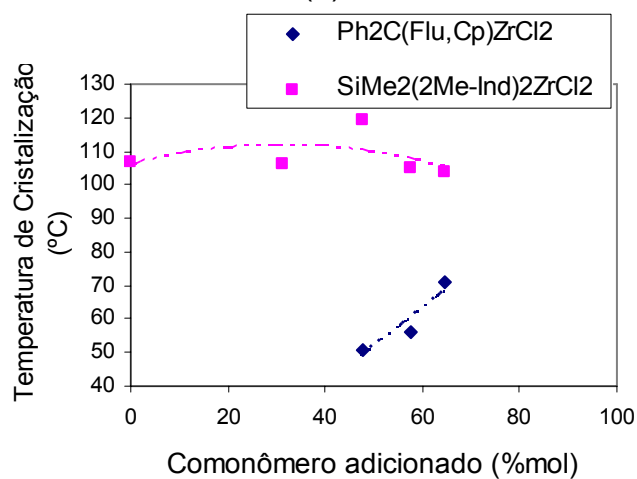
As temperaturas de cristalização destes copolímeros sintetizados a 60° C com o catalisador sindioespecífico não foram apresentadas por estarem embaixo da faixa de leitura do equipamento.

A Figura 63 apresenta o efeito do catalisador nos copolímeros propileno/1,7-octadieno a 60° C. Poucos dados foram coletados para este copolímero pelo pouco rendimento obtido com ambos os catalisadores, mesmo em altas temperaturas.

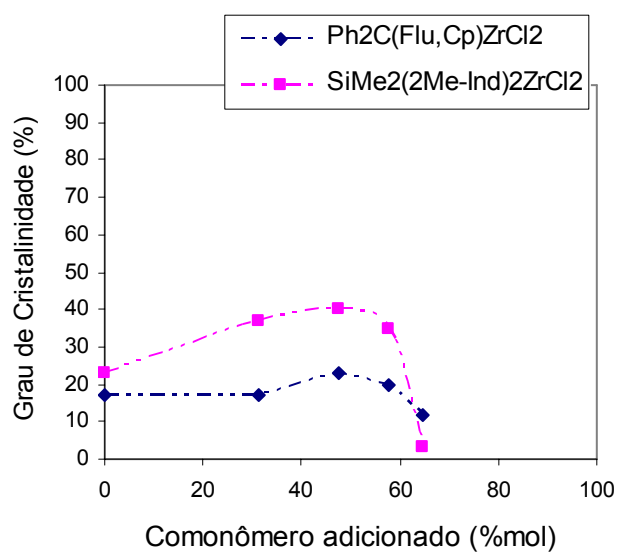
Para o catalisador isoespecífico, foi observada uma diminuição da temperatura de fusão, cristalização e grau de cristalinidade quando adicionado 1,7-octadieno. Para o catalisador sindioespecífico, foram testadas duas amostras por calorimetria de varredura diferencial, mas não apresentaram cristalinidade.



(a)

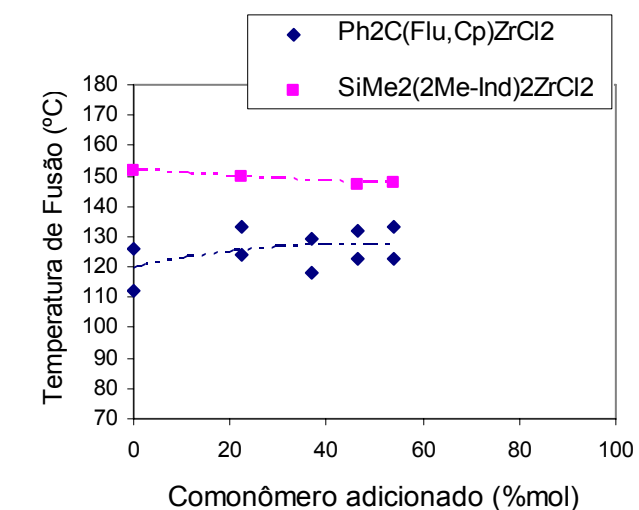


(b)

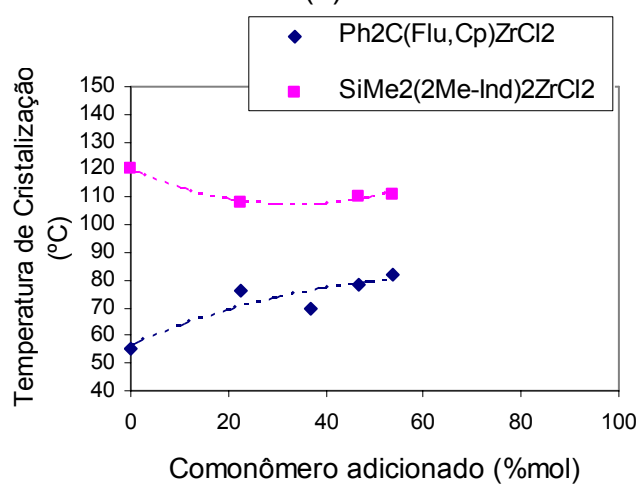


(c)

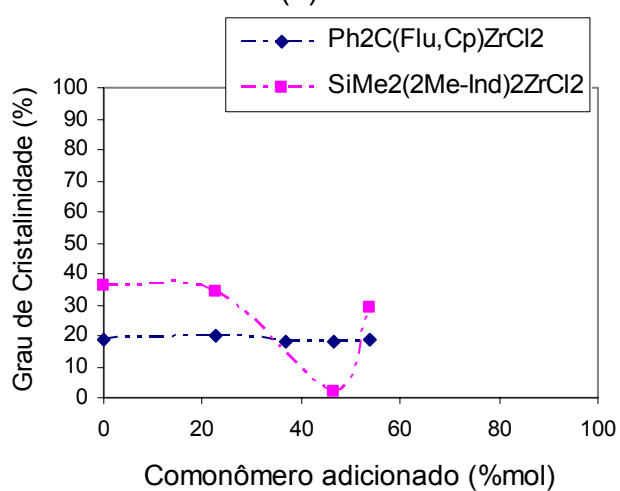
Figura 57. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno a 60°C



(a)



(b)



(c)

Figura 58. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno a 40°C

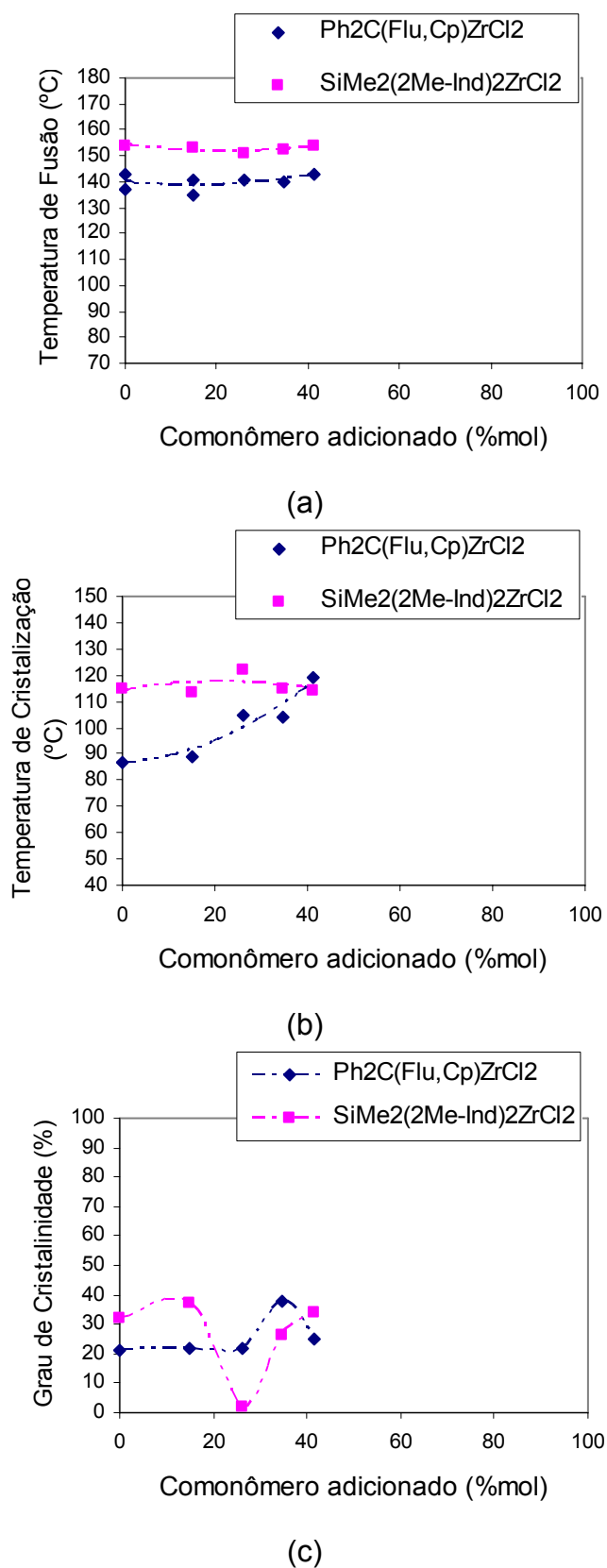


Figura 59. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno a 20°C

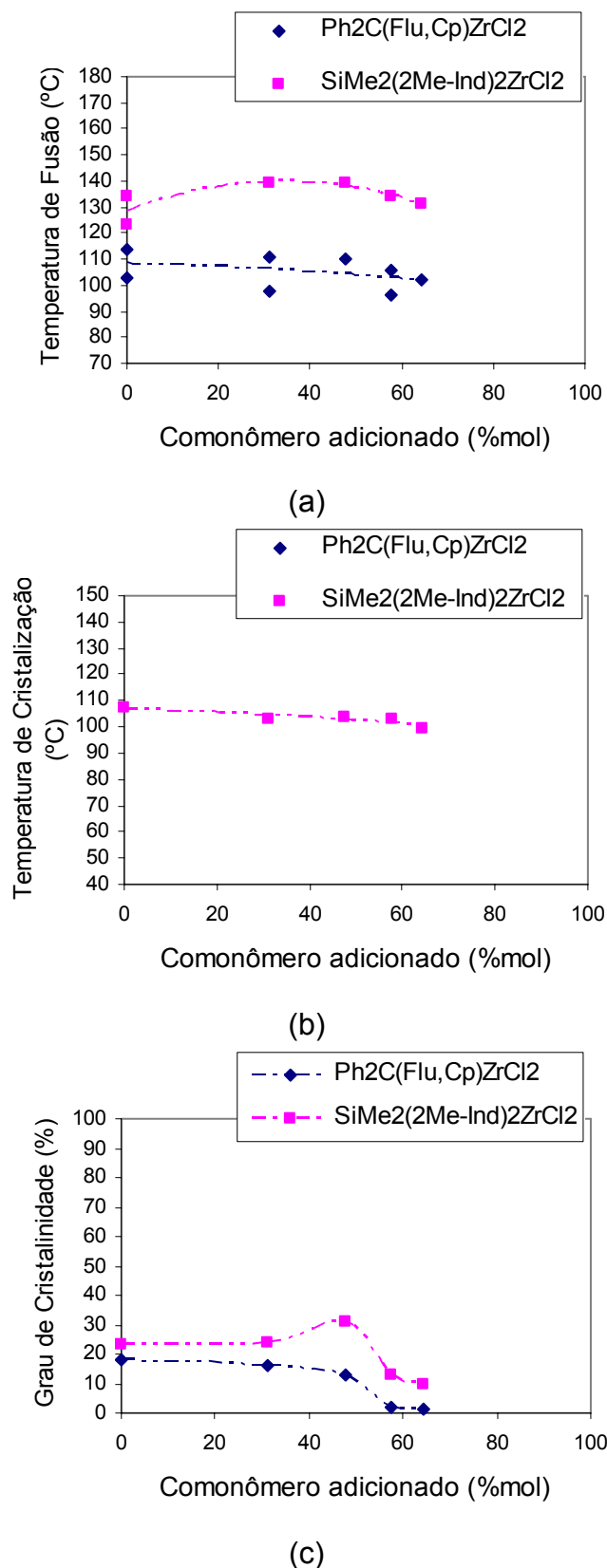
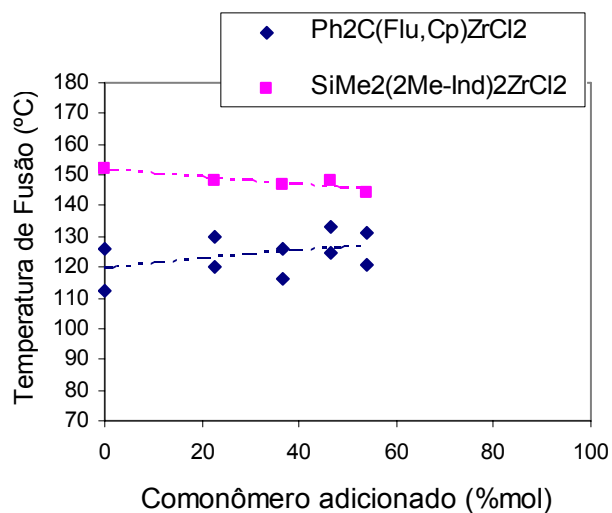
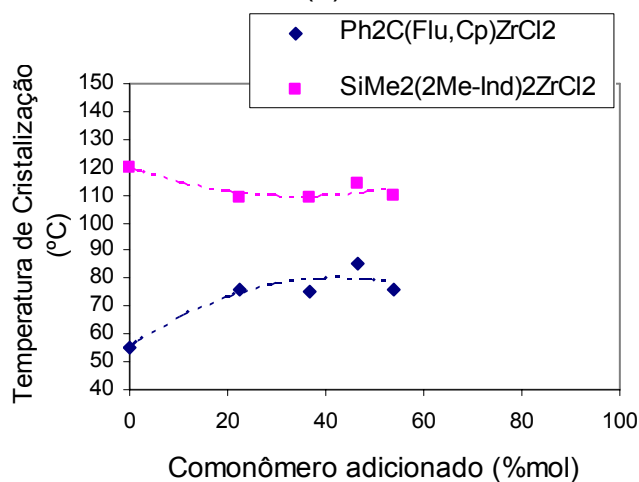


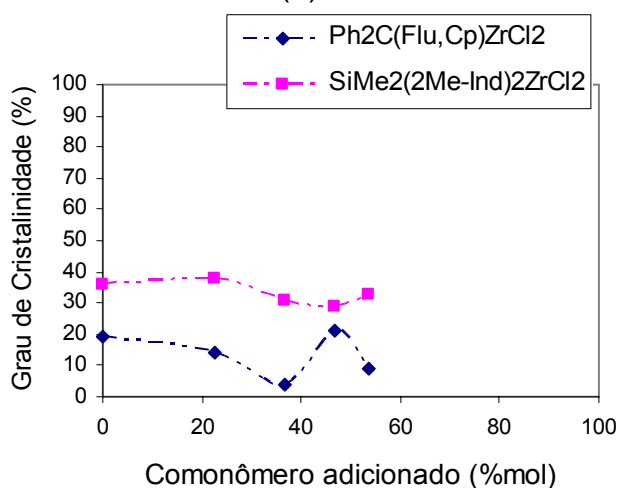
Figura 60. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/isopreno a 60°C



(a)



(b)



(c)

Figura 61. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/isopreno a 40°C

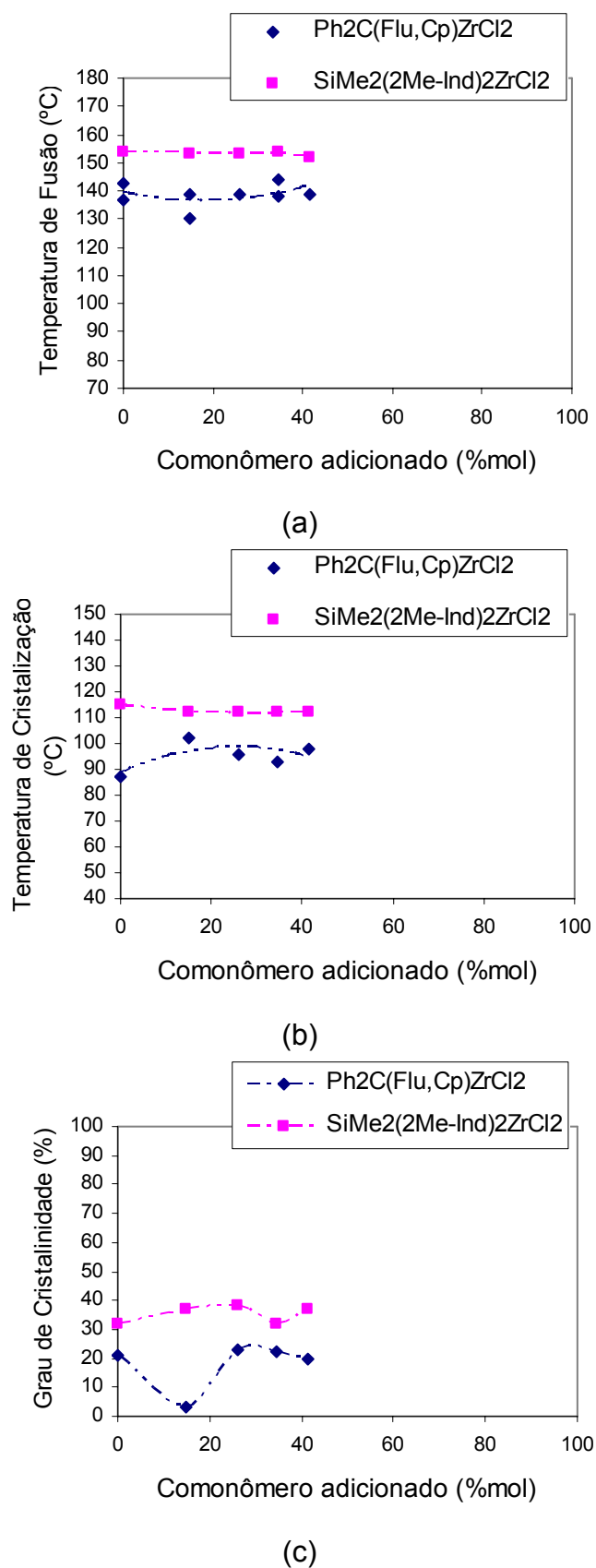


Figura 62. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/isopreno a 20°C

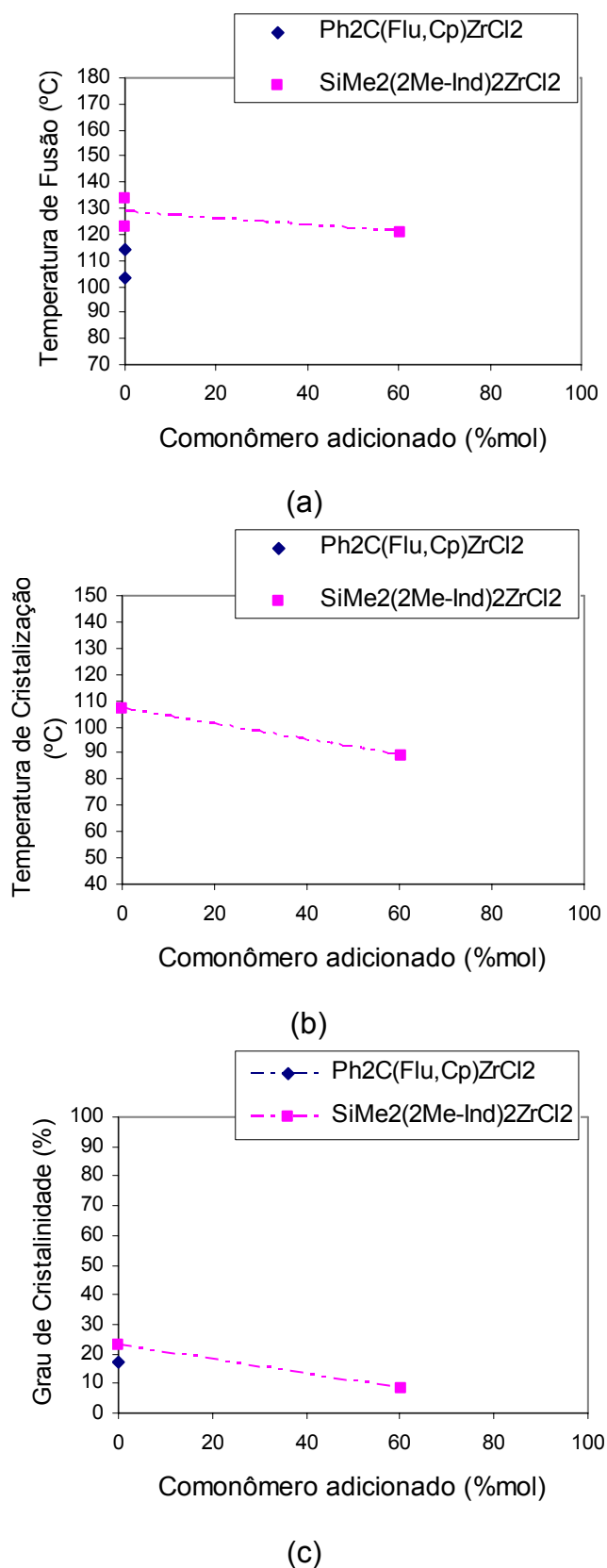


Figura 63. Efeito do tipo de catalisador na (a) temperatura de fusão, (b) temperatura de cristalização e (c) grau de cristalinidade dos copolímeros de propileno/1,7-octadieno a 60°C

5.2.5. Efeito da temperatura e do comonômero no grau de estereoregularidade dos copolímeros e na incorporação do comonômero

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) provê uma forma semiquantitativa de avaliação do grau de estereoregularidade. Assim, as bandas usadas no FTIR, na realidade, são bandas mais sensíveis à formação de hélices regulares isotáticas do que à isotaticidade propriamente dita. As Figuras 64 e 65 apresentam o grau de estereoregularidade, medido pela razão entre as bandas características da conformação helicoidal do polipropileno sindiotático e isotático (A_{868} e A_{995}) divididas pela banda de referência interna (A_{970}) [77, 78]. Pode ser observado que o grau de estereoregularidade foi bem mais influenciado pelo comonômero quando foi usado o sistema sindioespecífico. Tanto o 1,5-ciclooctadieno como o isopreno tiveram a tendência de aumentar a estereoregularidade quando baixos teores de comonômero foram adicionados ao meio reacional.

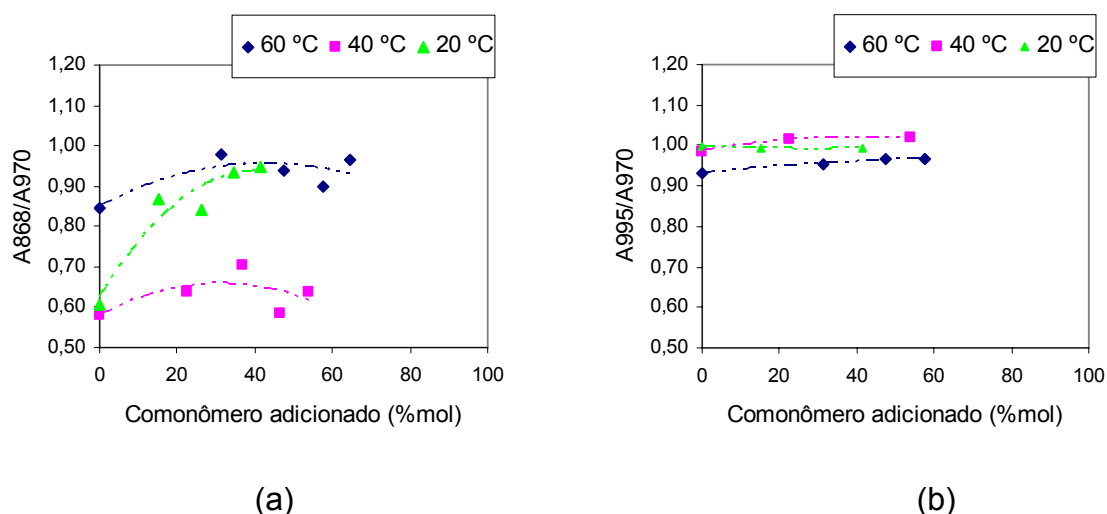


Figura 64. Efeito da temperatura e concentração de comonômero no grau de estereoregularidade dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com (a) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e (b) $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

É importante notar que, na análise das bandas A_{868}/A_{970} para o polipropileno sindiotático e copolímeros, observou-se que maiores valores da razão entre essas bandas foram obtidos para polímeros sintetizados a maiores temperaturas de polimerização. Isto poderia indicar um aumento da sindiotaticidade com o aumento da temperatura de polimerização. No entanto, os resultados de T_m e X_c mostraram o comportamento contrário, i.e., diminuição de T_m e X_c com o aumento da temperatura

de polimerização, como era esperado. A literatura [78] apontou a razão A_{868}/A_{970} como característica de sindiotaticidade do polipropileno, porém, neste trabalho, não foi observada essa correspondência em nenhum dos homo e copolímeros sindiotáticos testados.

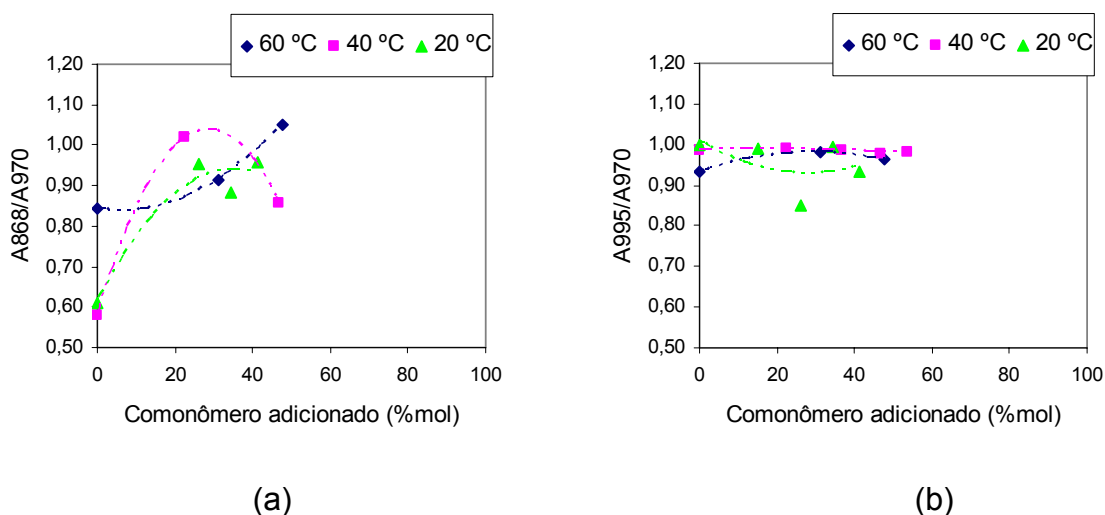


Figura 65 . Efeito da temperatura e concentração de comonômero no grau de estereorregularidade dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com (a) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e (b) $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Segundo a literatura [84], a concentração de monômero também tem um efeito na estereoregularidade. Assim, a diminuição da concentração de propeno no meio reacional diminui a isotaticidade do polipropileno quando um catalisador metalocênico com simetria C_2 ($\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$) é usado. Isto é devido às reações de isomerização mencionadas em capítulos anteriores.

A técnica de FTIR foi usada principalmente na determinação de estereorregularidade dos copolímeros, no entanto os espectros apresentados no Anexo B mostram discretamente a incorporação dos comonômeros pela aparição de algumas bandas diferentes às apresentadas pelos homopolímeros de propileno.

Os Anexos B-4 e B-5 mostram os espectros de FTIR dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com os dois tipos de catalisadores usados. Estes espectros demonstram mais uma vez que a porcentagem de incorporação deste monômero foi extremadamente baixa, ainda quando foram usadas altas concentrações e altas temperaturas de polimerização. No entanto, maiores diferenças foram observadas nos espectros dos copolímeros de propileno/isopreno (Anexos B-6 e B-7) e propileno/1,7-octadieno (Anexo B-8) quando comparados com

os homopolímeros de propileno, pelo aparecimento das bandas a 1100cm^{-1} e 1024cm^{-1} correspondentes à duplas ligações. Estas bandas foram mais evidentes a temperaturas de polimerização maiores. Foi observado também, que o catalisador sindioespecífico teve maior facilidade de incorporação do comonômero que o catalisador isoespecífico pela presença das bandas ainda em baixas temperaturas.

É importante enfatizar também que copolímeros com alto teor de isopreno sintetizados com o catalisador sindioespecífico (H1-PI-40-9.6-1) não foram completamente solúveis em TCE, ainda quando aplicadas temperaturas de refluxo. Este resultado indica que na copolimerização de propileno com grandes quantidades de isopreno, a formação de reticulações se fez presente.

5.3. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE C¹³ (¹³C-NMR)

A análise de ressonância magnética nuclear foi empregada neste caso para avaliar a mudança da estereorregularidade com a temperatura de polimerização e com o tipo e concentração de comonômero.

A Tabela 30 mostra o conteúdo de pentades mmmm e rrrr dos homopolímeros de propileno. Observa-se claramente um aumento drástico da estereorregularidade com a diminuição na temperatura de polimerização como já demonstrado amplamente na literatura.

Tabela 30. Deslocamento químico das pântades da região das metilas dos homopolímeros de propileno

AMOSTRA	mmmm	mmmr	Rmmr	mmrr	mrrmm +rmrr	mrrmr	Rrrr	rrrm	mrrm
H1-PP-60-00-3			21,504	21,231	21,011		20,480	20,351	
δ (ppm)			2,27	4,23	8,03	0	74,10	11,37	0
(%)	0	0							
H1-PP-40-00-2			21,504	21,223	21,011		20,472		
δ (ppm)			2,26	3,73	6,60	0	87,41	0	0
(%)	0	0							
H2-PP-60-00-3	22,058	21,777		21,254	21,049				20,099
δ (ppm)	72,53	10,63	0	8,60	4,32	0	0	0	3,93
(%)									
H2-PP-40-00-3	22,058	21,808		21,261	21,034				20,099
δ (ppm)	90,89	4,08	0	2,72	1,38	0	0	0	0,94
(%)									

H1^a-PP^b-60^c-00^d-3

^a H1: Catalisador sindioespecífico; H2: Catalisador Isoespecífico

^b PP: Homopolímero de propileno.

^c Temperatura de Polimerização (° C)

^d Concentração de comonômero

A Tabela 31 mostra a mudança do conteúdo de pentades rrrr com a incorporação dos diferentes comonômeros usados e a diferentes temperaturas. Pode ser confirmado que a presença de ambos os comonômeros 1,5-ciclooctadieno e isopreno incrementou significativamente a estereorregularidade do polipropileno, e este incremento se fez muito mais evidente quando usadas altas temperaturas de polimerização. Foi observado também que o isopreno teve um efeito maior no incremento da estereorregularidade quando comparado ao 1,5-ciclooctadieno.

Tabela 31. Deslocamento químico das pântades da região das metilas dos copolímeros de propileno usando o catalisador sindioespecífico

AMOSTRA		mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrrmm + rmrr	mrrmr	rrrr	rrrm	mrrm
H1-PP-60-00-3	δ (ppm)			21,504	21,231	21,011		20,480	20,351	
	(%)	0	0	2,27	4,23	8,03	0	74,10	11,37	0
H1-PC-60-9,6-1	δ (ppm)			21,496	21,216	21,003		20,472		
	(%)	0	0	2,85	5,16	9,77	0	82,21	0	0
H1-PI-60-9,6-1	δ (ppm)				21,216	21,003		20,472		
	(%)	0	0	0	2,53	10,70	0	86,78	0	0
H1-PP-40-00-2	δ (ppm)			21,504	21,223	21,011		20,472		
	(%)	0	0	2,26	3,73	6,60	0	87,41	0	0
H1-PC-40-9,6-1	δ (ppm)			21,512	21,231	21,018		20,480		
	(%)	0	0	2,22	3,56	4,96	0	89,26	0	0

H1^a-PC^b-60^c-9,6^d-1

^a H1: Catalisador sindioespecífico

^b PP: Homopolímero de propileno; PC: Copolímero propileno/ciclooctadieno; PI: Copolímero propileno/isopreno

^c Temperatura de Polimerização (° C)

^d Concentração de comonômero

Na Tabela 32 pode-se observar a mudança do conteúdo de pentades mmmm com a incorporação dos comonômeros usados e com a temperatura de polimerização. Neste caso também foi confirmado o incremento da estereorregularidade com o incremento do comonômero no meio reacional, porém, este efeito só foi observado nas maiores temperaturas.

Os copolímeros de propileno/isopreno sintetizados a 40° C, com ambos os sistemas catalíticos usados, não foram analisados por apresentarem baixa solubilidade no solvente usado (TCE).

A mudança da regiorregularidade não foi calculada, porque seriam precisos tempos de acumulação dos espectros muito mais longos para poder favorecer o aparecimento dos picos pertencentes a regioerros. Regioerros em polipropileno sindiotático obtido com catalisadores com simetria C_s ainda não foram determinados

em trabalhos anteriores. Os espectros de ^{13}C -NMR estão apresentados no Anexo A desta Dissertação.

Tabela 32. Deslocamento químico das pântades da região das metilas dos copolímeros de propileno usando o catalisador isoespecífico

AMOSTRA		mmmm	mmmr	rmmr	mrrr	mrrm +rmrr	rrrr	rrrm	mrrm
H2-PP-60-00-3	δ (ppm)	22,058	21,777		21,254	21,049			20,099
	(%)	72,53	10,63	0	8,60	4,32	0	0	3,93
H2-PC-60-4.8-1	δ (ppm)	22,088	21,800		21,284	21,125			19,994
	(%)	87,93	5,58	0	3,89	0,95	0	0	1,66
H2-PI-60-9.6-1	δ (ppm)	22,088	21,792		21,276	21,011			19,964
	(%)	86,48	6,16	0	2,90	1,28	0	0	1,69
H2-PP-40-00-3	δ (ppm)	22,058	21,808		21,261	21,034			20,099
	(%)	90,89	4,08	0	2,72	1,38	0	0	0,94
H2-PC-40-2.4-1	δ (ppm)	22,073	21,792	21,519	21,269	21,034	20,813	20,328	20,001
	(%)	88,60	3,62	0,76	2,64	1,78	0,77	0	0,70

H2^a-PC^b-60^c-4.8^d-1

^a H2: Catalisador isoespecífico

^b PP: Homopolímero de propileno; PC: Copolímero propileno/ciclooctadieno; PI: Copolímero propileno/isopreno

^c Temperatura de Polimerização (° C)

^d Concentração de comonômero

5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 66 mostra os difratogramas dos homopolímeros sintetizados com o catalisador sindioespecífico nas diferentes temperaturas de polimerização. Curiosamente foi observado um incremento da intensidade da reflexão 200 e 220 e o aparecimento do reflexão 020 com o incremento da temperatura de polimerização.

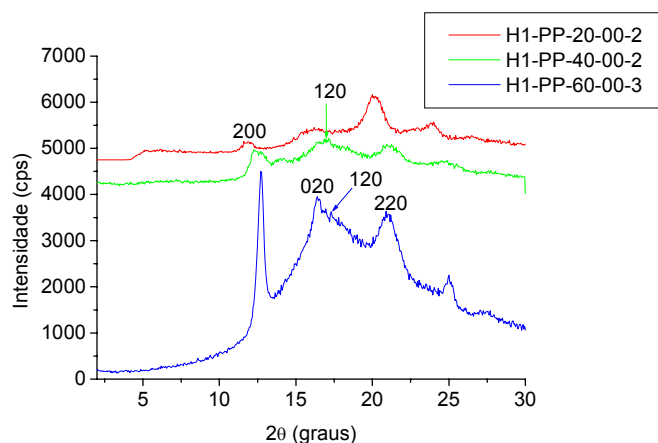


Figura 66. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos homopolímeros de propileno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Na Figura 67 pode ser observar os difratogramas dos homopolímeros de propileno sintetizados com o catalisador isoespecífico. Como esperado, foi observada uma diminuição da reflexão α com o incremento da temperatura de polimerização. O homopolímero sintetizado a 20° C mostra uma intensidade menor de todas as reflexões possivelmente devido à contaminação com celulose proveniente do papel filtro usado na recuperação do polímero.

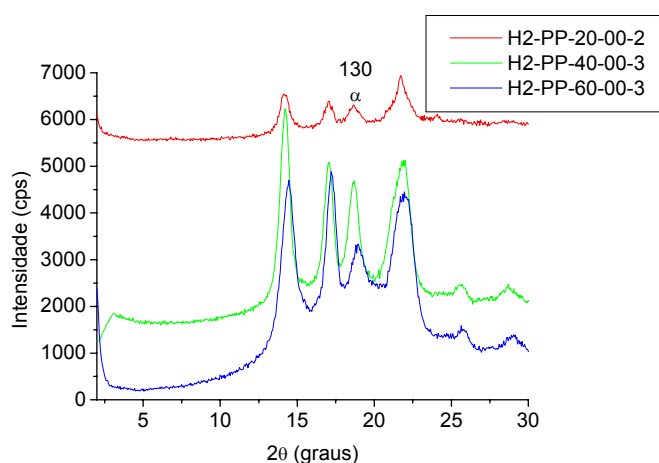


Figura 67. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos homopolímeros de propileno sintetizados com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Nas Figuras 68 a 73 são mostrados os difratogramas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com os catalisadores sindioespecífico e isoespecífico nas diferentes temperaturas de polimerização e nas Figuras 74 a 79 são mostrados os difratogramas dos copolímeros de propileno/isopreno. De forma geral, foi observada uma retenção da configuração do polipropileno em todas as concentrações de comonômero e em todas as temperaturas, no entanto, um alargamento dos picos foi observado quando incrementado o conteúdo de comonômero no meio reacional, indicando diminuição da cristalinidade com o incremento do comonômero, principalmente a altas temperaturas e, em consequência, incorporação do comonômero na cadeia do polipropileno. Esse efeito foi muito mais acentuado nos copolímeros contendo isopreno, indicando a maior facilidade de incorporação do isopreno na cadeia do polipropileno.

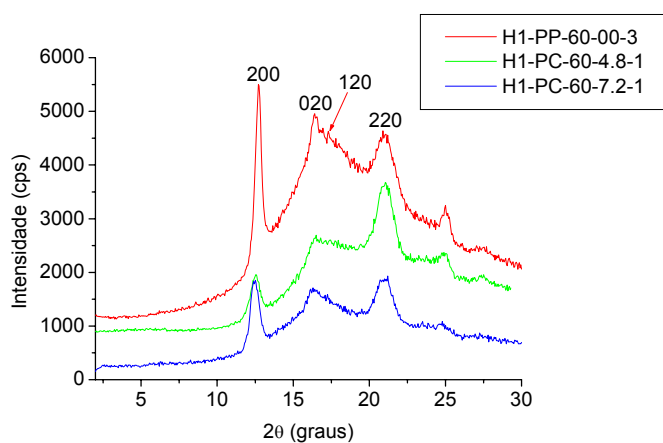


Figura 68. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60° C

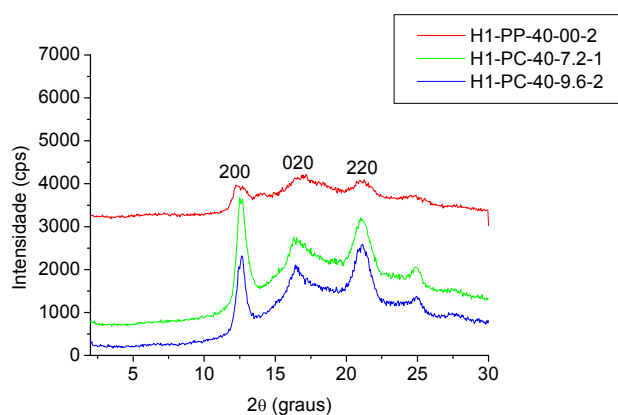


Figura 69. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40° C

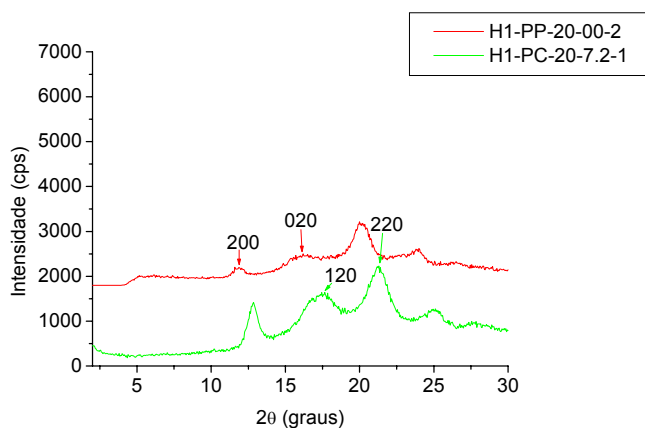


Figura 70. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 20° C

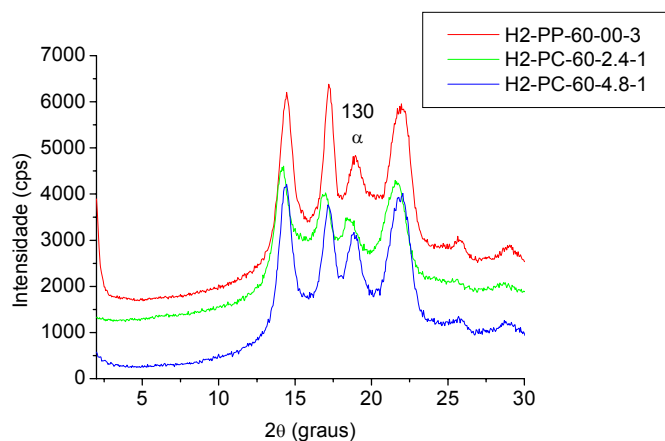


Figura 71. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60° C

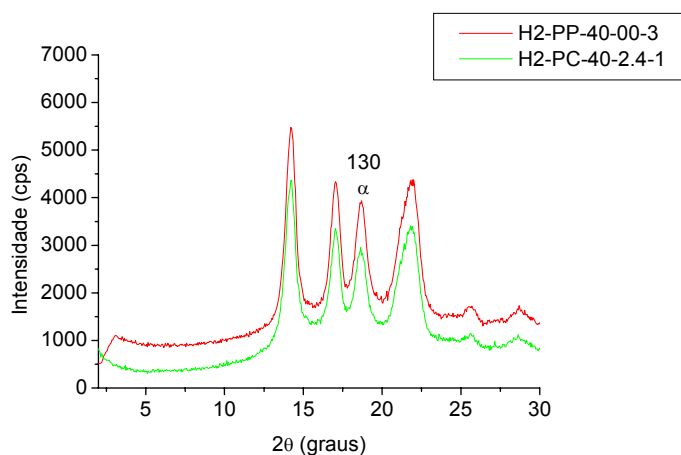


Figura 72. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 40° C

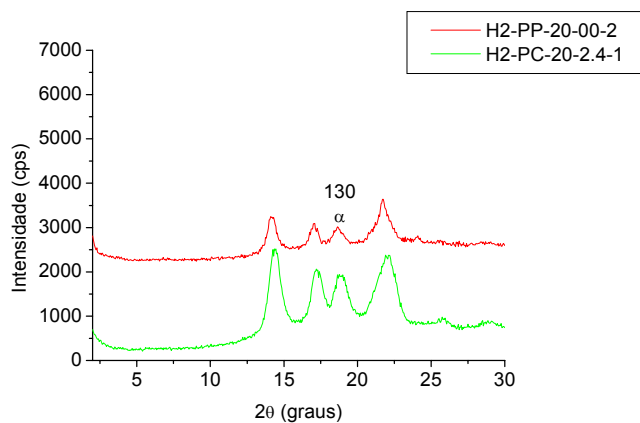


Figura 73. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20° C

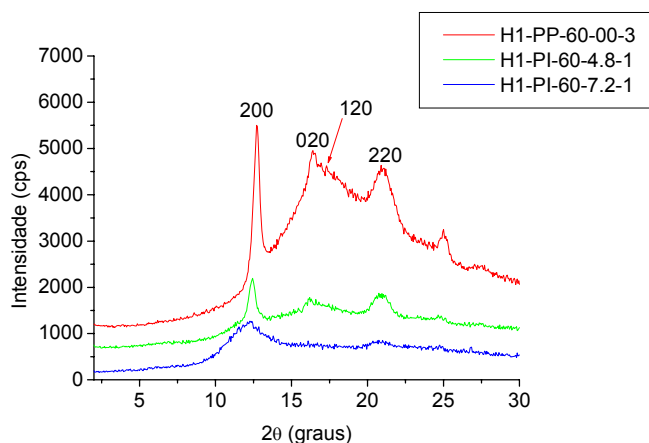


Figura 74. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60° C

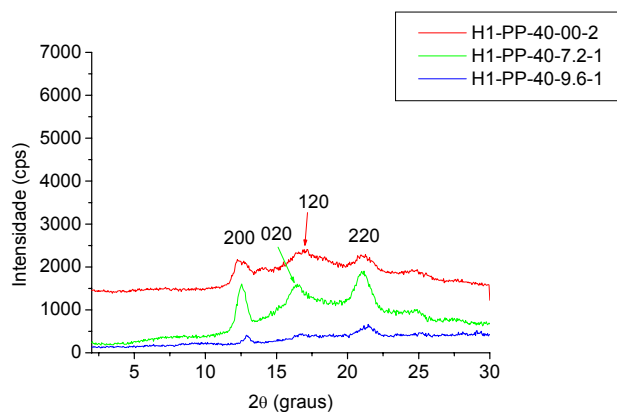


Figura 75. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40° C

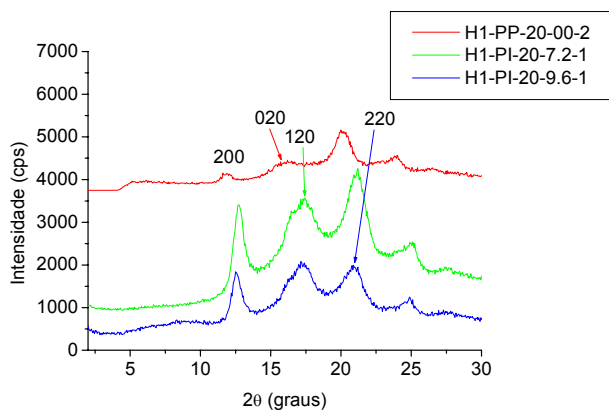


Figura 76. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 20° C

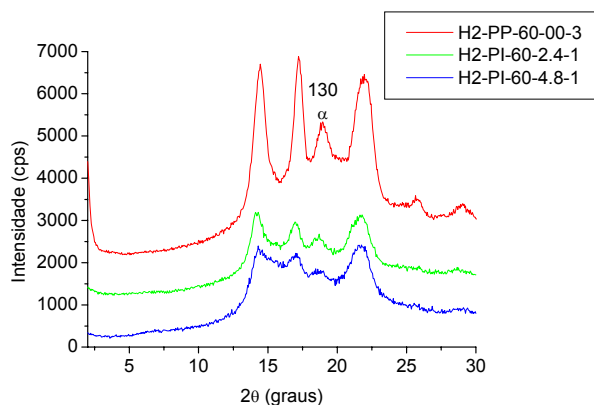


Figura 77. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador isoesepecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60° C

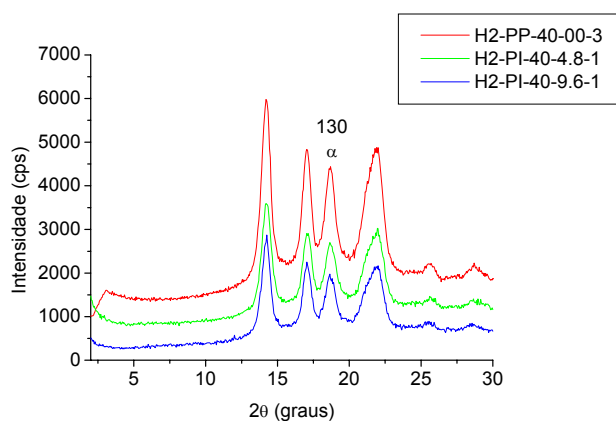


Figura 78. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador isoesepecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 40° C

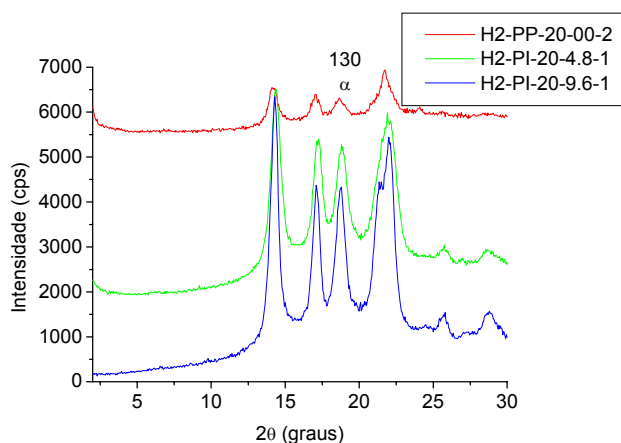


Figura 79. Perfis de difração de raios-X com reflexões assinaladas dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador isoesepecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20° C

Na literatura, têm sido descritas além da forma α , as formas β e γ para o polipropileno isotático, as quais só podem ser obtidas sob condições de cristalização especiais. A forma β só cristaliza na presença de agentes nucleantes [90], enquanto que a forma γ pode ser obtida só por cristalização a partir do fundido sob elevadas pressões (aprox. 5000 atm) ou pela cristalização a pressões atmosféricas de amostras de baixo peso molecular e de copolímeros contendo pequenas quantidades de outras olefinas (na faixa de 5 a 20%) [91]. No entanto, nos copolímeros avaliados nesta Dissertação não foi observada a presença da forma γ em nenhum dos copolímeros sintetizados com o sistema isoespecífico.

6. CONCLUSÕES

- O sistema catalítico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ mostrou maior eficiência a temperaturas de polimerização de 40 e 60° C. O sistema catalítico $\phi_2\text{C}(\text{Flu,Cp})_2\text{ZrCl}_2$ não apresentou uma mudança drástica da eficiência com a variação da temperatura de polimerização.
- O cálculo da energia de ativação mostrou que o sistema catalítico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ é mais dependente da temperatura de polimerização.
- A temperatura de polimerização teve efeitos diferentes no peso molecular dos homopolímeros de propileno quando usados os diferentes tipos de catalisadores. Assim, tendeu a diminuir com o aumento da temperatura de polimerização quando usado o catalisador $\phi_2\text{C}(\text{Flu,Cp})_2\text{ZrCl}_2$ e a aumentar quando o usado o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$.
- Os copolímeros sintetizados com o sistema catalítico $\phi_2\text{C}(\text{Flu,Cp})_2\text{ZrCl}_2$ mostraram as maiores incorporações de comonômero e o isopreno foi o comonômero que mais incorporou na cadeia do polipropileno para ambos os catalisadores usados.
- A incorporação do isopreno na cadeia do polipropileno diminui a cristalinidade quando altas concentrações de isopreno foram adicionadas ao meio reacional.
- Maiores temperaturas de polimerização favoreceram a incorporação dos diferentes comonômeros usados.
- Tanto o 1,5-ciclooctadieno como o isopreno aumentaram o grau de estereorregularidade dos copolímeros, principalmente nas maiores temperaturas de polimerização e com as menores concentrações de comonômero.
- O 1,7-octadieno foi pouco incorporado na cadeia do polipropileno e teve um efeito drástico na diminuição da atividade do catalisador, ainda a altas temperaturas.

7. SUGESTÕES

- Avaliar as propriedades termo-mecânicas dos polímeros obtidos nesta Dissertação.
- Avaliar os comonômeros usados com outros sistemas catalíticos e em uma grande faixa de concentrações de comonômero.
- Caracterizar os comonômeros sintetizados de forma a avaliar as razões de reatividade dos comonômeros nestas copolimerizações, o teor de comonômero incorporado, o tipo de inserção, o efeito dos diferentes comonômeros na rede cristalina do polipropileno etc.
- Avaliar a polimerização de propileno com outros comonômeros e verificar o efeito na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros obtidos.
- Avaliar o comportamento físico-químico e fenomenológico das copolimerizações estudadas nesta Dissertação.

8. REFERÊNCIAS

- [1] QUIJADA, R. *et. al.* Results coming from homogeneous and supported metallocene catalysts in the homo- and copolymerization of olefins. **Macromol. Symp.**, v. 189, p. 111-125, 2002.
- [2] BUBECK, R.A. Structure–property relationships in metallocene polyethylenes. **Materials Science and Engineering**, v. 39, p. 1–28, 2002.
- [3] FIERRO, R., CHIEN, J. C. W., RAUSCH, M. D. Asymmetric zirconocene precursors for catalysis of propylene polymerization. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v. 32, p. 2817, 1994.
- [4] MALLIN, D. T., RAUSCH, M. D., LIN, Y. G., DONG, S., CHIEN, J. C. W., J. rac-[Ethylidene (1-*eta*.5-tetramethylcyclopentadienyl) (1-*eta*.5-indenyl)] dichlorotitanium and its homopolymerization of propylene to crystalline-amorphous block thermoplastic elastomers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, p. 2030, 1990.
- [5] CHIEN, J. C. W., LLINAS, G. H., RAUSCH, M. D., LIN, G. Y., WINTER, H. H., ATWOOD, J. L., BOTT, S. G. Two-state propagation mechanism for propylene polymerization catalyzed by rac-[anti-ethylidene(1-*eta*.5-tetramethyl cyclopentadienyl) (1-*eta*.5-indenyl)] dimethyltitanium. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 8569, 1991.
- [6] KAMINSKY, W. Polymerization and copolymerization of olefins with metallocene/aluminoxane catalysts. **Catal. Soc. Japan**, v. 33 (S), p. 536, 1991.
- [7] KAMINSKY, W., BARK, A., AMDT, M. New polymers by homogenous zirconocene/aluminoxane catalysts. **Mukromol. Chem., Macromol. Symp.**, v. 47, p. 83, 1991.
- [8] COATES, G. W. Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 1223-1252, 2000.
- [9] EWEN, J. A. Symmetry rules and reaction mechanisms of Ziegler-Natta catalysts. **J. Mol. Catal. A**, v. 128, p. 103-109, 1998.
- [10] SPALECK, W., KÜBER, F., WINTER, A., ROHRMANN, J., BACHMANN, B., ANTBERG, M., DOLLE, V., PAULUS, E. F. The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts. **Organometallics**, v. 13, p. 954-963, 1994.
- [11] RESCONI, L., ABIS, L., FRANCISCONO, G. Olefin polymerization at bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium centers: enantioface selectivity. **Macromolecules**, v. 25, p. 6814-6817, 1992.
- [12] PELLECCIA, C., ZAMBELLI, A., OLIVA, L., PAPPALARDO, D. Syndiotactic-Specific Polymerization of Propene with Nickel-Based Catalysts. 2. Regiochemistry and Stereochemistry of the Initiation Steps. **Macromolecules**, v. 29, p. 6990-6993, 1996.
- [13] HAMIELEC, A. E., SOARES, J. B. P. Polymerization Reaction Engineering - Metallocene Catalysts. **Prog. Polym. Sci.**, v. 21, p. 651-706, 1996.
- [14] CHIEN, J. C. W., WANG, B. P. Metallocene-Methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. I. Trimethylaluminum as coactivator. **Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v. 26, p. 3089-3102, 1988.
- [15] REDDY, S. S., SIVARAM, S. Homogeneous metallocene-methylaluminoxane catalyst system for ethylene polymerization. **Prog. Polym. Sci.**, v. 20, p. 309-367, 1995.

- [16] MASON, M. R., SMITH, J. M., BOLT, S. G., BARRON A. R. Hydrolysis of tri-tert-butylaluminum: the first structural characterization of alkylalumoxanes [(R₂Al)₂O]_n and (RAIO)_n. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 4971, 1993.
- [17] CRAPO, C. C., MALPASS, D. B. **Catalyst system for polymerization of olefins**. U.S. Patente 5,086,024, 1992.
- [18] ODIAN, G. **Principles de Polimerization**. 3era ed. New York: John Wiley & Sons, 1991. 768 p.
- [19] IMANISHI, Y., NAGA, N. Recent developments in olefin polymerizations with transition metal catalysts. **Prog. Polym. Sci.** v. 26, p. 1147-1198, 2001.
- [20] ALBIZZATI, E., GIANNINI, U., COLLINA, G., NORISTI, L., RESCONI, L. Catalyst and Polymerizations. In MOORE, E. **Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications**. Munich Vienna New York: Carl Hanser Verlag, 1996. 419 p. p. 11-111.
- [21] MOORE, E. **Polypropylene Handbook: Introduction**. Munich Vienna New York: Carl Hanser Verlag, 1996. 419 p. cap. 1, p. 3-10.
- [22] VAN DER VEN, S. Polypropylene and Other Polyolefins. **Elsevier**, v. 63, p. 188, 1990.
- [23] GALLI, P., HAYLOCK, J.C. Continuing initiator system developments provide a new horizon for polyolefin quality and properties. **Prog. Polym. Sci.**, v. 16, p. 443-462, 1991.
- [24] HUFFER, S., KERSTING, M., LANGHAUSER, F., WERNER, R.; MULLER, P., KERTH, J. **Process for producing improved random propylene copolymers**. US 6,013,742. 2000.
- [25] GALIMBERTI, M., ALBIZZATI, E. **Process for the preparation of elastomeric copolymers of ethylene**. US 6,046,287. 2000.
- [26] JOUBERT, D., POTGIETER, A., POTGIETER, I., TINCUL, I. **Propylene/pentene-1 copolymers and method of preparation thereof**. US 6,111,047. 2000.
- [27] SUMITOMO, T., MIYAZAKI, S., OTA, T., SATO, K. **Propylene/ethylene block copolymer**. US 6,201,090. 2001.
- [28] KERSTING, M., SCHONE, W., LANGHAUSER, F. **Random propylene copolymer**. US 6,221,984. 2001.
- [29] GALIMBERTI, M., ALBIZZATI, E. **Elastomeric copolymer of ethylene**. US 6,262,215. 2001.
- [30] USHIODA, T., SAITO, J., TSUTSUI, M., YASUDA, Y., FUJITA, H., OHGI, Y. **Propylene copolymer and process for the production thereof**. US 6,303,698. 2001.
- [31] BURKHARDT, T., LI, R., MEHTA, A., STEHLING, U., HAYGOOD, WILLIAM, RIX, F., WISER, D. **Propylene impact copolymers**. US 6,492,465. 2002.
- [32] KIMURA, M., NAKASHIMA, T., OKAYAMA, C. **Process for producing polypropylene or propylene random copolymer**. US 6,512,061. 2003.
- [33] KAMINSKY, W., SINN, H. **Transition Metal and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization**. Berlin: Springer Verlag, 1988. 249 p.
- [34] CHENG, H.N., KAKUGO, M. Carbon-13 NMR Analysis of Compositional heterogeneity in ethylene-propylene copolymers. **Macromolecules**, v. 24, p.1724-1726, 1991.
- [35] KAKUGO, M., MIYATAKE, T., MIZUNUMA, K., KAWAI, Y. Characteristics of ethylene-propylene and propylene-1-butene copolymerization over TiCl₃.cntdot.1/AlCl₃-Al(C₂H₅)₂Cl. **Macromolecules**, v. 21, p. 2309-2313, 1988.

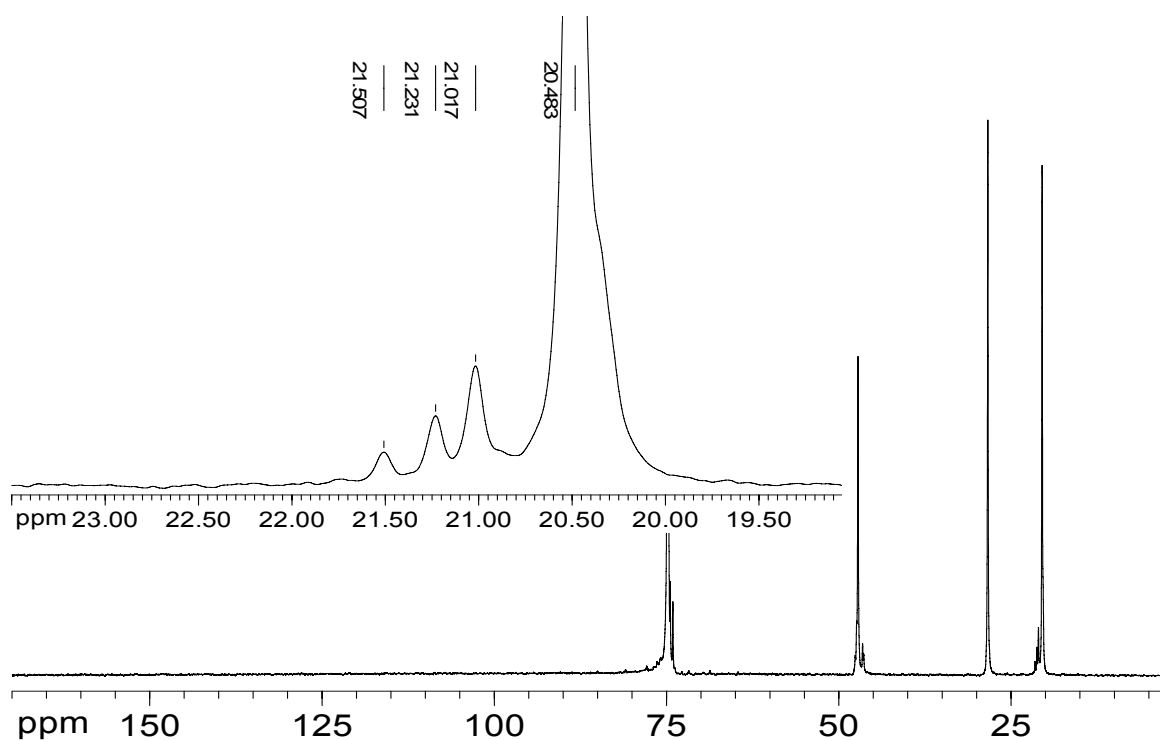
- [36] LOCATELLI, P., SACCHI, M.C., TRITTO, I., FORLINI, F. Carbon-13 NMR Analysis of propene-butene copolymer. Steric structure of chain end groups and inhomogeneity of isotactic sites. **Macromolecules**, v. 23, p. 2406-2409, 1990.
- [37] RANDALL, J.C., RUCKER, S.P. Markovian Statistics for Finite chains: Characterization of End Group Structures and Initiation, Chain Propagation, and Chain-Transfer probabilities in poly(ethylene-co-propylene). **Macromolecules**, v. 27, p. 2120-2129, 1994.
- [38] KIM, I. Copolymerization of propene and 1-hexene using metallocene amide compounds. **Macromol. Rapid Commun**, V. 19, p. 299-303, 1998.
- [39] ALBIZZATTI, E., MAZZOCCHI, R., RESCON, M. **New crystalline copolymers of propylene**. EP 318 049, 1997.
- [40] GALIMBERTI, M., ALBIZATTI, E., MAZZOCCHI, R. **Syndiotactic crystalline copolymers of propylene**. EP 464 684, 1992.
- [41] ESHUIS, J.J.W., TAN, Y.Y., MEETSMA, A., TEUBEN, J.H. Kinetic and mechanistic aspects of propeneoligomerization with ionic organozirconium and -hafnium compounds: Crystal structures of [Cp*2MMe(THT)]+[BPh4]- (M=zirconium, hafnium). **Organometallics**, v. 11, p. 362-369, 1992.
- [42] SIMONAZZI, T., CECCHIN, G., MAZULLO, S. An outlook on progress in polypropylene-based polymer technology. **Progr. Polym Sci.**, v. 16, p. 303, 1991.
- [43] CECCHIN, G. In: AIM Symposium on Copolymers, 1990, Gargnano.
- [44] SCHRECK, M., WINTER, A., SPALECK, W., KONDOCH, H., ROHRMANN, J. **Process for the preparation of a polypropylene molding composition**. US 5 280 074. 1994.
- [45] ARNOLD, M., HENSCHKE, O., KNORR, J. Copolymerization of propene and higher α -olefins with the metallocene catalyst Et[Ind]₂HfCl₂/MAO. **Macromol. Chem. Phys.**, V. 197, p. 563-573, 1996.
- [46] CAVALLO, P., MARTUSCELLI, E., PRACELLA, M. Properties of solution grown crystals of isotactic propylene/butene-1 copolymers. **Polymer**. V. 18, p. 42, 1977.
- [47] SCHNEIDER, M. J., SUHM, J., MÜLHAUPT, R., PROSENC, M-H., BRINTZINGER, H-H. Influence of Indenyl Ligand Substitution Pattern on Metallocene-Catalyzed Ethene Copolymerization with 1-Octene. **Macromolecules**, v. 30, 3164-3168, 1997,
- [48] FORLINI, F., FAN, Z-Q, Tritto, I., LOCATELLI, P., SACCHI, M. C. Metallocene-catalyzed propene/1-hexene copolymerization: Influence of amount and bulkiness of cocatalyst and of solvent polarity. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 198, p. 2397-2408, 1997.
- [49] NAGA, N., MIZUNUMA, K., SADATOSHI, H., KAKUGO, M. Properties and Crystalline Structures of Syndiotactic Poly(propylene-co-1-butene). **Macromolecules**, V. 30, p. 2197-2200, 1996.
- [50] NAGA, N., MIZUNUMA, K., SADATOSHI, H., KAKUGO, M. Isothermal crystallization of Syndiotactic poly(propylene-co-olefin)s. **Polymer**, v. 41, p. 203-209, 2000.
- [51] HENSCHKE, O., KÖLLER, F., ARNOLD, M. Polyolefins with high glass transition temperatures. **Macromol. Rapid Commun**, v.18, p. 617-623, 1997.
- [52] KAMINSKY, W., NOLL, A. Polymerization of Phenyl Substituted Cyclic Olefins with Metallocene/Aluminoxane Catalysts. In **Ziegler Catalysts**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. p. p. 149-158.

- [53] ARNOLD, M., HENSCHKE, O., KÖLLER, F. **J. Macromol. Sci. Purê Appl. Chem.** A33, p. 219-227, 1996.
- [54] SHINOZAKI, T., KIOKA, M. **Polyolefin containing na alpha-olefin/polyene copolymer and products comprissing this polyolefin.** EP 0 611 780, 1994.
- [55] WILLIAMS, S., YOO, H., DRICKMAN, M. **Radiation visbroken polypropylene and fibers made there from.** US 5,820,981, 1998.
- [56] DENICOLA, A. **Thermal treatment of irradiated propylene polymer material.** US 5,047,446, 1991.
- [57] SUGIMOTO, M., TANAKA, T., MASUBUCHI, Y., TAKIMOTO, J., KOYAMA, K. **J. Appl Polym Sci.** v. 73, p. 1493-1500, 1999.
- [58] QUIRK, R. **Transition Metal Catalyzed Polymerizations.** New York: Cambridge University Press, 1988. p. 880.
- [59] PAAVOLA, S., SAARINEN, T., LÖFGREN, B., PITKÄNEN, P. Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and α -olefins using supported metallocene catalyst. **Polymer**, v. 45, p. 2099-2110, 2004.
- [60] LEE, D., YOON, K., PARK, J., LEE, B. Copolymerizations of olefins and dienes with homogeneous and heterogeneous Catalysts. **Eur. Polym. J.**, v. 33, n.4, p. 447-451, 1997.
- [61] NAGA, N., SHIONO, T., IKEDA, T. Copolymerization of propene and nonconjugated diene involving intramolecular Cyclization with metallocene/Methylaluminoxane. **Macromolecules**, v. 32, p. 1348-1355, 1999.
- [62] WALTER, P., TRINKLE, S., LILGE, D., FRIEDRICH, C., MÜLHAUPT, R. Long chain branched polypropene prepared by means of propene copolymerization with 1,7-octadiene using MAO-activated rac-Me₂Si(2-Me-4-phenyl-Ind)(2)ZrCl₂. **Macromol Mater Eng.**, v. 286, p. 309-315, 2001.
- [63] HACKMANN, M., RIEGER, B. Functional olefin copolymers: Uniform architectures of propene/7-methyl-1,6-octadieno copolymers by ATR-FTIR Spectroscopy Control of monomer composition. **Macromolecules**, v. 33, p. 1524-1529, 2000.
- [64] ARNOLD M., BORNEMANN, S., SCHIMMEL, T., HEINZE, T. Modified polypropylenes by copolymerization with nonconjugated dienes and additional chemical reactions. **Macromol Symp**, v. 181, p. 5-16, 2002.
- [65] KOKKO, E., PIETIKÄINEN, P., KOIVUNEN, J., SEPPÄLÄ, J. Long-chain-branched polyethene by the copolymerization of ethene and nonconjugated α , ω -dienes. **J Polym Sci Part A; Polym Chem.**, v. 39, p. 3805-3817, 2001.
- [66] PIETIKÄINEN, P., SEPPÄLÄ, J. Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst system. **Eur. Polym. J.**, v. 35, p. 1047-1055, 1999.
- [67] PIETIKÄINEN, P., SEPPÄLÄ, J., AHJOPALO, L., PIETILÄ, L. Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst system: effect of polymerization temperature on the copolymer structure. **Eur Polym J.**, v. 36, p. 183-192, 2000.
- [68] MACOSKO, C., GUEGAN, P., KHANDPUR, A., NAKAYAMA, A., MARECHAL, P., INOUE, T. Compatibilizers for Melt blending: Premade block copolymers. **Macromolecules**, v. 29, p. 5590-5598, 1996.
- [69] FRANCIS, F., BROOKHART, M. Energetics of migratory insertion reactions in Pd(II) acyl ethylene, alkyl ethylene and alkyl carbonyl complexes. **J Am Chem Soc.**, v. 117, p. 1137-1138, 1995.

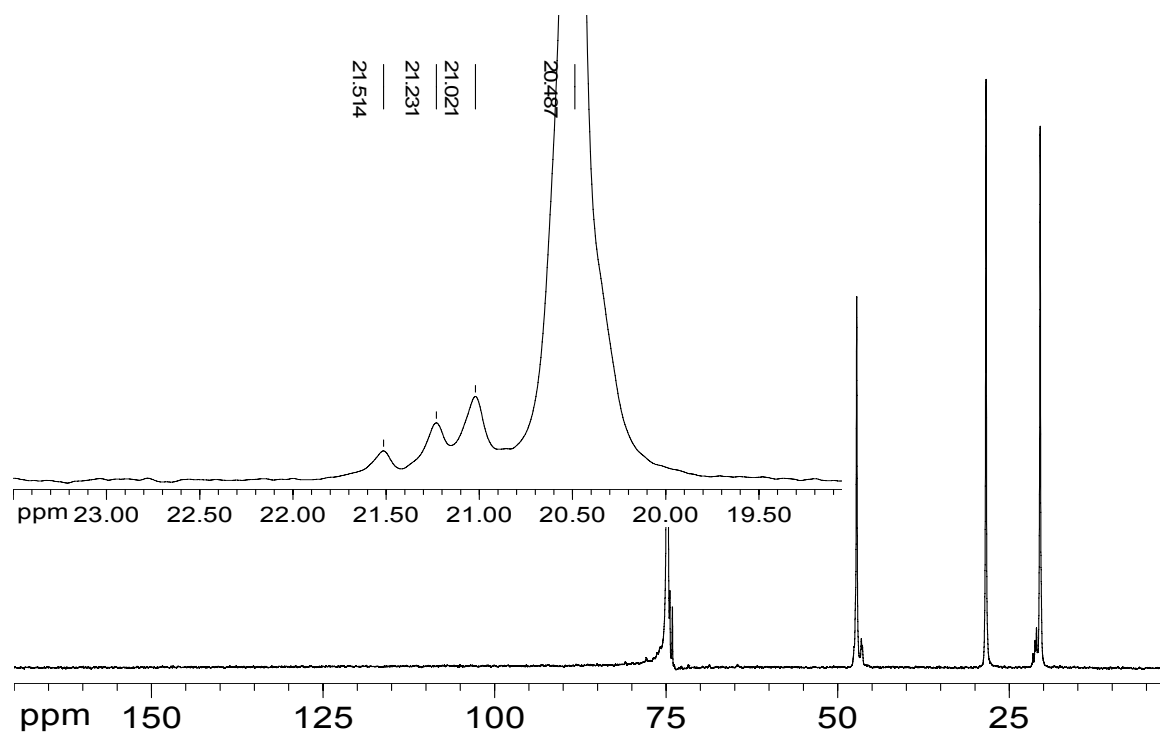
- [70] MECKING, S., JOHNSON, L., WANG, L., BROOKHART, M. Mechanistic Studies of the Palladium-Catalysed Copolymerization of Ethylene and α -olefins with methyl acrylate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 888-899, 1998.
- [71] CORREIA, S., MARQUES, M., ASCENSO, J., RIBEIRO, A., GOMES, P., DIAS, A., BLAIS, M., RAUSCH, M., CHIEN, J. Polymerization with TMA-protected polar vinyl comonomers. II. Catalyzed by nickel complexes containing α -diimine-type ligands. **J Polym Sci. Part A: Polym Chem.**, v. 37, p. 2471, 1999.
- [72] CHUNG, T. Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. **Prog. Polym Sci.**, v. 27, p. 39-85, 2002.
- [73] CHUNG, T. Metallocene-based reactive polyolefin copolymers containing p-methylstyrene. In: Scheirs, J.; Kaminsky, W. **Metallocene-based polyolefins**. England: John Wiley & Sons Ltd., 2000. cap. 13, p. 293-318.
- [74] BASTOS, C. Q. Sistema de catalisador metalocênico binário para a síntese de polipropileno. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2002. Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.
- [75] CHAVES, E. G. Estudo do desempenho de catalisadores metalocênicos binários e avaliação das propriedades de polipropilenos. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005. Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.
- [76] LOPES, D. E. B. Avaliação do desempenho de catalisadores metalocênicos na copolimerização de olefinas. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005. Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.
- [77] BURFIELD, D. R., LOI, P. S. T., The Use of Infrared Spectroscopy for Determination of Polypropylene Stereoregularity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 36, p 279-293, 1988.
- [78] OZETTI, R. A., DE OLIVEIRA, F. A. P. SCHUCHARDT, U., MANDELLI, D. Determination of Tacticity in Polypropylene by FTIR with Multivariate Calibration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, 734-745, 2002.
- [79] THOMANN, R., KRESSLER, J., SETZ, S., WANG, C., MÜLHAUPT, R. Morphology and phase behaviour of blends of syndiotactic and isotactic polypropylene: 1. X-ray scattering, light microscopy, atomic force microscopy, and scanning electron microscopy. **Polymer**, v. 37, n. 13, p. 2627-2634, 1996.
- [80] GRALLAND, G. et al. Ressonância magnética nuclear. In: CANEVAROLO, Jr. S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. 448 p. p 61-82.
- [81] MARIGO, A., MAREGA, C., ZANNETTI, R. An investigation on the structure and thermal behaviour of syndiotactic poly(propylene). **Macromol.Rapid comm.**, V. 15, p. 225, 1994.
- [82] KAMINSKY, W., LABAN, A. Metallocene Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 47-61, 2001.
- [83] DE ROSA, C., AURIEMMA, F., SPERA, C. Comparison between polymorphic behaviours of Ziegler-Natta and Metallocene-Made Isotactic Polypropylene: The Role of the Chain Microstructure. **Macromol. Symp.**, V. 218, p. 113-123, 2004.

- [84] KOKKO, E. **Metallocene-Catalyzed Ethene Polymerization: Long-Chain Branched Polyethene**. 2002. 60p. Dissertação (Doutorado em Ciência de Tecnologia) – Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2002.
- [85] DE ROSA, C., AURIEMMA, F., TALARICO, G., BUSICO, V., CAPORASO, L., Capitani, D. Structural Analysis of Copolymers of Syndiotactic Polypropylene with ^{13}C -Enriched Ethylene. **Macromolecules**, v. 35, p. 1314, 2002.
- [86] GUERRA, G., GALIMBERTI, M., PIEMONTESE, F., DE BALLESTEROS, O. R. Influence of Regio- and Stereoregularity of Propene Insertion on Crystallization Behavior and Elasticity of Ethene-Propene Copolymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 1566, 2002.
- [87] DE ROSA, C., AURIEMMA, F., FANELLI, E., TALARICO, G., CAPITANI, D. Structure of Copolymers of Syndiotactic Polypropylene with Ethylene. **Macromolecules**, v. 36, p. 1850, 2003.
- [88] SUPAPHOL, P. Crystallization and melting behavior in syndiotactic polypropylene: Origin of multiple melting phenomenon. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, p.1083, 2001.
- [89] SUPAPHOL, P., THANOMKIAT, P., PHILLIPS, R. A. Influence of molecular characteristics on non-isothermal melt-crystallization kinetics of syndiotactic polypropylene. **Polym. Test.**, v. 23, p. 881, 2004.
- [90] DORSET, D. L., MCCOURT, M. P., KOPP, S., SCHUMACHER, M., OKIHARA, T., LOTZ, B. Titulo. **Polymer**, v. 39, p. 6331, 1998.
- [91] STOCKER, W., SCHUMAKER, M., GRAFF, S., THIERRY, A., WITTMANN, J-C., LOTZ, B. Epitaxial Crystallization and AFM Investigation of a Frustrated Polymer Structure: Isotactic Poly(propylene), β Phase. **Macromolecules**, v. 31, p. 807, 1998.

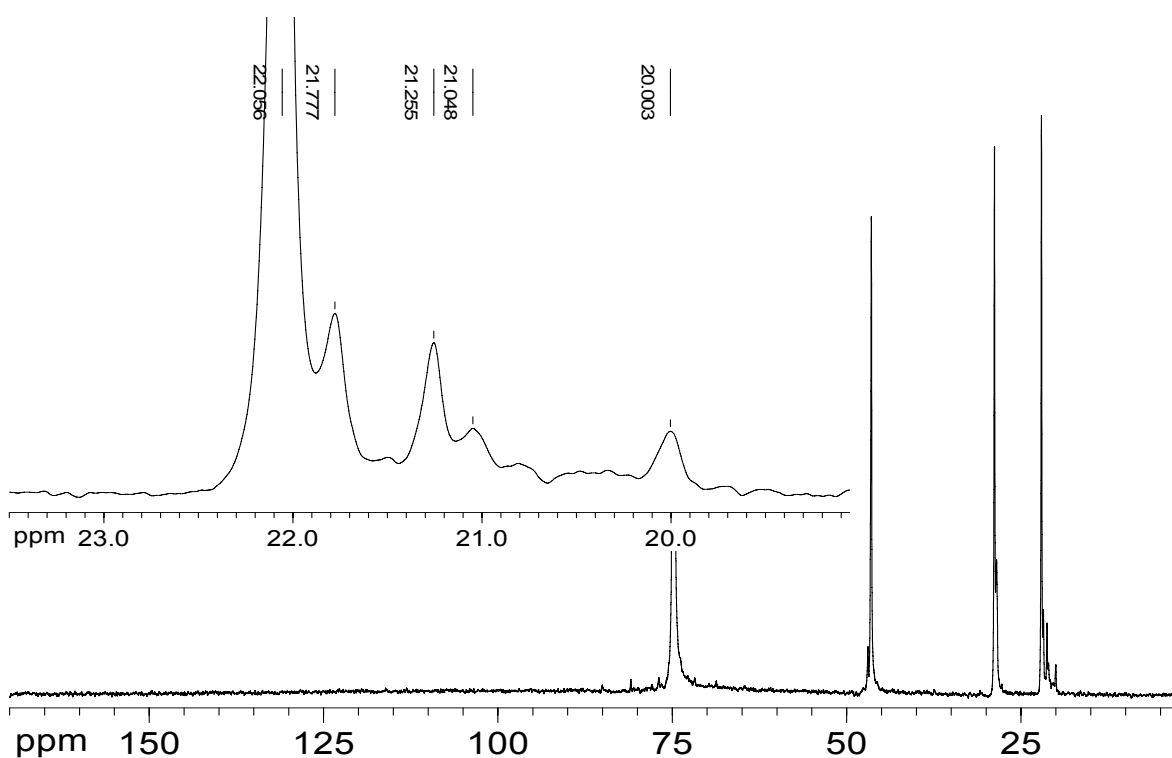
9. ANEXOS

ANEXO A - Espectro de ^{13}C -NMR dos homo e copolímeros de propileno

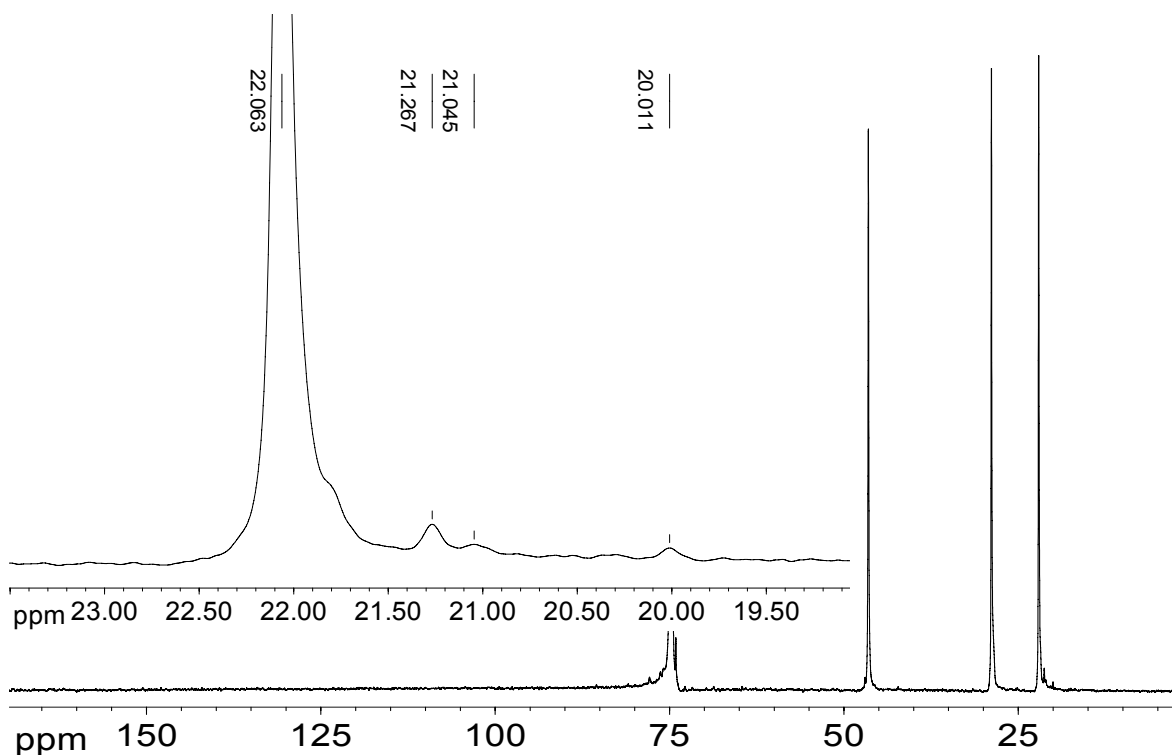
Espectro A-1. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do homopolímero de propileno H1-PP-60-00-3 sintetizado com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60°C



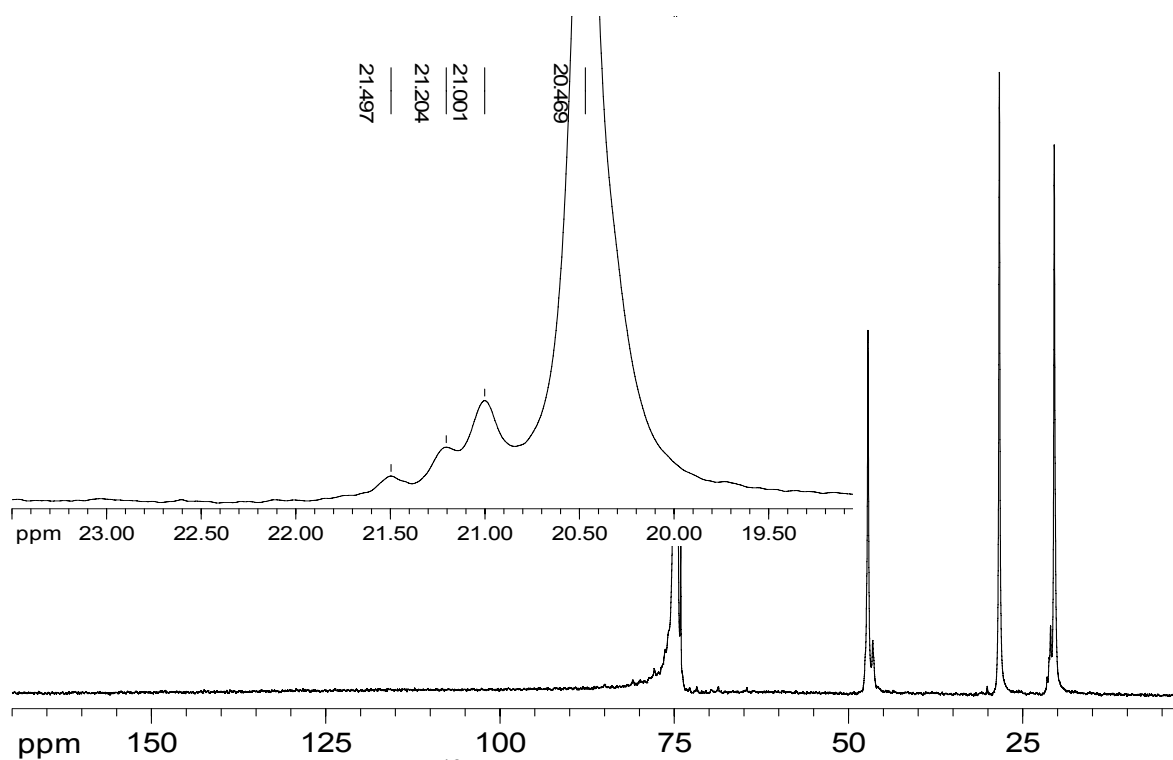
Espectro A-2. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do homopolímero de propileno H1-PP-40-00-2 sintetizado com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40°C



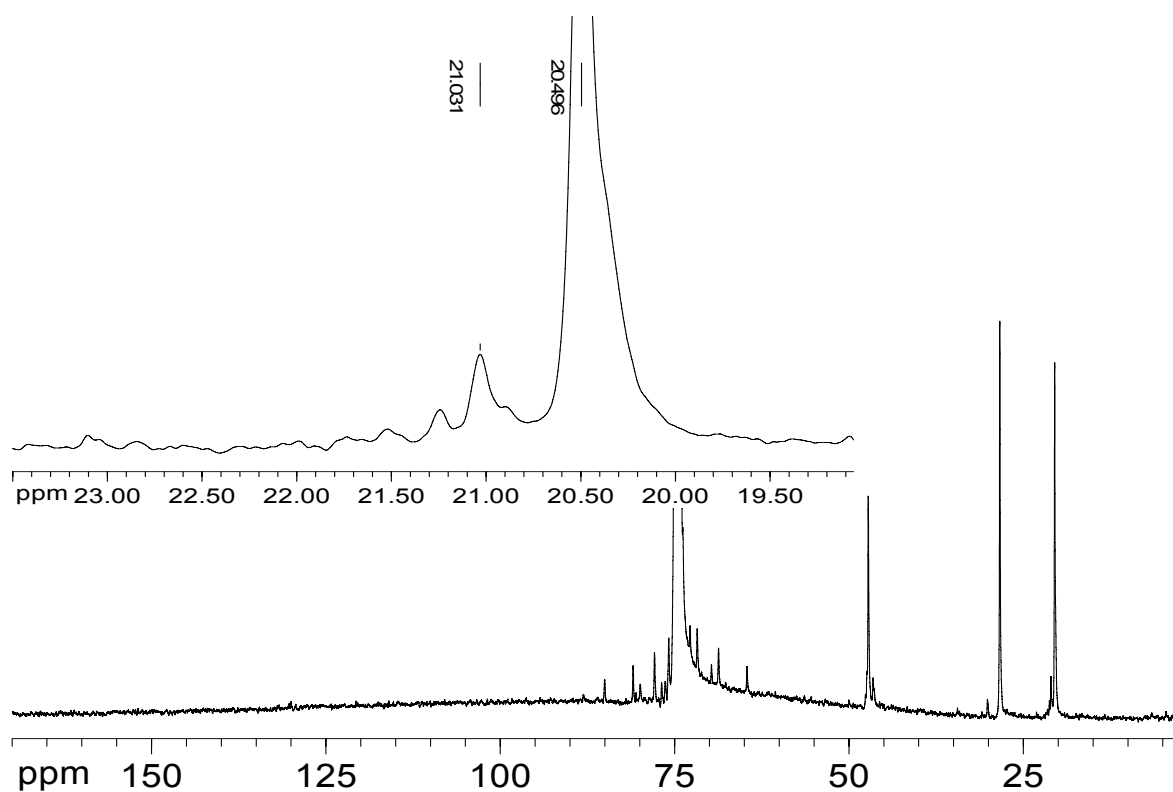
Espectro A-3. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do homopolímero de propileno H2-PP-60-00-3 sintetizado com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60°C



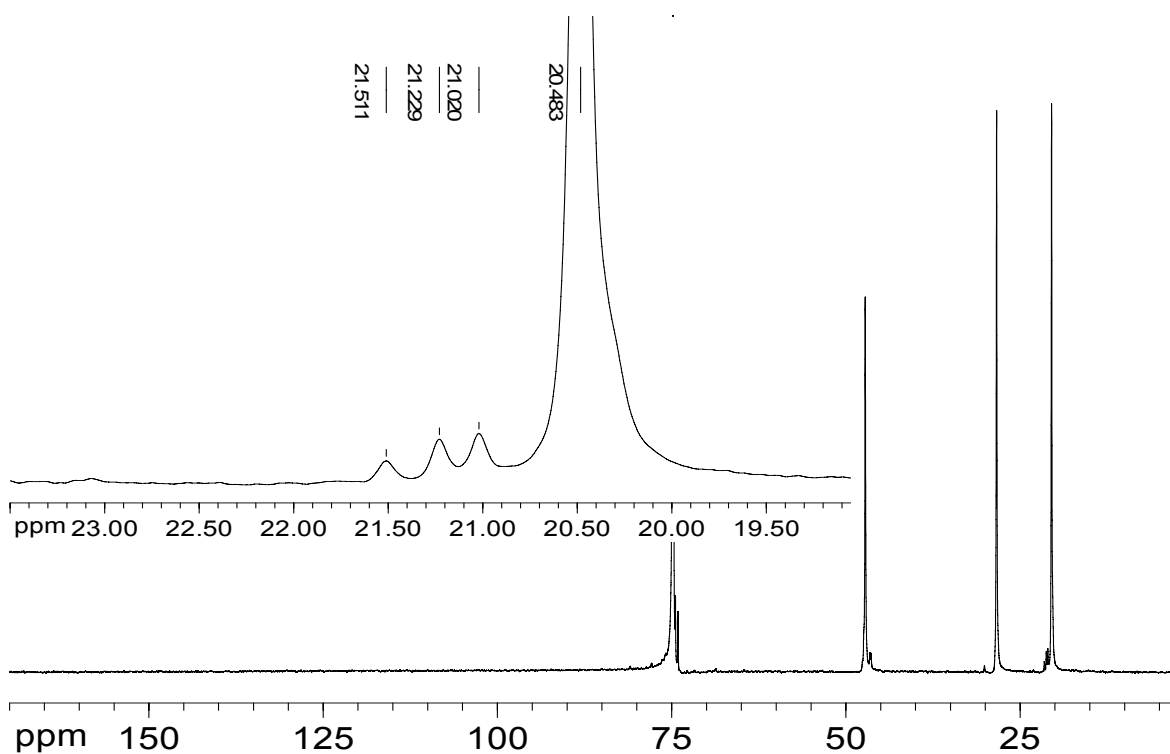
Espectro A-4. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do homopolímero de propileno H2-PP-40-00-3 sintetizado com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 40°C



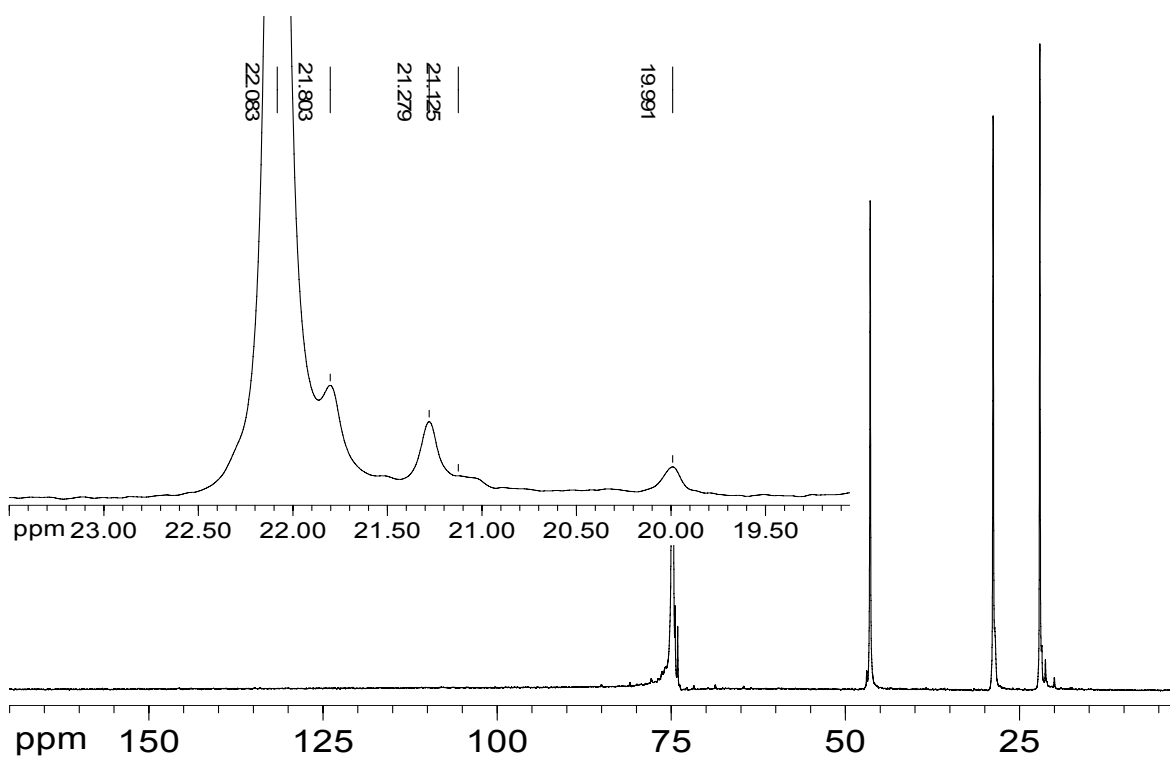
Espectro A-5. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do copolímero de propileno/1,5-ciclooctadieno H1-PC-60-9.6-1 sintetizado com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60°C



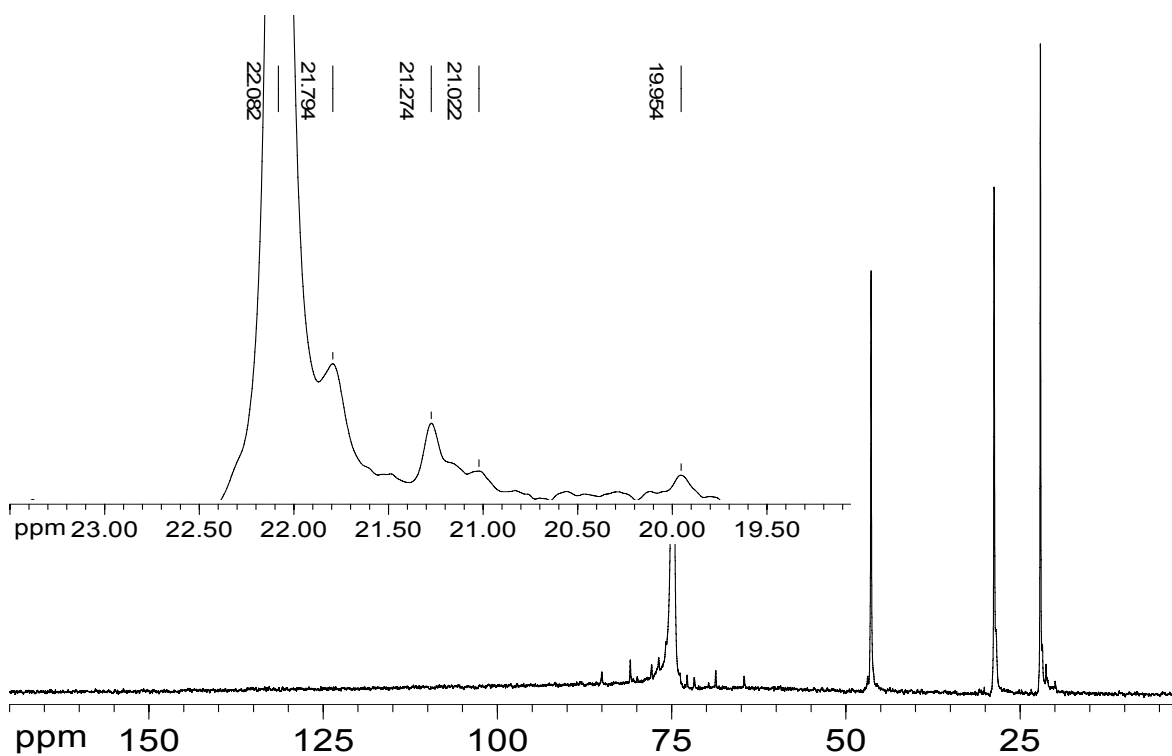
ANEXO A-6. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do copolímero de propileno/isopreno H1-PI-60-9.6-1 sintetizado com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60°C



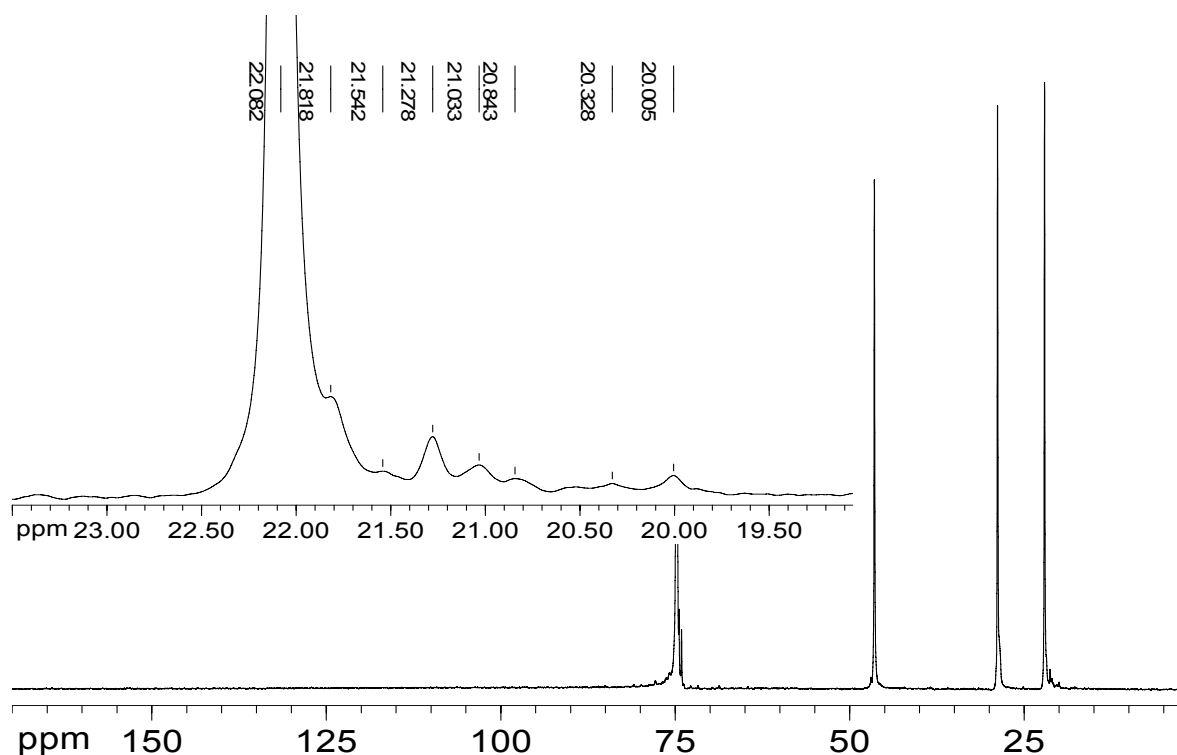
Espectro A-7. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do copolímero de propileno/1,5-ciclooctadieno H1-PC-40-9.6-1 sintetizado com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 40°C



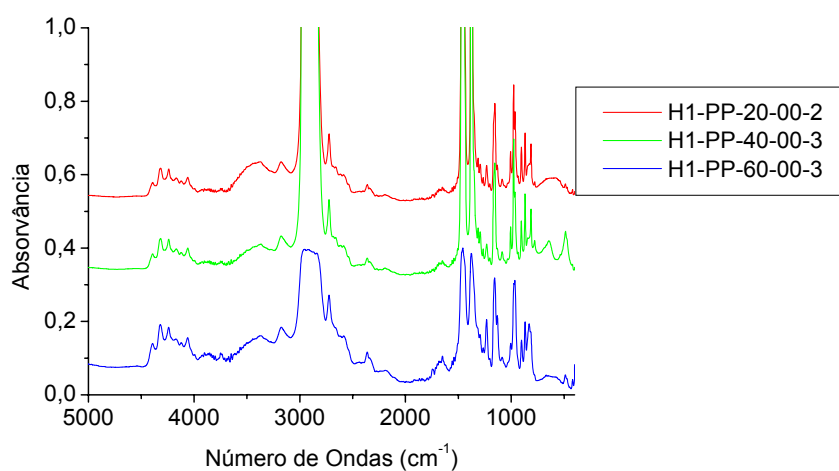
Espectro A-8. Espectro de ^{13}C -NMR a 75 MHz do copolímero de propileno/1,5-ciclooctadieno H2-PC-60-4.8-1 sintetizado com o catalisador iso-específico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60°C



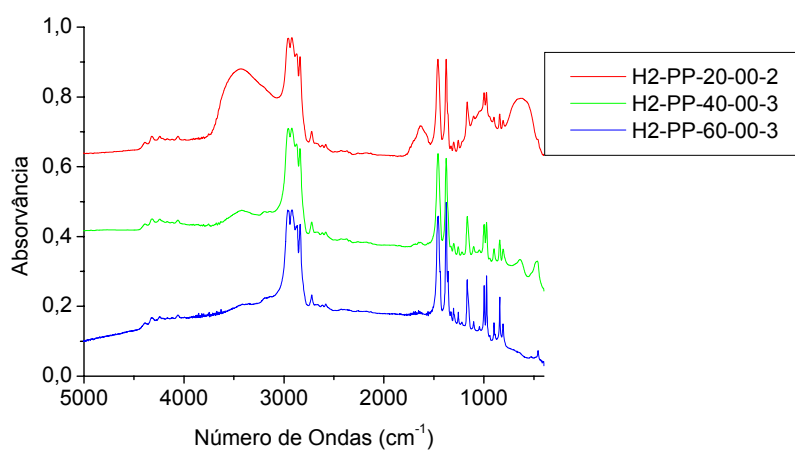
Espectro A-9. Espectro de ¹³C-NMR a 75 MHz do copolímero de propileno/isopreno H2-PI-60-9.6-1 sintetizado com o catalisador isoesepecifico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60° C



Espectro A-10. Espectro de ¹³C-NMR a 75 MHz do copolímero de propileno/1,5-ciclooctadieno H2-PC-40-2.4-1 sintetizado com o catalisador isoesepecifico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 40° C

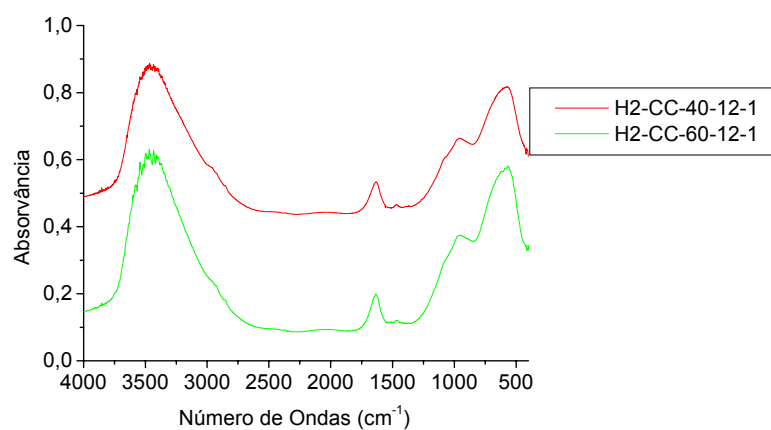
ANEXO B - Espectro de FTIR dos homo e copolímeros de propileno

(a)

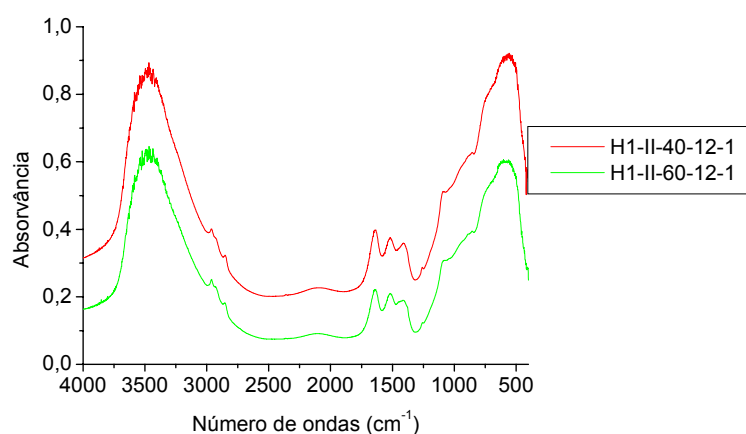


(b)

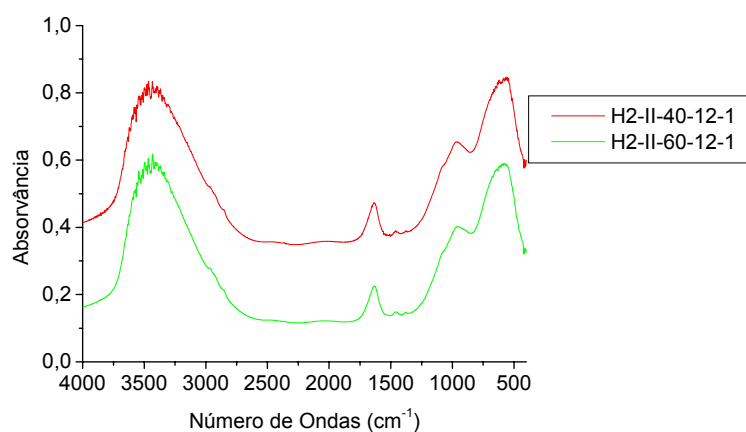
Espectro B-1. Espectros de FTIR dos homopolímeros de propileno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (a) e isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (b)



Espectro B-2. Espectro de FTIR dos homopolímeros de 1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

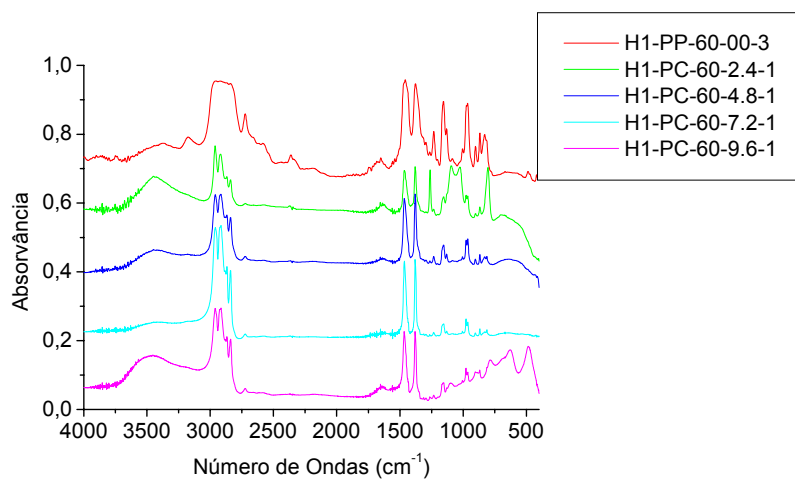


(a)

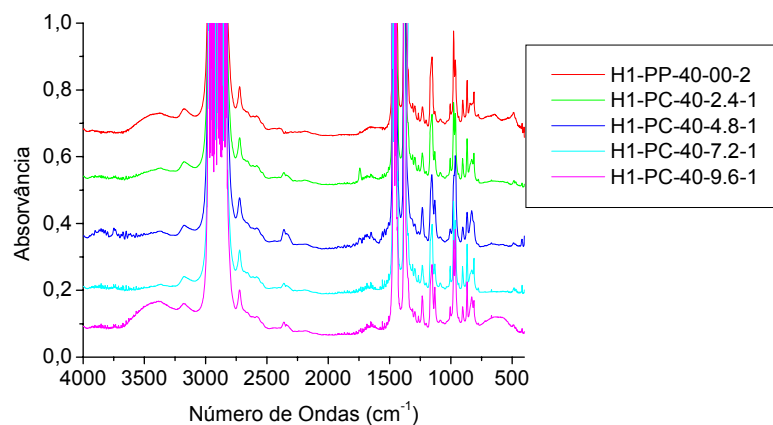


(b)

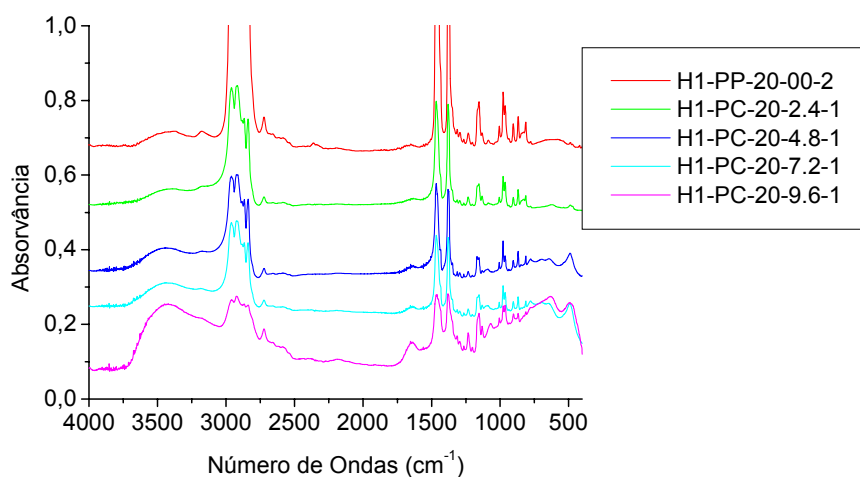
Espectro B-3. Espectros de FTIR dos homopolímeros de isopreno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (a) e isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (b)



(a)

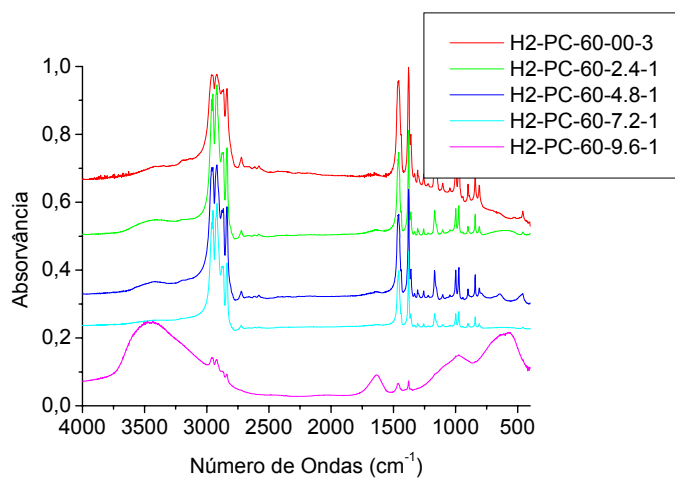


(b)

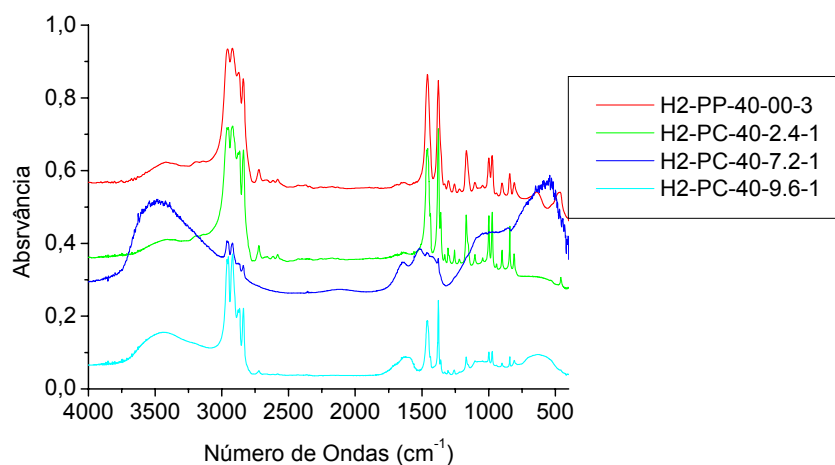


(c)

Espectro B-4. Espectros de FTIR dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60° C (a), 40° C (b) e 20° C (c)

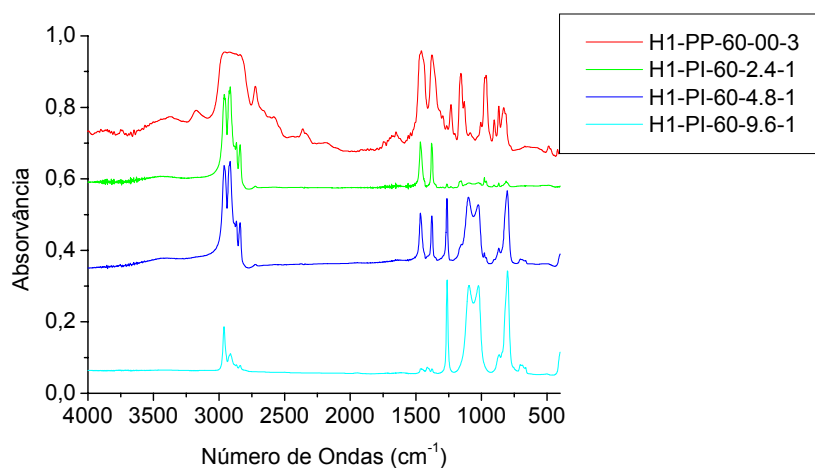


(a)

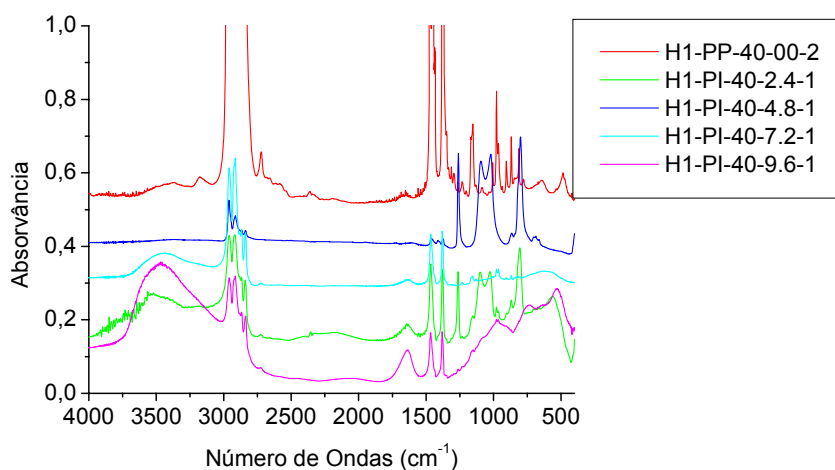


(b)

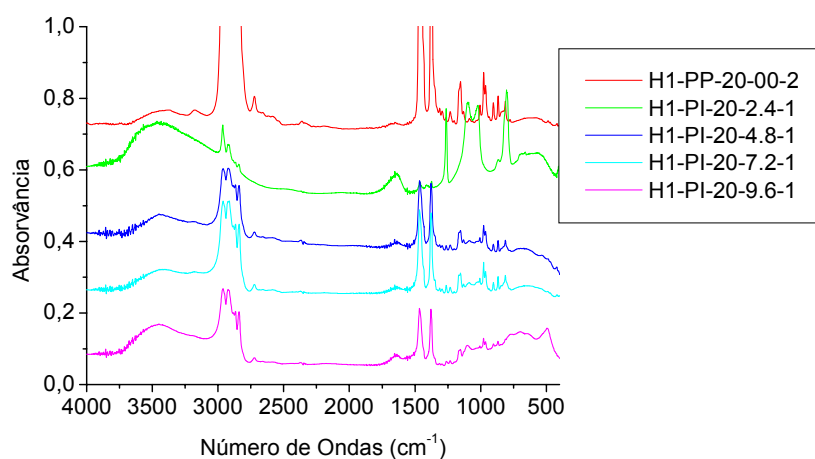
Espectro B-5. Espectros de FTIR dos copolímeros de propileno/1,5-ciclooctadieno sintetizados com o catalisador isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60° C (a) e 40° C (b)



(a)

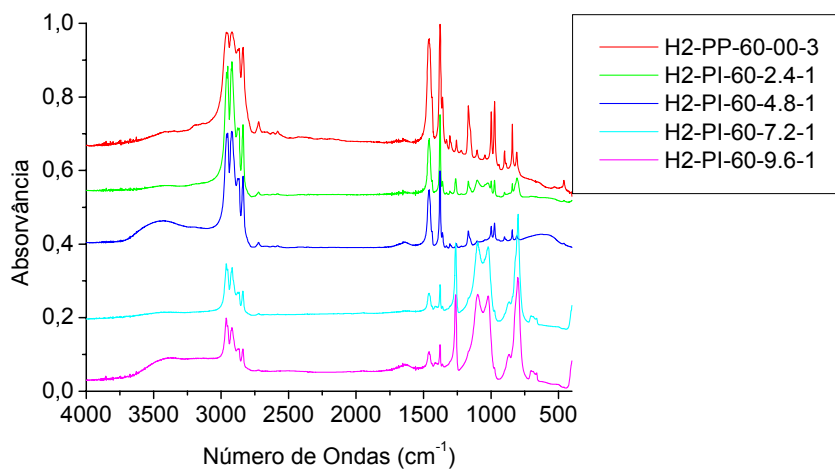


(b)

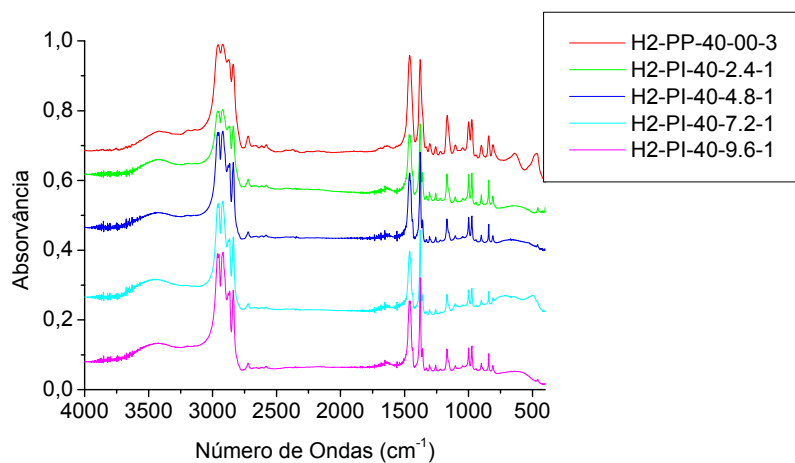


(c)

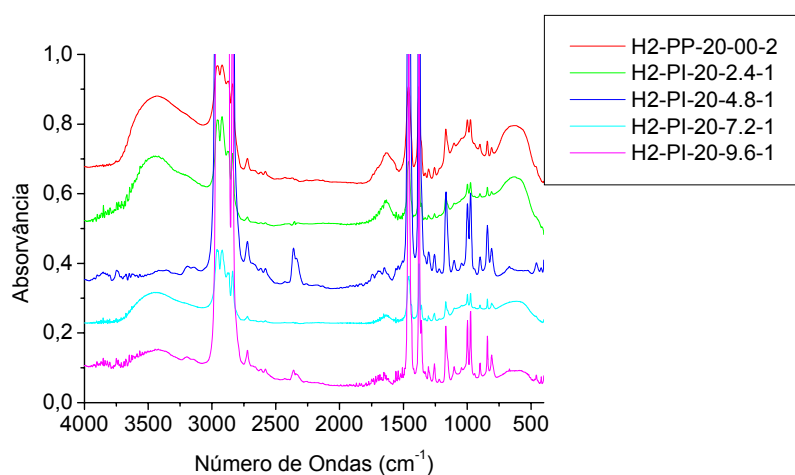
Espectro B-6. Espectros de FTIR dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ a 60° C (a), 40° C (b) e 20° C (c)



(a)

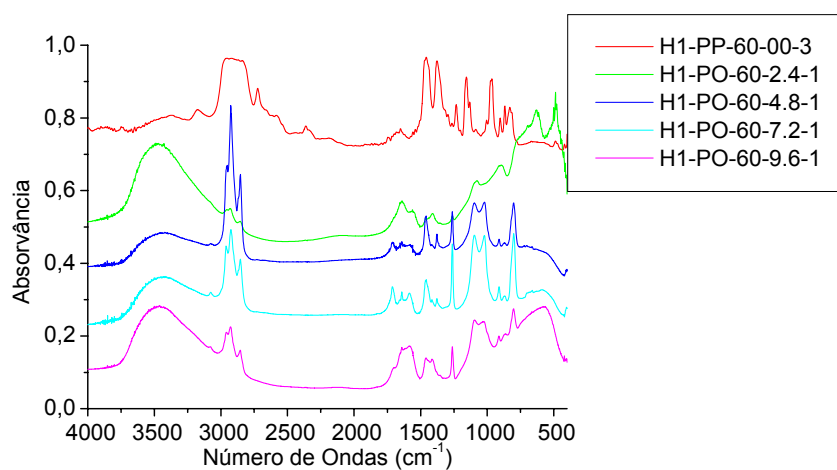


(b)

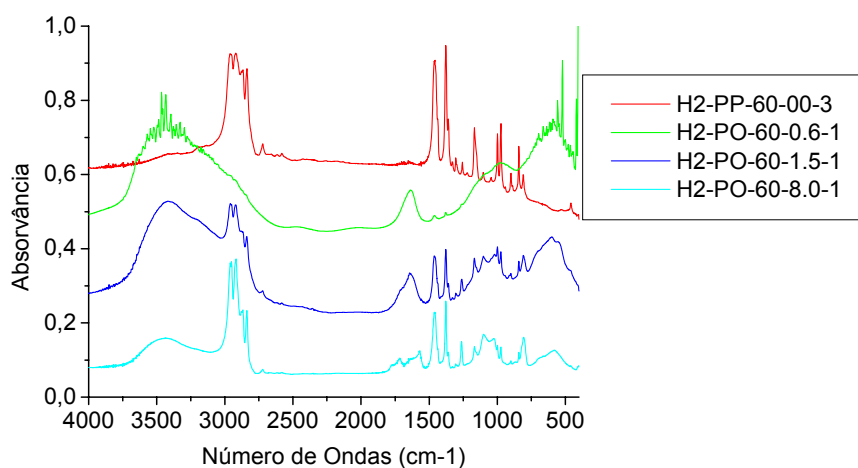


(c)

Espectro B-7. Espectros de FTIR dos copolímeros de propileno/isopreno sintetizados com o catalisador iso-específico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 60° C (a), 40° C (b) e 20° C (c)



(a)



(b)

Espectro B-8. Espectros de FTIR dos copolímeros de propileno/1,7-octadieno sintetizados com o catalisador sindioespecífico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (a) e isoespecífico $\text{SiMe}_2(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (b) a 60°C

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](#)