

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

*Síntese, determinação da microestrutura e  
relação com as propriedades dos terpolímeros de  
etileno-propileno-1-penteno*

**Marco Antônio da Silva**

**Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da  
UFRGS para a obtenção do título de Mestre em Química**

Porto Alegre, 17 de março de 2008

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

O presente trabalho foi realizado entre agosto de 2004 e março de 2008, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Griselda Barrera Galland, e sob co-orientação da Dr<sup>a</sup> Adriane Gomes Simanke

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada na sua forma final pelo orientador e banca examinadora, no programa de Pós-Graduação em Química.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Instituto de Química da UFRGS

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker  
Instituto de Química da UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Susana Alcira Liberman  
Braskem S/A

Porto alegre 17 de março de 2008

*Dedico esta dissertação em especial a meu avô, ex-combatente da FEB, que me ensinou a nunca desistir frente aos desafios.*

## AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Griselda Barrera Galland pela orientação, compreensão, amizade e muito apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À amiga Dra Adriane Gomes Simanke, pelos ensinamentos e discussões das análises.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem a participar da banca.

Ao professor Paulo Brenner pelas análises de DSC.

Aos queridos colegas do laboratório K-106, em especial a Marlone, Carlos, Gilvan, Rodrigo, Fabi, Dani, Larrisa, Adriano, Carol, Rubens e Maiara, pela amizade e companheirismo.

À Braskem S/A pela disponibilização de recursos materiais para realização do trabalho.

Aos amigos do laboratório de controle de qualidade e do laboratório de tecnologia e Inovação da empresa Braskem S/A, pelo apoio e amizade e em especial a Ana Paula, Bárbara, Priscila, Cheuza e Norton pelo apoio na execução de algumas análises.

A minha esposa Rosália, pelo amor, apoio e incentivo em todas as minhas escolhas. Muito Obrigado.

À minha mãe e irmão que sempre estão ao meu lado, me apoiando em todos os momentos.

E a minha amada filha Lívia que chegou durante a execução deste trabalho para também de certa forma, dar a sua contribuição.

E a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## TRABALHOS PUBLICADOS:

- Synthesis and Characterization of Ethylene-Propylene-1-Pentene Terpolymers. Marco Antonio da Silva and Griselda B. Galland – X Internacional Macromolecular Colloquium – Gramado – RS – 2005.
- Study of Ethylene/1-pentene Copolymers and Ethylene/propylene/1-pentene Terpolymers Synthesized with Different Metallocene Catalysts. Marco Antonio da Silva, Adriane Simanke, João Henrique Z. dos Santos, Griselda B. Galland – World Polymer Congress - Macro 2006, 2006, Rio de Janeiro.
- Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Ethylene Propylene 1-Pentene Terpolymers. Marco A. da Silva, Griselda B. Galland, Adriane G. Simanke XI Internacional Macromolecular Colloquium/6th International Symposium on Natural Polymers and Composites – Gramado – RS – 2007.
- Síntese e Caracterização de Copolímeros e Terpolímeros obtidos com Catalisador Metaloceno. Marco A. da Silva, Griselda B. Galland, Adriane G. Simanke – 9º CBPol – Campina Grande – PB – 2007.
- Synthesis and Characterization of Ethylene propylene and 1-pentene terpolymers. Marco A. da Silva, Griselda B. Galland, J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 46, (3), 947-957 (2007).

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura genérica de um composto de metalloceno, onde M é um metal de transição que pode ser Hf, Ti ou Zr; L é a ponte que pode ser Si ou C; R é um ligante que pode ser Cl ou CH <sub>3</sub> . O anel ciclopentadienil pode ser substituído ou não.....	3
Figura 2	Esquema comparativo entre um sistema Ziegler-Natta e um metalloceno	4
Figura 3	Exemplo da estrutura do catalisador e sua influência na micro estrutura do polímero	4
Figura 4	Estrutura de uma sílica tratada com composto de metalloceno e MAO...	6
Figura 5	Mecanismo de formação da espécie ativa em catalisador metallocênico, proposto por Kaminsky.....	8
Figura 6	Mecanismo de polimerização para o etileno, proposto por Kaminsky.....	9
Figura 7	Representação esquemática das estruturas de cadeia possíveis dentro do cristalito lamelar: (a) regularmente dobrado; (b) com dobras irregulares das cadeias moleculares.....	22
Figura 8	Fotomicrografia mostrando a estrutura esferulítica do polietileno, 525X.	23
Figura 9	Polímero contendo regiões amorfas e regiões cristalinas.....	23
Figura 10	Comportamento de algumas propriedades do polietileno em função do grau de ramificação.....	25
Figura 11	Relação entre os estágios de deformação plástica e o alinhamento das cadeias moleculares das regiões amorfas de polímeros semi-cristalinos dúcteis.....	28
Figura 12	Esquema simplificado do reator empregado nas sínteses.....	37
Figura 13	Diagrama esquemática de um equipamento.....	44
Figura 14	Curva acumulativa de uma resina LLDPE.....	45
Figura 15	Curva derivativa e acumulativa de uma resina LLDPE.....	46
Figura 16	Curva tensão-deformação.....	51
Figura 17	Influência da vazão de propeno no meio reacional sobre a atividade com sistema catalítico homogêneo <i>rac</i> -Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO .....	54

Figura 18	Influência da vazão de propeno e 1-penteno no meio reacional sobre a atividade com sistema catalítico $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$ .....	57
Figura 19	Influência da vazão de propeno no meio reacional, na copolimerização de etileno com propileno sobre a atividade com sistema catalítico $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ .....	58
Figura 20	Espectros de RMN $^{13}C$ : a) Copolímero de PA, P = 86,94 mol %, A = 13,06 mol %. b) Terpolímeros de EPA 40/60, E = 51,57 mol %, P = 43,60 mol %, A = 4,82 mol %; c) Terpolímeros de EPA 80/20, E = 78,34 mol %, P = 12,42 mol %, A = 9,24 mol %; d) Copolímero de EA, E = 93,49 mol %, A = 6,51 mol %.....	60
Figura 21	Representação esquemática das tríades centradas em E.....	65
Figura 22	Representação esquemática das tríades centradas em P.....	66
Figura 23	Representação esquemática das tríades centradas em A .....	66
Figura 24	Avaliação da incorporação de 1-penteno em função da vazão de propeno na alimentação.....	69
Figura 25	Curva de distribuição de peso molecular de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,088 M de 1-penteno e com catalisador indenil.....	82
Figura 26	Curva de distribuição de peso molecular de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,176 M de 1-penteno e com catalisador indenil.....	83
Figura 27	<i>Perfil CRYSTAF de copolímeros etileno-1-penteno sintetizados com catalisador Indenil.....</i>	86
Figura 28	<i>Perfil CRYSTAF de terpolímeros sintetizados com catalisador Indenil....</i>	87
Figura 29	<i>Perfil CRYSTAF para terpolímeros sintetizados com catalisador heterogeneo Cp.....</i>	88
Figura 30	Distribuição da composição química obtida pelo p-TREF para as amostras EA, 0,088 e 0, 176 m de 1-penteno.....	89
Figura 31	Distribuição da composição química obtida pelo p-TREF para as amostras EPA 95/5 com 0,088 e 0, 176 m de 1-penteno.....	91
Figura 32	Curva do módulo de armazenamento versus temperatura para homopolímero e copolímero de etileno.....	96



Figura 33	Curva do módulo de armazenamento versus temperatura de terpolímeros de EPA.....	97
Figura 34	Curva de módulo de perda x temperatura para homopolímero PE e dos copolímeros EP e EA e terpolímeros 95/5 0,088 M e 90/10 0,088 M.....	98
Figura 35	<i>Curva de módulo de perda x temperatura para amostra de copolímero EP e dos terpolímeros EPA.....</i>	99
Figura 36	<i>Curva de módulo de perda x temperatura para amostra de terpolímeros EPA com diferentes teores de propileno incorporado.....</i>	100
Figura 37	Curva de Tan delta x temperatura para amostra de terpolímeros EPA com diferentes teores de propileno incorporado.....	101
Figura 38	Curva tensão x deformação polietileno homopolímero e copolímeros 95/5 e EA 0,088 M.....	103
Figura 39	Curva tensão x deformação terpolímeros 95/5 0,088 M e 0,176 M e 90/10 0,088 M.....	104

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Concentração de eteno e propeno na solução.....	37
Tabela II	Constantes de deslocamento químico determinadas por Lindeman e Adams.....	40
Tabela III	Definição dos termos utilizados para nomenclatura definidos por Usami	41
Tabela IV	Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475.....	49
Tabela V	Influência da vazão de propeno no meio reacional sobre a massa de polímero obtida com sistema catalítico homogêneo rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO .....	53
Tabela VI	Influência da vazão de propeno no meio reacional sobre a massa de polímero obtida com sistema catalítico suportado Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub> .....	56
Tabela VII	Assinalamento e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de Etileno – propileno e 1– penteno.....	61
Tabela VIII	Equações para análises quantitativas de copolímeros e terpolímeros.....	62
Tabela IX	Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de <sup>13</sup> C usando a concentração de 1-penteno na alimentação de 0,088 M e catalisador Indenil. Valor em mol %.....	63
Tabela X	Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de <sup>13</sup> C usando a concentração de 1-penteno na alimentação de 0,176 m e catalisador Indenil. Valor em mol %.....	64
Tabela XI	Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno (0,088 M) na alimentação e no polímero para amostras sintetizadas com catalisador indenil.....	67

Tabela XII	Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno na alimentação e no polímero. 1-penteno (0,176M) na fase líquida, para amostras sintetizadas com catalisador indenil.....	68
Tabela XIII	Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de $^{13}\text{C}$ .....	71
Tabela XIV	Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de $^{13}\text{C}$ com $[A] = 0,176 \text{ M}$ na fase líquida.....	71
Tabela XV	Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de $^{13}\text{C}$ usando a concentração de 1-penteno 0,088 M e 0,176 M, sintetizados com catalisador $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , Valor em mol %	73
Tabela XVI	Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno na alimentação e no polímero. com 1-penteno (0,088 M) na fase líquida. Sintetizados com catalisador Cp.....	74
Tabela XVII	Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno (0,176 M) na alimentação e no polímero. Com 1-penteno 0,176 M na fase líquida. Sintetizados com catalisador Cp.....	74
Tabela XVIII	Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de $^{13}\text{C}$ com uma concentração de $[A] = 0,088 \text{ M}$ na fase líquida Sintetizados com catalisador Cp.....	74
Tabela XIX	Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de $^{13}\text{C}$ com uma concentração de $[A] = 0,176 \text{ M}$ na fase líquida Sintetizados com catalisador Cp.....	75
Tabela XX	Análise térmica dos copolímeros EP, EA, PA e Terpolímeros etileno - propileno e 1-penteno, sintetizados com catalisador Indenil.....	77

Tabela XXI	Análise térmica dos copolímeros EP, EA, PA e Terpolímeros etileno-propileno e 1-penteno, sintetizados com catalisador Cp.....	78
Tabela XXII	Avaliação da distribuição de peso molecular Homopolímero e copolímeros de etileno-propileno sintetizados com catalisador Indenil.....	79
Tabela XXIII	Avaliação da distribuição de peso molecular dos copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador Ind com 0,088 M de 1-penteno.....	80
Tabela XXIV	Avaliação da distribuição de peso molecular dos copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador Ind com 0,176 M de 1-penteno.....	80
Tabela XXV	Avaliação da distribuição de peso molecular dos copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador Cp.....	84
Tabela XXVI	Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,088 M de 1-penteno, analisadas por Crystaf. ....	85
Tabela XXVII	Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,176 M de 1-penteno, analisadas por Crystaf.....	85
Tabela XXVIII	Análise térmica das frações obtidas pelo p-TREF nos copolímeros de etileno-1-penteno.....	90
Tabela XXIX	Análises de $^{13}\text{C}$ NMR das amostras EPA 95/5 0,088 M e das respectivas frações obtidas no p-TREF. ....	92
Tabela XXX	Análises de $^{13}\text{C}$ NMR das amostras EPA 95/5 0,176 M e das respectivas frações obtidas no p-TREF. ....	93

Tabela XXXI	Análise térmica das frações obtidas pelo p-TREF nos terpolímeros de EPA 95/5.....	94
Tabela XXXII	Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros ao ensaio de DMA.....	95
Tabela XXXIII	Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros submetidas ao ensaio de tração.....	102

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.	CATALISADOR METALOCÊNICO.....	3
2.1.1	Catalisador Metalocênico Suportado.....	6
2.2.	CENTRO ATIVO DO CATALISADOR METALOCÊNICO.....	8
2.3	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	9
2.3.1	Homopolimerização.....	10
2.3.2	Copolimerização.....	13
2.3.3	Terpolimerização.....	17
2.4	PROPRIEDADES.....	21
2.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	27
2.6	PROPRIEDADES TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA DE COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS.....	31
3.	OBJETIVO.....	33
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	34
4.2	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO.....	35
4.3	ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS).....	35
4.4	SÍNTESE DOS POLÍMEROS.....	36
4.5.	CARACTERIZAÇÃO.....	39
4.5.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 .....	39
4.5.1.1	Roteiro para interpretação dos espectros de RMN de <sup>13</sup> C e determinação quantitativa dos teores de incorporação de comonômero..	42
4.5.2	FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF).....	44
4.5.3	FRACIONAMENTO POR ELUIÇÃO DE GRADIENTE DE TEMPERATURA (TREF).....	46

4.5.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	47
4.5.5	ANÁLISE TERMO DINÂMICO MECÂNICA.....	48
4.5.6	CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	48
4.5.7	VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	49
4.5.8	ENSAIOS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO.....	50
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	52
5.1	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	52
5.1.1	Avaliação da atividade catalítica obtida com o catalisador rac- Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO.....	52
5.1.2	Avaliação da atividade catalítica obtida com catalisador Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub> /MAO.....	56
5.1.3	Avaliação da atividade catalítica obtida com catalisador Me <sub>2</sub> C(Cp)(Flu)ZrCl <sub>2</sub> /MAO.....	58
5.2	CHARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO-1-PENTENO POR RMN DE <sup>13</sup> C.....	59
5.2.1	Caracterização dos copolímeros de etileno-propileno por RMN de <sup>13</sup> C....	59
5.2.2	Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno por RMN de <sup>13</sup> C.....	59
5.2.3	Avaliação do número médio de unidades consecutivas e suas razões de reatividade.....	69
5.3.	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS.....	76
5.3.1	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	77
5.3.2	AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR.....	79
5.3.3	FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF).....	85
5.3.4	FRACIONAMENTO POR COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	89
5.3.5	PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS.....	95
5.3.6	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	102
6.	CONCLUSÃO.....	106
7.	SUGESTÃO TRABALHOS FUTUROS.....	108
8.	BIBLIOGRAFIA.....	109
9.	ANEXOS.....	116
9.1	Anexo I: Estrutura das tríades.....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Cp – Ciclopentadienil  
Crystaf – Cristalização por fracionamento  
DCQ – Distribuição de Composição Química  
DMTA – Analisador termo-dinâmico-mecânico  
DPM – Distribuição de peso molecular  
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura  
EA – Copolímero etileno-1-penteno  
EP – Copolímero etileno-propileno  
EPA – Terpolímero etileno-propileno-1-penteno  
Flu - Flurenil  
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel  
ICP – Plasma Indutivamente Acoplado  
Ind – Indenil  
MAO - Metilaluminoxano  
Mn – Peso molecular numérico médio  
Mw – Peso molecular ponderal médio  
Mw/Mn – Polidispersão  
Mz - Peso molecular centrifugal médio  
n - não polimerizado  
nd – não determinado  
PA – Copolímero propileno-1-penteno  
PE - Polietileno  
PEAD – polietileno de alta densidade  
PEBD – polietileno de baixa densidade  
PELBD – polietileno linear de baixa densidade  
PM – Peso Molecular  
PP – polipropileno  
RBS - Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford  
RMN de  $^{13}\text{C}$  – Ressonância Magnética Nuclear de carbono treze  
p-Tref – Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (p-preparativo)



T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização  
T<sub>g</sub> – temperatura de transição vítrea  
T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão  
TMA - Trimetilalumínio  
X<sub>c</sub> – teor de cristalinidade

## RESUMO

Terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno foram sintetizados empregando três sistemas catalíticos diferentes:  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{C(Cp)(Flu)ZrCl}_2$  e o sistema suportado  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  todos ativados com MAO. A razão de etileno e propileno foram variadas e duas concentrações de 1-penteno foram empregadas. Neste trabalho são apresentados os resultados qualitativos e quantitativos de caracterização destes terpolímeros através da técnica de ressonância magnética de carbono 13 (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) onde são apresentados os deslocamentos químicos observados e devidamente identificados, assim como a análise quantitativa das tríades, do comprimento médio das unidades consecutivas e das razões de reatividade.

O efeito da adição de 1-penteno ao sistema etileno-propileno foi avaliado através dos resultados da atividade catalítica, incorporação de comonômero, propriedades térmicas, massa molar e propriedades mecânicas, para os três sistemas catalíticos em questão. Também foi avaliada a heterogeneidade de algumas amostras através do fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (p-TREF).

Para a atividade catalítica a ordem foi  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2 > \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2 > \text{i-Pr(Flu)(Cp)ZrCl}_2$ . O catalisador indenil foi o que proporcionou uma maior incorporação de termonômero, mostrando ser o catalisador mais eficiente para síntese de terpolímeros. Quanto ao catalisador suportado  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , a incorporação de comonômero e termonômero foi bastante baixa e ele se mostrou inativo quando altas concentrações de propileno foram empregadas. O catalisador  $\text{i-Pr(Flu)(Cp)ZrCl}_2$  apresentou baixa atividade para a produção de copolímero etileno-propileno, e também não levou a formação de polímeros com concentração mais alta de propileno e terpolímeros.

Com a análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  foi possível caracterizar a estrutura do material, onde ficou demonstrado que ocorre uma competição entre propileno e o 1-penteno pela incorporação no polímero. À medida que aumenta a concentração de propileno

no meio reacional, reduz-se a incorporação de 1-penteno nos terpolímeros, já para os copolímeros de propileno - 1-penteno, ocorre um aumento na incorporação de 1-penteno.

A incorporação de propeno acarreta uma diminuição das unidades cristalizáveis de etileno, provocando um decréscimo na temperatura de fusão e massa molecular. Com concentrações mais altas de propileno ocorre um aumento das unidades cristalizáveis do propeno e, conseqüentemente, a cristalinidade aumenta.

Análises dinâmico-mecânicas dos copolímeros e terpolímeros indicaram que o conteúdo de comonômero tem grande influência nas transições  $\alpha$  e  $\beta$ .

Para as propriedades mecânicas observou-se que a maior inserção de comonômero reduz a cristalinidade do material fazendo com que os terpolímeros apresentem um módulo menor do que os homopolímeros e também dos copolímeros, apresentando um comportamento elastomérico.

## Abstract

Series of ethylene (E), propylene (P) and 1-pentene (A) copolymers and terpolymers, differing in monomer composition ratio, were synthesized using (rac-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO), (Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>/MAO and, (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>/MAO) supported on silica impregnated with MAO as catalytic systems. The ratio of ethylene and propylene was varied from 0 to 100 and two concentrations of 1-pentene were employed. The catalytic activities at 25°C and atmospheric pressure were compared. A detailed study of <sup>13</sup>C NMR chemical shifts, triad sequences distributions, monomer-average sequence lengths and reactivity ratios for the terpolymers is presented.

The effect of the addition of 1-pentene to the ethylene-propylene was evaluated by the results of the catalytic activity, comonomer incorporation, thermal properties, mechanical properties and molecular weight. The heterogeneity of some samples was studied through the fractionation by elution with gradient of temperature (p-TREF).

For the catalytic activity the order was rac-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> > Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub> > i-Pr(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>. The indenyl catalyst presented the largest incorporation of termonomer, showing to be the most effective catalyst for synthesis of the terpolymers. The supported catalyst, Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>, presented an incorporation of termonomer quite low, and it was inactive when high concentrations of propylene were employed. The catalyst i-Pr(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub> showed low activity in ethylene-propylene copolymerization at low propylene concentrations and it was inactive in terpolymerization.

The <sup>13</sup>C NMR analysis allowed to characterize the structure of the material., It was shown that there is a competition between propylene and 1-pentene for the incorporation into the polymer, when the propylene concentration increases there is a decrease of the 1-pentene concentration.

The incorporation of propylene produces a reduction of the ethylene crystalline units, causing a decrease in the melting temperature and in the molecular weight.

At higher concentrations of propylene there is an increase of the crystallizable units of propene and consequently an increase in the melting temperature.

Dynamic-mechanical-thermal analyses of these copolymers and terpolymers showed that the comonomer content has great influence on the  $\alpha$ - and  $\beta$ -transitions.

For the mechanical properties it was observed that the increase in comonomer reduces the crystallinity of the material so that terpolymers have a lower module than homopolymers and copolymers and show an elastomeric behavior.

# 1. INTRODUÇÃO

A polimerização de  $\alpha$ -olefinas tem uma grande importância comercial e grandes esforços têm sido feitos com o objetivo de descobrir novos materiais.<sup>1,2</sup> Como consequência, uma gama de novos catalisadores surgiram nos últimos anos desde a descoberta da primeira geração dos catalisadores Ziegler-Natta.

Uma das grandes descobertas nesta área, sem dúvida, são os sistemas metalocênicos/metilaluminoxano (MAO), reconhecidamente um dos principais avanços em ciência de polímeros das últimas décadas<sup>3, 4</sup>, não só pela alta eficiência desses sistemas, mas pela sua versatilidade e capacidade de produção de polímeros com propriedades não antes obtidas.<sup>5</sup>

Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligado a pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo  $\pi$ . Com esse tipo de catalisador é possível obter polímeros com estrutura bem definida, comparados aos copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta.<sup>6, 7, 8</sup> Isto se deve ao fato do sistema metalocênico apresentar um único sítio ativo, permitindo assim a formação de polímeros estereoquimicamente regulares e copolímeros com composição homogênea e estreita distribuição de peso molecular. Entretanto, para que estes complexos possam atuar como catalisadores, é necessária a presença de um co-catalisador tal como o MAO.

A modificação da estrutura dos metallocenos trouxe melhorias no aumento da atividade do catalisador e na incorporação de comonômero e, assim, criaram-se recursos para melhorar as propriedades do polímero.

As propriedades finais de um polímero, em nível molecular, são influenciadas pela distribuição do peso molecular (DPM), pela distribuição da composição química (DCQ) e pela heterogeneidade da composição química. Neste último, classifica a distribuição das unidades do comonômero na cadeia polimérica.<sup>9</sup>

Há referência na literatura de diversos trabalhos de síntese utilizando sistemas metalocênicos homogêneos e heterogêneos que estudam diferentes tipos de suporte para esses catalisadores, para que os mesmos possam ser aplicados em

processos em suspensão ou fase gás, e sua aplicação na polimerização com etileno, propileno entre outros.<sup>10-12</sup>

Entre os sistemas metalocênicos, um dos mais estudados é o *rac*-dicloreto de etileno bis indenil zircônio (*rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) para produção de polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno e terpolímeros de etileno-propileno-alfa-olefina,<sup>13-15</sup> isso se deve a sua melhor atividade, incorporação randômica de comonômero, composição de comonômero semelhante a da alimentação e estreita distribuição de peso molecular, indicando a existência de um único sítio ativo.<sup>16</sup> Em nosso laboratório, tem sido estudado e caracterizado terpolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefinas (1-hexeno, 1-octeno e 1-octadeceno).<sup>9</sup>

Revisando a literatura, constatou-se que existem poucos trabalhos de síntese de copolímeros utilizando 1-penteno como comonômero, e que não existem trabalhos sobre a síntese de terpolímeros utilizando 1-penteno (amila) como terceiro monômero. Sendo assim, surgiu o interesse em sintetizar terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno, usando 1-penteno como terceiro monômero, bem como copolímeros de etileno-1-penteno e propileno-1-penteno, procurando variar a concentração de comonômeros no meio reacional. O caráter complexo dessas misturas faz com que seja necessária uma análise mais detalhada da estrutura destes polímeros, a fim de melhor entender sua microestrutura e poder correlacionar as propriedades químicas e físicas dos polímeros obtidos.

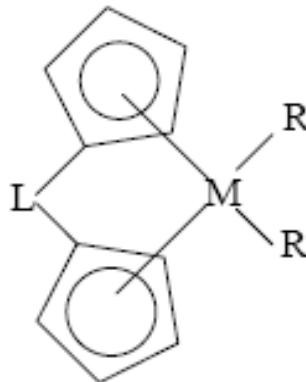
Neste trabalho também é comparado o comportamento da polimerização de copolímeros etileno-1-penteno, propileno-1-penteno e de terpolímeros etileno-propileno-1-penteno, usando diferentes sistemas metalocênicos, avaliando, assim, o desempenho desses catalisadores, bem como, a completa caracterização da estrutura desses materiais por RMN de <sup>13</sup>C, e assim poder relacionar a estrutura destes materiais com suas propriedades físicas.<sup>17, 18</sup>

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CATALISADOR METALOCÊNICO

Nas últimas décadas, os sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas vêm sendo cada vez mais aprimorados, quer seja através da modificação dos catalisadores atuais ou pelo desenvolvimento de novos sistemas ativos. A partir dos trabalhos pioneiros de Kaminsky/Sinn e Ewen<sup>19,20</sup> à base de compostos metalocênicos cocatalisados com metilaluminoxana (MAO), foi desenvolvida uma nova família de catalisadores capazes de produzir polímeros com propriedades especiais e com alto rendimento. Nestes sistemas catalíticos, ocorre principalmente a formação de um único tipo de centro ativo com esfera de coordenação definida.

O composto metalocênico é definido como sendo um complexo formado por um metal de transição do grupo IV a VIII, geralmente Ti e Zr, ligado a no mínimo um anel aromático como exemplo o ciclopentadienil, conforme mostrado na Figura 1.



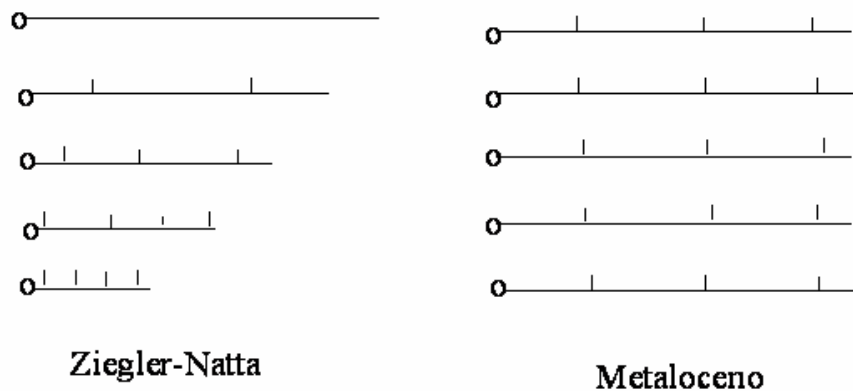
**Figura 1.** Estrutura genérica de um composto de metaloceno, onde M é um metal de transição que pode ser Hf, Ti ou Zr; L é a ponte que pode ser Si ou C; R é um ligante, por exemplo, Cl ou CH<sub>3</sub>. O anel ciclopentadienil pode ser substituído ou não.

Para que estes sistemas tornem-se cataliticamente ativos é necessária a presença de um cocatalisador, sendo que um dos mais empregados é o metilaluminoxana (MAO). Algumas das funções atribuídas ao MAO:

- ser agente alquilante do metal de transição;
- eliminar impurezas;
- estabilizar a espécie ativa agindo como um contra-íon (base de lewis)
- e prevenir a redução bi molecular do catalisador.



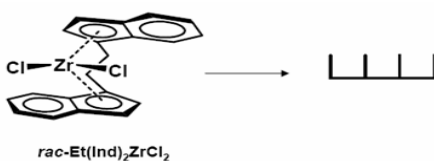
Os catalisadores metallocênicos, se comparado a catalisadores Ziegler-Natta (Figura 2), caracterizam-se por apresentar alta atividade, estreita distribuição de peso molecular e composição de comonômero semelhante à alimentação.



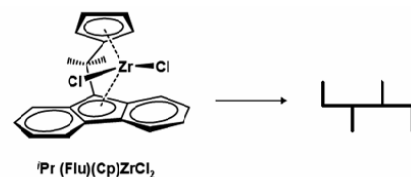
**Figura 2:** Esquema comparativo entre um sistema Ziegler-Natta e um metalloceno

Entretanto, a grande vantagem destes sistemas é a possibilidade de verificarem-se as propriedades dos polímeros através do controle da sua estrutura, onde utilizando um outro metal de transição, mas principalmente o ligante complexado ao centro metálico, é possível alterar-se a régio e a estereo seletividade do complexo metallocênico, e, desta forma, modificar a microestrutura do polímero formado como pode ser visto na figura 3. Ex.

- Polímeros isotáticos:  
catalisador indenil



Polímeros sindiotáticos:  
catalisador Fluorenil



**Figura 3:** Exemplo da estrutura do catalisador e sua influência na micro estrutura do polímero

Além disso, através destes novos sistemas metallocênicos é possível produzir-se polímeros cuja obtenção com catalisadores Ziegler-Natta não é possível.<sup>21</sup>

A adição do substituinte “L” que constitui a ponte, tornou o complexo estéreo rígido, fornecendo simetria  $C_s$  ao complexo sindioespecífico e simetria  $C_2$  ao isoespecífico. As propriedades dos polímeros obtidos com estes catalisadores são fortemente dependentes das condições experimentais para sua síntese.

Os sistemas catalíticos metalocênicos são essencialmente homogêneos e a sua heterogenização representa um desafio a ser solucionado a nível industrial, uma vez que os processos de última geração utilizam catalisadores heterogêneos. Além disso, as poliolefinas produzidas por estes sistemas catalíticos, os quais apresentam um único tipo de centro ativo, possuem uma distribuição de peso molecular estreita, o que dificulta a processabilidade do polímero.<sup>22, 23</sup>

Os catalisadores metalocênicos são capazes de produzir resinas etilênicas com propriedades diferenciadas,<sup>24</sup> polietileno lineares de baixa densidade, as quais apresentam distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica, ao contrário das obtidas pela catálise Ziegler-Natta onde a incorporação do comonômero ocorre principalmente nas cadeias de baixo peso molecular. Resinas de PP com variadas microestruturas, pesos moleculares e outras propriedades, podem ser produzidas pela alteração da estrutura do sistema catalítico metalocênico.<sup>25</sup>

Os metallocenos são compostos organometálicos que podem ser completamente caracterizados, tanto no ponto de vista químico como estrutural. Resumidamente, suas principais características são:

1. serem solúveis em solventes alifáticos e aromáticos.
2. terem os efeitos estéreos e eletrônicos ao redor do centro catalítico facilmente modificados.
3. permitirem a homogeneidade dos centros ativos na preparação de polímeros com estreita distribuição de peso molecular e composição química.
4. aumentarem a atividade catalítica com o aumento da relação MAO/metalo de transição. Um grande excesso de MAO geralmente é requerido para obter altas atividades catalíticas. Com um excesso de MAO, esta atividade tende a diminuir.
5. diminuírem a atividade catalítica geralmente na ordem  $Zr > Hf > Ti$ .
6. apresentarem maior controle sobre a estrutura do polímero.
7. necessitarem ser suportados, a fim de serem utilizados em polimerização em fase gasosa.

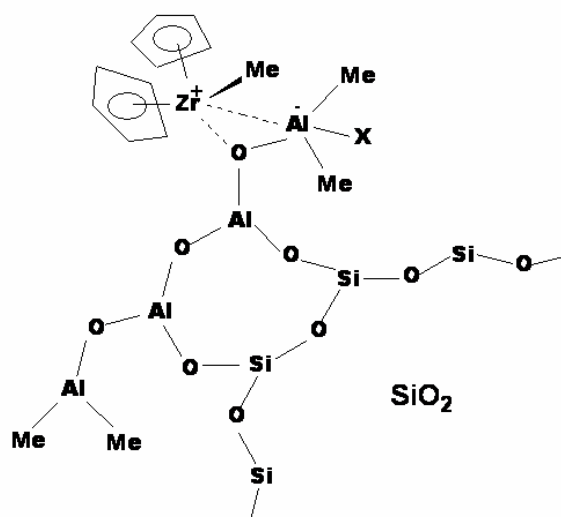
### 2.1.1. Catalisador Metalocênico Suportado

Os catalisadores metalocênicos, por serem sistemas homogêneos, apresentam inúmeros inconvenientes que limitam seu emprego nos processos de produção de poliolefinas. Um dos principais problemas seria o uso de uma grande quantidade de solvente para uma polimerização em solução. Ainda apresentam a desvantagem de utilizar uma grande quantidade de cocatalisador MAO, de custo elevado, quando comparado aos co-catalisadores à base de alquilalumínio comuns.

Além disso, a utilização de catalisadores metalocênicos homogêneos em processos industriais requer projeto de uma nova planta ou adaptação das instalações já existentes.

Uma solução menos dispendiosa é suportar o catalisador metalocênico em um suporte inerte, como observado na Figura 4. Muitos estudos têm sido realizados a fim de se obter um catalisador metalocênico suportado eficiente que não apresente perda significativa na atividade catalítica, no controle estereoquímico e na capacidade de produzir polímeros com distribuição de pesos moleculares e de composição química estreitas.

Os complexos metalocênicos podem ser suportados em óxidos inorgânicos tais como sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ).<sup>26</sup> O tipo de suporte, assim como a técnica utilizada para suportar o metaloceno, tem influência significativa no comportamento do catalisador.<sup>27, 28</sup>



**Figura 4.** Estrutura de uma sílica tratada com composto de metaloceno e MAO.

Várias técnicas para a heterogeneização dos complexos metallocênicos e do MAO foram propostas:

1. Adsorção do MAO no suporte seguida da adição do metalloceno;
2. Imobilização do metalloceno no suporte e posterior contato com MAO no reator de polimerização;
3. Imobilização do metalloceno no suporte seguida de tratamento com o MAO, utilizando outros alquilalumínios na polimerização.

A heterogeneização do complexo metallocênico pode interferir na estereoregularidade e no peso molecular do polímero formado. O catalisador suportado requer menor quantidade de alquilalumínio quando comparado aos sistemas solúveis e, em alguns casos, pode ocorrer reação de polimerização na ausência de aluminoxana.<sup>29</sup> Soga e colaboradores<sup>30, 31</sup> propuseram uma técnica para produzir MAO livre em catalisadores metallocênicos suportados em sílica, alumina e cloreto de magnésio, cuja ativação destes para a polimerização de olefinas ocorre na ausência de MAO e na presença de trietilalumínio (TEA). Para tanto, a superfície da sílica é modificada com  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  e  $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$  produzindo MAO “in situ” na superfície do suporte. Os seguintes métodos foram testados sobre esta sílica modificada:

1. Imobilização direta do metalloceno sobre a sílica;
2. Imobilização do MAO na sílica, seguida da adição de metalloceno;
3. Imobilização do metalloceno na sílica, seguida pelo tratamento com MAO;
4. Imobilização do ligante metallocênico na sílica, seguida da adição dos compostos de Zircônio.

O método 4 mostrou-se mais eficiente na obtenção de um catalisador com maior isoespecificidade e polímeros com maior peso molecular. A isotaticidade aumenta na seguinte ordem: catalisador solúvel < 2 < 1 < 3 < 4.

Os estudos realizados por Soga<sup>31</sup> indicam que o comportamento do complexo metallocênico pode variar após a sua fixação no suporte. As curvas de DSC de polipropilenos obtidos sugerem a existência de pelo menos dois tipos de centros ativos.

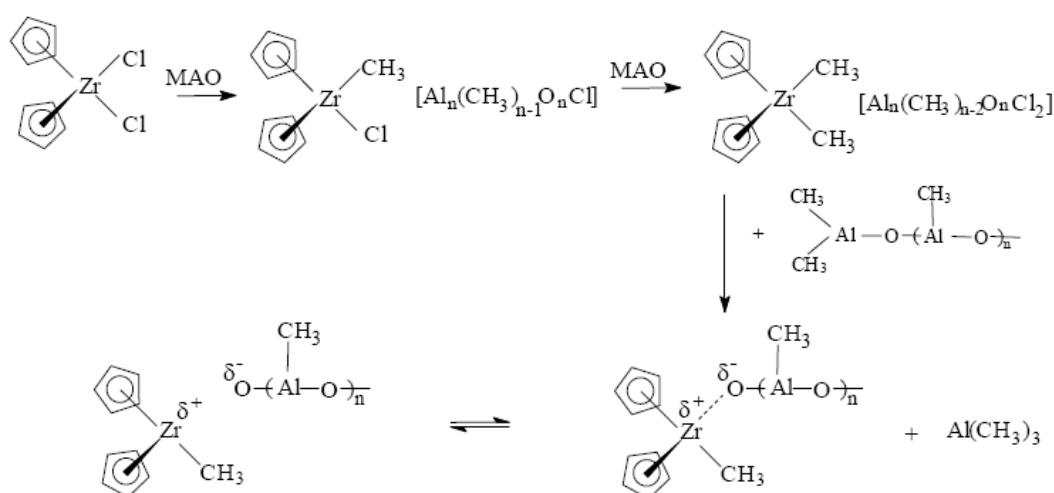
A atividade catalítica dos catalisadores suportados é usualmente inferior a atividade do catalisador solúvel, provavelmente devido a desativação dos sítios catalíticos por sítios específicos da superfície do suporte ou fixação não adequada

do complexo metalocênico no suporte. O que se espera é que a imobilização do complexo metalocênico venha a diminuir os processos de desativação bimolecular e que se obtenham sítios ativos mais estabilizados.

Marques<sup>32</sup> realizou estudo da influência da temperatura, na impregnação do catalisador no suporte, onde o aumento do teor de Zr impregnado no suporte é favorecido pelo aumento da temperatura de imobilização; porém, o aumento do teor de Zr no suporte provocou uma diminuição na atividade do catalisador heterogêneo.

## 2.2. CENTRO ATIVO DO CATALISADOR METALOCÊNICO

O modo como o MAO ativa o complexo metalocênico para formar o sistema catalítico é uma questão que já tem concordância de muitos pesquisadores: Primeiramente o composto metalocênico ex:  $(Cp_2ZrCl_2)$  é alquilado pelo MAO  $[Cp_2Zr(CH_3)_2]$ , que em excesso abstrai o íon  $CH_3^-$  formando espécies iônicas do tipo  $[Cp_2Zr(CH_3)]^+$ .

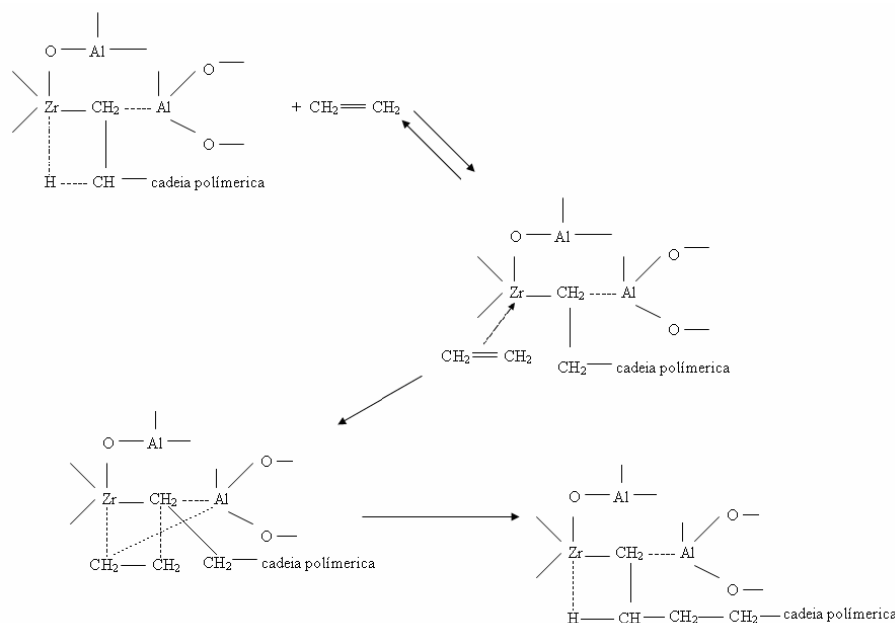


**Figura 5.** Mecanismo de formação da espécie ativa em catalisador metalocênico, proposto por Kaminsky.<sup>33</sup>

Os catalisadores metalocênicos, quando suportados, apresentam características diferentes de quando em solução. A ativação dos centros catalíticos de catalisadores metalocênicos suportados varia com o tipo de suporte empregado. Os suportes mais utilizados são a sílica ( $SiO_2$ ), a alumina ( $Al_2O_3$ ) e o cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ )<sup>34</sup>.

## 2.3. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

O primeiro passo da reação de polimerização é a coordenação da olefina no orbital vazio do átomo do metal de transição. Para facilitar a coordenação da olefina o contra íon MAO deve estar o mais afastado possível da espécie catiônica para facilitar a coordenação do monômero e aumentar a velocidade de polimerização. O monômero será inserido entre a ligação do metal e do carbono da espécie deficiente de elétrons. A nova inserção de monômero ocorrerá então no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago (Figura 6). A terminação da cadeia ocorre por transferência de hidrogênio do carbono  $\beta$  para o metal de transição e a cadeia polimérica contém uma insaturação terminal. O sítio catalítico pode reiniciar uma nova cadeia de polímero pela inserção de monômero entre a ligação Mt-H.



**Figura 6.** Mecanismo de polimerização para o etileno, proposto por Kaminsky.<sup>34</sup>

Outra forma de terminação de cadeia é através da transferência de cadeia para o monômero, onde ocorre simultaneamente a eliminação do hidrogênio do carbono  $\beta$  e a inserção da olefina no centro ativo, não havendo formação da ligação metal hidrogênio. Também pode ocorrer que a cadeia polimérica ligada ao centro ativo receba grupo metilado MAO formando uma da ligação do tipo metal-metila no centro ativo e da cadeia polimérica terminada contendo Al.

### 2.3.1. Homopolimerização

Os primeiros sistemas catalíticos metallocênicos estudados do tipo  $\text{CpTiCl}_2/\text{AlR}_x\text{Cl}_3$  mostravam baixa atividade para polimerização do etileno e não polimerizavam propileno. O sucesso da aplicação do metalloceno na polimerização de alfa-olefinas deu-se a partir do descobrimento do MAO e da inserção de pontes entre os ligantes na estrutura dos catalisadores, o que viabilizou a comercialização do polipropileno isotático a partir de 1995 pela Exxon Chemical e Hoeschst.

As resinas à base de propileno produzidas por estes catalisadores metallocênicos são de grande interesse das indústrias petroquímicas e de transformação. Estes materiais possuem algumas características peculiares tal como estreita distribuição de peso molecular, baixa cristalinidade e baixo teor de extraíveis, o que leva a diferenças significativas no processo de transformação e nas características do produto final.<sup>34</sup>

Considerando a importância do polietileno e polipropileno no mercado mundial e o potencial dos sistemas metallocenos, muitos pesquisadores têm-se dedicado a testes com estes sistemas, avaliando o tipo de metalloceno empregado, como tipo de ligante, metal, tipo de suporte, método de fixação do catalisador no suporte e condições de síntese, tais como: temperatura, pressão, etc.

Homopolímeros de polipropileno<sup>35</sup> foram sintetizados usando diferentes tipos de catalisadores,  $\text{SiMe}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{SiMe}_2(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$  e  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ , onde foi avaliado o tipo de ponte entre os ligantes, o metal de transição, a temperatura e a razão Al/Zr, além da influência destas variáveis na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros obtidos. Os catalisadores a base de Zircônio foram os que apresentaram maior atividade nas temperaturas de 40 e 60°C, nas reações realizadas na temperatura de 25°C e com razão Al/Zr entre 500 e 2000, os catalisadores de Zr não apresentaram uma boa atividade, uma explicação para este fato é que provavelmente, no início da reação nestas condições, o número de sítios ativos é ainda pequeno, e vai aumentando lentamente com o tempo, apresentando um período de indução. Com catalisadores de Zircônio, foi observado que a temperatura de polimerização do polipropileno tem forte influência sobre a  $T_m$ , o peso molecular e a polidispersão. A diminuição da  $T_m$  com o aumento da temperatura está diretamente relacionada à influência desta variável, no peso molecular e na isotaticidade do polímero. Os catalisadores a base de Háfnio

produziram propileno de mais alto peso molecular e maior  $T_m$ , se comparado aos catalisadores de Zr. Os complexos com ponte dimetilsilênica produziram polipropileno com mais alto peso molecular, estereoregularidade e temperatura de fusão, se comparado aos catalisadores sem ponte.

Polipropileno sindiotático foi sintetizado por Ewen<sup>36</sup> empregando o sistema  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , catalisadores sindioespecíficos também foram utilizados para copolimerização de etileno e de outras  $\alpha$ -olefinas.<sup>37</sup>

Estudos da polimerização do etileno com catalisadores metallocenos demonstram que estes sistemas apresentam uma alta atividade para síntese de homopolímeros de etileno<sup>18</sup>, obtendo-se polímeros com uma estreita distribuição de peso molecular, característica dos sistemas metallocenos. Uma comparação do desempenho do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  em sílica, e sílica pré-tratada com MAO, foi realizada por Sacchi<sup>38</sup>. O sistema com sílica pré-tratada exibiu uma maior atividade na polimerização do etileno. No entanto os polímeros obtidos com a impregnação direta do metalloceno tiveram maior massa molecular. Comportamento similar, também foi observado na polimerização de etileno e propileno com metalloceno estereorígido, suportado diretamente sobre  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  modificada com MAO.

Sistemas metallocenos com diferentes estruturas de pontes foram estudados na polimerização de etileno em sistemas de alta temperatura e pressão<sup>39</sup> com o objetivo de avaliar-se o efeito da estereo-rigidez do metalloceno na desempenho do catalisador. Entre os metallocenos estudados a ordem de atividade foi a seguinte:  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 > \text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 > \text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 > \text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . Quanto ao peso molecular, foi observado que com a presença de pontes de etileno no metalloceno, são produzidos polímeros com menor peso molecular, que os produzidos com ponte de carbono e silício, indicando que com o aumento da estereorigidez do metalloceno é possível obter polímeros com alto peso molecular a altas temperaturas. Também foram avaliados metallocenos com ciclo-pentadienil e fluorenil, onde com o  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  se obteve melhor atividade e maior peso molecular.

O efeito da adição de hidrogênio na síntese de homopolímeros de etileno também foi avaliado por Zohuri<sup>40</sup>, concluindo que uma pequena adição de hidrogênio ( $120 \text{ cm}^3/\text{L}$ ) no reator causa um aumento na atividade e uma alta concentração de hidrogênio diminui a atividade e reduz o peso molecular, conforme o esperado, visto



que o hidrogênio favorece as reações de terminação de cadeia, reduzindo o peso molecular.

Estudos da polimerização<sup>41</sup> de  $\alpha$ -olefinas com 5 carbonos a alta pressão e temperatura demonstram que a taxa de polimerização depende da estrutura da  $\alpha$ -olefina. O 1-penteno e 3-metil-1-buteno, polimerizam mais rapidamente que 2-metil-2-buteno e que o 2-penteno.

Grumel e colaboradores<sup>42</sup> realizaram estudos da polimerização de  $\alpha$ -olefinas superiores como: 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e 1-octadeceno, com diferentes sistemas metalocênicos. Em seus estudos, observaram que o peso molecular é mais fortemente influenciado pelo tipo de catalisador do que pelo comprimento da cadeia da  $\alpha$ -olefina, e a temperatura também tem forte influência sobre o peso molecular. A taticidade diminui linearmente com aumento da cadeia do comonômero.

Galimberti<sup>43</sup> e colaboradores sintetizaram poli-1-penteno sindiotático usando o sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ , a 20° C por 1 hora, onde obtiveram uma boa atividade, estreita distribuição de peso molecular e alto teor de polímero sindiotático, ( $T_m = 42^\circ\text{C}$ ,  $M_w = 65.000 \text{ g/mol}$ ,  $T_g = -22,7^\circ\text{C}$ ). Poli-1-penteno isotático, com catalisador  $\text{EBIZrCl}_2$ , que apresentou uma  $T_m$  de 62° C e  $M_w$  de 17.000 g /mol e também foi sintetizado poli-1-penteno atático com o sistema  $\text{MeSiFlu}_2\text{ZrCl}_2$ . O poli-1-penteno isotático e atático foram obtidos em autoclave a 50° C por 1 hora.

### 2.3.2. Copolimerização

Uma das formas de obterem-se produtos com propriedades diferenciadas é através da copolimerização, que é a polimerização de duas espécies de monômeros, onde a incorporação de um segundo monômero na cadeia pode se dar de forma alternada, em blocos ou de forma aleatória. O polímero comumente conhecido como LLDPE (Polietileno linear baixa densidade) é um copolímero obtido a partir da copolimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas como por exemplo: propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e metil-1-penteno. Estes polímeros possuem um segmento de cadeia linear do etileno, com ramificações de outra  $\alpha$ -olefina de forma não uniforme distribuídas ao longo de sua cadeia. Estas ramificações têm forte influência sobre o peso molecular, propriedades térmicas e mecânicas destes polímeros.

A diversidade de famílias de LLDPE existentes ocorre devido aos diferentes tipos de comonômeros incorporados e a variação da concentração dos mesmos. Na síntese destes copolímeros, os catalisadores metallocênicos homogêneos ou heterogêneos tornam-se um poderoso aliado, tendo em vista que se caracterizam por apresentar um único tipo de centro ativo, mais acessível à alfa-olefinas superiores. Eles permitem uma incorporação e distribuição de comonômero na cadeia polimérica mais homogênea, aliada a uma estreita distribuição de pesos moleculares, tendo assim, um melhor controle sobre as propriedades do produto final.

Vários trabalhos têm mostrado bons resultados na copolimerização de etileno com  $\alpha$ -olefinas, como por exemplo, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno, usando o *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>44 - 46</sup> e com 1-tetradeceno e octadeceno, usando Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>47, 48</sup>. Os resultados demonstram que a adição de um segundo monômero até determinada concentração causa um aumento na atividade catalítica, este efeito é denominado efeito comonômero. Com a inserção de um segundo monômero, ocorre uma redução da cristalinidade, e uma distribuição de peso molecular mais estreita, característica dos sistemas metallocenos.

Comparando a influência da ponte na estrutura do metalloceno, tem-se demonstrado que o catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO apresenta atividade similar na copolimerização do etileno com o hexeno, mas o catalisador com ponte tem maior incorporação de comonômero.<sup>44, 45, 49</sup>

Em trabalhos de Quijada e pesquisadores,<sup>50</sup> foi avaliada a influência do sistema catalítico na atividade da copolimerização do etileno com 1-octadeceno, onde observou-se que a adição de 1-octadeceno aumenta a atividade até atingir um valor de 0,33 mol/L, com uma incorporação de 5,7 %/mol. Com uma maior adição de comonômero, 0,48 mol/L, ocorre uma redução na atividade, juntamente com uma redução no peso molecular (PM) e temperatura de fusão (Tm).

Chien<sup>51</sup> realizou o estudo da copolimerização de etileno/propileno com diferentes metalocenos. O catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> foi o que apresentou melhor atividade entre os sistemas testados para homo e copolimerização do etileno, a atividade para a homopolimerização do propeno foi 20% menor. Outro fator importante destacado por Chien é o valor de peso molecular numérico médio (Mn) para homopolímeros de propileno que é de 48.000 e de 254.000 para homopolímeros de etileno obtidos com catalisador Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Isto é atribuído à taxa de propagação de cadeia mais lenta, como também taxa de transferência de cadeia mais alta na polimerização do propileno. O provável processo de transferência de cadeia é a eliminação β, que tem taxa mais alta para o monômero de propileno. Outro fator importante observado é que alguns copolímeros obtidos com razões semelhantes de etileno-propileno não eram precipitados por solução ácido-metanol, permanecendo solúvel no meio. Este material foi recuperado a partir do solvente usado na polimerização, através de evaporação do resíduo filtrado e feita a secagem do material, este material foi posteriormente caracterizado, onde se detectou o alto teor de material amorfo.

Estudos da influência da temperatura nos copolímeros de etileno/propileno obtidos com o catalisador Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> também foram realizados por Chien,<sup>52</sup> onde foram testadas duas temperaturas de síntese, 0°C e 50°C. Os polímeros obtidos a temperatura de 0°C resultaram em um peso molecular maior que os obtido a 50°C. Entretanto as sínteses realizadas a 0° C apresentaram uma menor atividade e uma diminuição da incorporação de etileno no copolímero, indicando que o propeno reage melhor a esta temperatura.

Segundo Wilfong e Knight<sup>53</sup>, o comprimento e a quantidade de ramificações de cadeias curtas formadas durante a copolimerização de eteno com α-olefinas estão relacionados com a concentração de comonômero presente na alimentação e do tipo da α-olefina, enquanto a distribuição das ramificações depende das condições de polimerização.

Em outro trabalho, Quijada<sup>25</sup> e pesquisadores avaliaram as propriedades da copolimerização do propeno com 1-hexeno e 1-octadeceno, com diferentes sistemas metallocenos iso - sindioselectivos ( $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$  e  $\text{Me}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ ) ativados com MAO. Foi observado que, no geral, a atividade diminui à medida que a concentração de comonômero aumenta, sendo que a inserção de comonômero é mais lenta que a do propeno. A atividade de copolimerização do propeno com 1-hexeno é melhor do que com o octeno, isso foi atribuído ao efeito estéreo. O efeito comonômero foi presenciado na atividade catalítica do sistema  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Em relação ao peso molecular, foi observado que os catalisadores Cp produzem copolímeros de maior peso molecular se comparado aos catalisadores Indenil e fluorenil. Este fato foi atribuído ao maior espaçamento entre os anéis Cp, que favorecem a aproximação de  $\alpha$ -olefinas de cadeias longas, elevando as transferências de cadeia do comonômero, o peso molecular dos copolímeros isotáticos não são significativamente afetados pela presença de comonômero, mas os copolímeros obtidos com o catalisador sindiotático, tiveram seu peso molecular reduzido com aumento da concentração de comonômero no meio. Os copolímeros com 1-hexeno tiveram peso molecular menor que os com 1-octadeceno. Quanto à inserção de comonômero na cadeia, os catalisadores sindio-seletivos tiveram uma maior inserção de comonômero do que os catalisadores isotáticos.

Empregando-se catalisadores metallocênicos isoespecíficos do tipo  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ , foi observada a diminuição da Tg com o incremento do conteúdo de  $\alpha$ -olefinas, isto é, a Tg dos copolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefinas diminuiu com o incremento do comprimento das cadeias laterais das  $\alpha$ -olefinas.<sup>54</sup>

Em estudos de Simanke<sup>55</sup> com catalisador metallocênico isoespecífico do tipo *rac*- $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , foram avaliadas a influência do tipo de comonômero e a concentração nas propriedades termodinâmicas, estruturais e mecânicas de copolímeros de etileno. A partir disso, observou-se diminuição da Tg com o incremento do conteúdo de  $\alpha$ -olefinas.

Luruli<sup>56</sup> e grupo realizaram estudo comparativo entre os sistemas metallocenos  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  e  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cp})_2\text{Cl}$  para a copolimerização de eteno e 1-penteno, de forma que os polímeros obtidos com o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  apresentaram menor atividade, menor ponto de fusão e menor peso molecular e polidispersão do que os copolímeros obtidos com o sistema

$(CO)_5Wc(Me)OZr(Cp)_2Cl$ . Porém, obteve-se uma maior incorporação de 1-penteno com o catalisador Cp. Eles também avaliaram a microestrutura destes materiais com o uso de técnicas de fracionamento, como Crystaf e p-Tref.

Alguns tipos de poli(propileno-co-olefinas) sindiotáticos foram preparados com catalisadores de zirconoceno Cs-simétricos. Naga e colaboradores<sup>57</sup> 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 os valores de Mw/Mn dos copolímeros foram mantidos na faixa de 1,8 – 2,2.

Copolímeros de propileno- $\alpha$ -olefinas (1-penteno, 1-hexeno), foram sintetizados por Potgieter e Sanderson<sup>58</sup>, e comparados entre si e com outros copolímeros de propileno (etileno e 1-buteno). Quanto à atividade, foi observado que a adição de pequena quantidade de 1-penteno aumenta a atividade, porém com razões mais elevadas de 1-penteno, ocorre um decréscimo na atividade. Neste trabalho também foram avaliadas as propriedades térmicas e mecânicas dos copolímeros de propileno-1-penteno, onde os copolímeros obtidos apresentaram propriedades óticas e mecânicas melhoradas em relação a outros copolímeros comerciais de polipropileno.

A introdução de 1-penteno como comonômero em polipropileno isotático causa modificações com maior facilidade que etileno ou buteno. De acordo com as medidas obtidas, a ramificação de 3 carbonos do 1-penteno é a mais alta  $\alpha$ -olefina que pode ser incluída na fase cristalina, esta inserção causa uma redução do ponto de fusão de forma não linear e os valores são muito mais baixos que os obtidos teoricamente. Para tanto, foi mostrado que o calor termodinâmico de fusão não depende só do tipo da modificação cristalina, mas também do conteúdo de comonômero e da qualidade do comonômero.<sup>59</sup>

Em estudos da copolimerização de propeno com  $\alpha$ -olefinas superiores,<sup>60</sup> como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno e 1-octadeceno com o sistema metaloceno  $Et(Ind)_2HfCl_2$  observou-se que a reatividade da  $\alpha$ -olefinas decresce levemente com o aumento do comprimento da  $\alpha$ -olefina.

Estudos da microestrutura de polipropileno/1-penteno sintetizados com os sistemas metalocenos  $rac$ - $Et(Ind)_2ZrCl_2$  e  $rac$ - $Me_2Si(2-MeBenz-[e]Ind)_2ZrCl_2$

realizados por Sacchi<sup>61</sup> e colaboradores por RMN de <sup>13</sup>C, demonstram que o segundo catalisador favorece mais a incorporação do 1-penteno do que o *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. É proposto que a presença de 1-penteno possa conduzir a uma perda reversível de taticidade em cima de uma sucessão inteira de unidades de monômeros inseridos. Subseqüentemente, são formados blocos de atático, além de blocos isotáticos. Já com o catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, manteve-se a isotacticidade do polipropileno preparado sob circunstâncias similares.

### 2.3.3. Terpolimerização

A busca de novos materiais, como por exemplo, um intermediário entre um plástico e um elastômero, tem estimulado a síntese de terpolímeros, como o etileno-propileno-1-buteno visando obter produtos com propriedades diferenciadas, e de maior valor agregado, que tenham uma boa resistência ao impacto à baixa temperatura, baixa temperatura de selagem, pela incorporação de ramificações, a qual acarreta uma redução da cristalinidade, conseqüentemente uma redução da temperatura de fusão e da temperatura de transição vítrea, como a T<sub>g</sub> do polipropileno (PP),<sup>62</sup> por exemplo.

Estudos de Seppälä<sup>63-66</sup> com o catalisador Ziegler-Natta, demonstram que na copolimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas superiores, como o 1-hexadeceno, a adição de uma pequena quantidade de uma  $\alpha$ -olefina curta, como o 1-buteno, provoca um aumento na incorporação da  $\alpha$ -olefinas superiores na cadeia. Este efeito foi denominado “Efeito Sinérgico” ou de copolímero.

Em outros trabalhos<sup>67, 68</sup> de síntese de copolímeros e terpolímeros de etileno com 1-buteno, 1-deceno e 1-octadeceno usando o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, verificou-se um aumento significativo na atividade catalítica. Isto foi atribuído à melhor difusão do monômero devido a estes polímeros serem totalmente solúveis em n-heptano, o solvente usado na polimerização, facilitando o acesso da  $\alpha$ -olefina ao centro ativo.

Nos copolímeros foi observada uma diminuição da massa molar e um aumento da atividade se comparado ao homopolímero de etileno. O mesmo foi

constatado para os terpolímeros de etileno-1-buteno-1-deceno, sendo que não foi verificada a evidência de efeito sinérgico.

Lehtien<sup>69</sup>, terpolimerizou etileno-propileno com 1-hexeno e 1-hexadeceno utilizando dois sistemas catalíticos como o  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , onde verificou-se uma baixa incorporação de 1-hexadeceno e de 1-hexeno para o sistema sem ponte e razoável incorporação destes monômeros para o sistema com ponte. Foi observado que a adição de uma pequena quantidade de termonômero reduz a inserção de propeno no polímero. Contudo com o acréscimo da adição de termonômero ocorreu um efeito contrário, aumentando a inserção de propeno no polímero e somente pequena quantidade de termonômero foi detectado no polímero por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Devido a este comportamento, esses pesquisadores afirmaram que o efeito sinérgico também não foi observado para estes terpolímeros. Já na terpolimerização com o 1-hexadeceno usando o  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  tem-se um efeito sinérgico positivo.

Ferreira<sup>70</sup> realizou estudos da co- e terpolimerização de etileno, propileno e  $\alpha$ -olefinas superiores com sistemas metallocenos. Estes autores sintetizaram copolímeros de etileno-propileno com duas concentrações: 12 % de eteno / 88 % de propeno e 40 % eteno / 60 % propeno. E também sintetizaram terpolímeros com 2 % de octeno ou deceno na fase líquida. A atividade dos terpolímeros foi sempre superior, à atividade dos copolímeros. Este comportamento na atividade foi explicado pelos autores com base nos fatores estéreos de cada olefina e fatores eletrônicos que essas olefinas podem causar no metal do sistema catalítico. Ferreira<sup>70</sup> propôs que o sistema catalítico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  pode apresentar duas posições onde a olefina poderá coordenar, uma denominada polimerizável e outra não polimerizável. Na posição não polimerizável, a olefina interage diretamente com o metal alterando a carga do mesmo. A próxima olefina irá coordenar na posição polimerizável, mas para que isso ocorra, o número de coordenação do zircônio deve mudar em uma unidade. Desta forma, eles observaram que dependendo do tipo de olefina que irá coordenar, tanto na posição polimerizável, quanto na posição não polimerizável, haverá mudança no efeito eletrônico sobre o zircônio. Dois pontos principais que devem ser destacados na atividade dos terpolímeros com 1-octeno e 1-deceno: O primeiro está relacionado ao efeito estéreo. Assim se uma  $\alpha$ -olefina superior for coordenada na posição polimerizável esta ocasionará um afastamento maior dos ligantes do zirconoceno, diminuindo assim o impedimento estéreo para

inserção de novas olefinas. Já o segundo ponto diz respeito à basicidade, o 1-octeno por ser mais básico que o etileno poderá deslocar o etileno da posição não polimerizável, aumentando assim a carga positiva do zircônio, mas não poderá deslocar o propileno que é mais básico que o 1-octeno.

A ordem de polaridade aumenta na mesma ordem que aumenta o efeito estéreo: Etileno < propileno < octeno < deceno. Já a ordem de basicidade, em termos de efeito indutivo do substituinte é o seguinte: propileno > 1-octeno > 1-deceno > etileno. Segundo Ferreira,<sup>70</sup> o efeito estéreo é um dos fatores que exerce maior influência na coordenação da olefina na posição polimerizável. Já o efeito eletrônico pode ser considerado para avaliar as mudanças produzidas quando diferentes olefinas são coordenadas na posição não polimerizável.

Em relação à massa molar, os terpolímeros apresentaram massa molar inferior aos copolímeros. Este decréscimo de massa molecular é mais significativo para a série com 1-octeno do que 1-deceno, sendo que os polímeros sintetizados com maior teor de eteno (40% na fase gás), apresentam maior polidispersão, se comparado aos polímeros preparados com 12% de etileno na fase gás.

Esta tendência à redução da massa molar dos terpolímeros pode estar relacionada com o maior número de reações de transferência de cadeia para o comonômero etileno, proveniente das reações de terminação por  $\beta$ -H eliminação da polimerização do propeno ou  $\alpha$ -olefina superior, como no caso, com octeno, onde as reações de transferência de cadeia são mais evidentes.

Em trabalhos de Chien,<sup>71</sup> foi realizada a síntese de terpolímeros etileno-propileno-etilenonorboreneno com sistema homogêneo  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  em solução e suportado em sílica. Onde a presença do norborneno diminui a velocidade de polimerização, o peso molecular e a cristalinidade. O catalisador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  em solução ou suportado, mostrou-se excelente para terpolimerização. A atividade catalítica com este catalisador foi mais alta, e até 20% de norboneno pode ser uniformemente incorporado no terpolímero.

Em recentes trabalhos, Escher e Galland<sup>9, 72</sup> realizaram um estudo detalhado da estrutura de terpolímeros etileno-propileno- $\alpha$ -olefinas (hexeno, deceno, octadeceno,) sintetizados com o sistema metalloceno *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Estes terpolímeros foram completamente caracterizados por RMN de  $^{13}\text{C}$ , avaliando as propriedades químicas e físicas dos polímeros obtidos e relacionando com suas propriedades mecânicas. Foi observado que com aumento da incorporação de



propeno há uma redução do peso molecular e da cristalinidade do polímero. O teor de propeno incorporado tem maior influência nas propriedades mecânicas que o termonômero empregado, sendo que o tamanho da  $\alpha$ -olefina tem pouca influência nos resultados obtidos. Todas as amostras apresentaram um comportamento elastomérico.

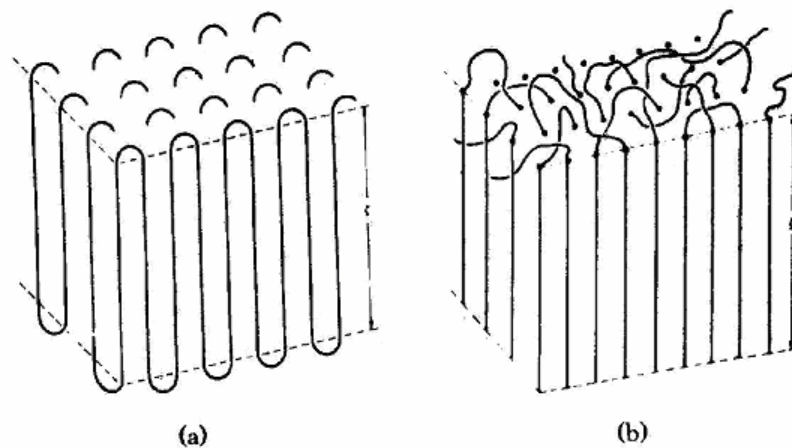
## 2.4. PROPRIEDADES

Para relacionar a estrutura e as propriedades finais de um polímero, a análise do comportamento térmico (fusão e cristalização) destes materiais faz-se necessária. A avaliação de características tais como: massa molecular, estrutura molecular (conformação e configuração), grau de ramificação, estrutura química e cristalina são consideradas fundamentais para, posteriormente, relacioná-las com as propriedades do polímero.<sup>73</sup>

A morfologia de polímeros está relacionada ao arranjo estrutural e às características químicas e físicas das moléculas de polímero. De uma forma geral, o arranjo espacial das cadeias poliméricas leva à formação de duas regiões distintas: a região amorfa e a região cristalina. O estado amorfo é caracterizado pela total falta de ordem das moléculas no polímero e o estado cristalino pelo ordenamento e alinhamento em uma estrutura cristalina.

Devido ao comprimento das cadeias poliméricas, as moléculas podem se enrolar e se entrelaçar umas às outras. As áreas onde as cadeias estão arranjadas de forma ordenada são regiões cristalinas, enquanto que as áreas desordenadas são denominadas amorfas. Então, poliolefinas são consideradas polímeros parcialmente cristalinos, cujas propriedades são fortemente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas.<sup>74,75</sup>

A fase cristalina em um polímero semicristalino é formada por cadeias dobradas que constituem as lamelas. Nos polímeros semicristalinos como polipropileno e polietileno, a parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas (Figura 8) que são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas.

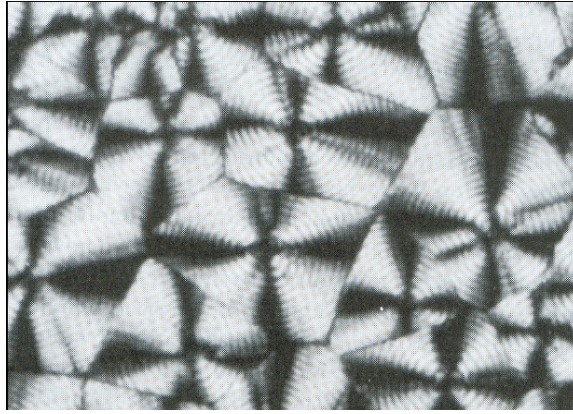


**Figura 7** - Representação esquemática das estruturas de cadeia possíveis dentro do cristalito lamelar: (a) regularmente dobrado; (b) com dobras irregulares das cadeias moleculares.<sup>76</sup>

A espessura destas lamelas depende da temperatura de cristalização e de qualquer tratamento térmico posterior a que o polímero seja submetido. As cadeias do polímero são orientadas na direção próxima a normal ao plano da lamela.

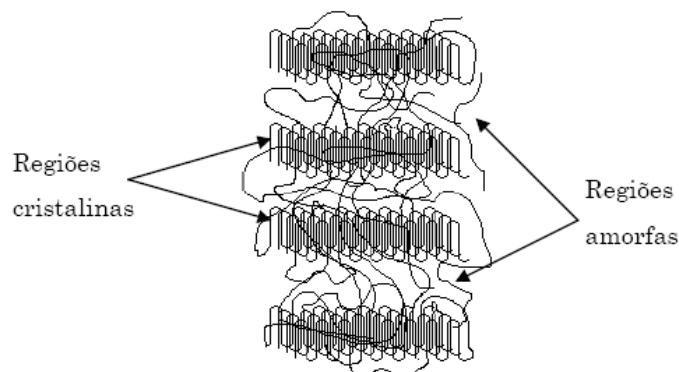
As lamelas, por sua vez, são agrupadas em esferulitos que são considerados agregados policristalinos com regiões amorfas entre os cristais. A formação dos esferulitos inicia-se em núcleos de cristalização, a partir dos quais há a formação de lamelas formando subunidades fibrilares que crescem radialmente com a mesma velocidade em todas as direções. Estes apresentam diferentes tamanhos e graus de perfeição, tendo seu volume completamente preenchido com o material cristalizado.

Na região interlamelar, encontra-se a parte amorfa que é responsável pela união entre as lamelas. O tamanho dos esferulitos é uma consequência da razão entre a taxa de crescimento dos cristais e a taxa de nucleação, característica do polímero e das condições de cristalização<sup>76-78</sup>.



**Figura 8:** Fotomicrografia mostrando a estrutura esferulítica do polietileno, 525X.<sup>78</sup>

As áreas de cristalinidade são, em geral, compostas de cadeias emparelhadas, de 10 à 20 nm de espessura e cerca de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento, mantidas próximas por ligações secundárias. Estas ligações ocorrem porque a estrutura cristalina, nestes casos, representa menor energia do que a estrutura randômica (amorfa). As seções cristalinas são espalhadas pelo polímero com algumas áreas amorfas entre elas<sup>79</sup>, como ilustra a Figura 10.



**Figura 9:** Polímero contendo regiões amorfas e regiões cristalinas.<sup>78</sup>

O tamanho dos esferulitos influencia diretamente as propriedades mecânicas do polímero, quanto maiores essas estruturas, mais rígido é o material, assim como influenciam também a taxa de degradação do polímero. O número de esferulitos, tamanho e estrutura fina dependem da temperatura de cristalização, grandes estruturas são formadas em temperaturas próximas de sua temperatura de temperatura de fusão ( $T_m$ ), enquanto uma grande quantidade de pequenos esferulitos é formada em temperaturas mais baixas.

A transformação de um polímero do estado fundido para um sistema cristalino não é instantânea. O estudo deste processo é o propósito da cinética de cristalização, que está relacionado com a cristalinidade e a morfologia polimérica.<sup>80, 81</sup> O processo de cristalização ocorre em temperaturas entre a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A maioria dos polímeros cristaliza em uma faixa de temperatura de aproximadamente  $10^\circ\text{C}$  abaixo da  $T_m$  e  $30^\circ\text{C}$  acima da  $T_g$ .<sup>82</sup>

O grau de cristalinidade, que pode ser expresso por  $X_c$ , representa a fração do material cristalino em relação à massa total de amostra que inclui a fase amorfa e a fase cristalina.<sup>81</sup> O grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros.

As ramificações também podem alterar a temperatura de fusão. As ramificações mais volumosas têm maior probabilidade de não serem incorporadas na estrutura lamelar, causando defeitos na rede cristalina,<sup>83</sup> e conseqüentemente reduzindo o ponto de fusão. Já para ramificações etilas e butilas, a probabilidade de serem incorporadas às lamelas é bem menor e as hexilas já são completamente excluídas da rede cristalina.<sup>59,82,83</sup> A cristalinidade é diretamente influenciada pelo grau total de ramificações ao longo da molécula. Como podemos observar abaixo, a influência das ramificações sobre as propriedades do polietileno.



As temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , e de fusão,  $T_m$ , definem os limites de temperatura inferior e superior de trabalho para as numerosas aplicações, principalmente, de polímeros semicristalinos. Além disso, estas temperaturas influenciam os procedimentos de fabricação e processamento para polímeros e compósitos.<sup>79</sup>

## 2.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Uma das características mais interessantes dos polímeros é que eles exibem propriedades intermediárias entre sólidos elásticos e líquidos viscosos, dependendo da temperatura e da frequência de aplicação da força. Esta forma de resposta, a qual combina ambas as características é chamada viscoelasticidade. Em sistemas viscosos, todo o trabalho realizado é dissipado como calor, entretanto, em sistemas elásticos todo trabalho é armazenado na forma de energia potencial, como em uma mola tensionada. O estudo dos fatores citados acima ajuda a fundamentar os resultados de vários testes mecânicos realizados em polímeros.

As propriedades dos polímeros dependem em grande parte do tamanho da ramificação e da quantidade de comonômero incorporado na cadeia. O tamanho está diretamente relacionado ao tamanho da  $\alpha$ -olefina utilizada na síntese do copolímero e a quantidade incorporada depende de diversos fatores tais como: concentração, temperatura de reação, tipo de  $\alpha$ -olefina e catalisador. Quanto mais uniforme a distribuição das ramificações na cadeia, melhores serão as propriedades dos polímeros produzidos.<sup>87</sup>

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são influenciadas por uma série de fatores estruturais e moleculares, como peso molecular e irregularidade da cadeia, como, por exemplo, teor de ramificações. Além disso, as condições de cristalização da amostra, bem como as condições de ensaio (velocidade de deformação, temperatura, etc.) são fatores importantes na avaliação das propriedades mecânicas.<sup>88</sup>

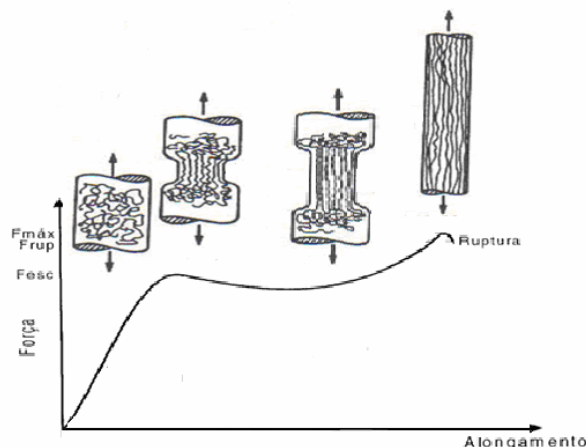
As propriedades mecânicas compreendem a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Essas características dos polímeros são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam dependências tensão-deformação, que, todavia são insuficientes para descrever os materiais poliméricos, a nível molecular. Assim, as características dos polímeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançado pelo rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas.

As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão e escoamento sob



peso constante. Essas relaxações dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, bem como, da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, por exemplo, os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços, e os elastômeros e as espumas flexíveis tem alongamento na ruptura muito maior. A parte inicial em linha reta da curva de tensão/ deformação, onde o material exibe perfeita elasticidade, representa o desnovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes. (Figura 12).



**Figura 11** – Relação entre os estágios de deformação plástica e o alinhamento das cadeias moleculares das regiões amorfas de polímeros semi-cristalinos dúcteis.<sup>76</sup>

Deste modo, os materiais poliméricos ao serem submetidos à ação de uma força externa deformam gradualmente com o tempo, porém parte da energia é armazenada e quando a força externa é removida, conseguem retornar a um estado intermediário entre a posição inicial e final.

Nos copolímeros as propriedades mecânicas são muito influenciadas pela concentração de comônômeros presente nos mesmos.<sup>89-91</sup> Quanto maior o teor de

comonômero, menor a cristalinidade dos copolímeros e, conseqüentemente, menor o módulo observado. O módulo inicial observado para estes copolímeros depende de uma combinação de fatores, entre eles: cristalinidade, estrutura lamelar, espessura da região interlamelar e estrutura supermolecular.<sup>92</sup> Estes fatores por sua vez são controlados pelo peso molecular, concentração de ramificações e pelas condições de cristalização.

Em estudos realizados, Peacock<sup>93</sup> afirma que o tipo de ramificação tem pequeno efeito no módulo dos copolímeros com ramificações alifáticas, porém, variações consideráveis são observadas com o aumento do teor de ramificações. Curvas de tensão/elongação obtidas com copolímeros de etileno-  $\alpha$ -olefina, com diferentes tipos de comonômero, mostraram que as amostras apresentam comportamento semelhante, tanto quanto o teor de comonômero é mantido fixo e o peso molecular varia, como quando o peso molecular varia e o teor de comonômero é mantido fixo.

Em geral, a forma das curvas de tensão/deformação depende do peso molecular, do grau de cristalinidade e da estrutura dos cristais.<sup>89, 94</sup> O grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros. Macromoléculas apresentam ramificações ou cadeias laterais em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento dessas cadeias laterais exercem considerável influência sobre as características do material por constituírem um obstáculo à formação de cristais. Por isso, quanto menor o grau de ramificações da macromolécula, maior a cristalinidade e conseqüentemente maior a densidade e rigidez.<sup>79</sup>

As propriedades dos polímeros, tanto térmicas, como mecânicas, podem ser controladas com a incorporação de comonômero na cadeia,<sup>95</sup> podendo os mesmos apresentar comportamento elastoméricos. Segundo Garcia<sup>96</sup> o módulo de elasticidade fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação intermoleculares. Desta forma, comparando os valores do módulo de elasticidade entre os polietilenos, observa-se o alto módulo apresentado pelo Polietileno de Alta Densidade (PEAD) devido ao alto percentual de cristalinidade que afeta as propriedades mecânicas. Com o aumento do número de ramificações temos uma redução no módulo elástico e um aumento do alongamento como no Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD).

No geral, as propriedades mecânicas dos polímeros podem ser resumidas a vários fatores estruturais que determinam a natureza das propriedades mecânicas desses materiais, tais como:

1. Peso molecular,
2. Ligação cruzada e ramificação,
3. Cristalinidade e morfologia do cristal,
4. Orientação molecular.

Variáveis externas também são importantes na determinação das propriedades mecânicas:

1. Temperatura,
2. Tempo,
3. Frequência da taxa de tensão ou deformação,
4. Amplitude de tensão e deformação,
5. Tipo de deformação (cisalhamento, tensão biaxial),
6. Tratamento por aquecimento ou história térmica,
7. Natureza da atmosfera circundante,
8. Pressão.

## 2.6. PROPRIEDADES TERMO-DINÂMICO-MECÂNICAS DE COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS

O comportamento termo-dinâmico-mecânico de um polímero é fortemente influenciado pela sua estrutura molecular e composição. De um modo geral, quando algum movimento molecular é iniciado, o mesmo é refletido na curva de relaxação mecânica como uma depressão no módulo dinâmico de armazenamento, ou como um pico no módulo de perda. Com o aumento da temperatura, os movimentos moleculares são ativados pela energia térmica, variando desde rotações de uma única ligação até movimentos envolvendo a cadeia polimérica.

Os polietilenos apresentam algumas transições ou relaxações além da temperatura de fusão. Estas transições secundárias são chamadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em ordem decrescente de temperatura, abaixo de sua temperatura de fusão.<sup>97, 98</sup>

A transição  $\alpha$  (geralmente observada entre 30°C e 120°C) resulta de movimento de segmentos de cadeia localizados na região cristalina.<sup>97-101</sup> A dependência da transição com a cristalinidade foi confirmada através de estudos de cloração de polietileno.<sup>97, 98</sup> Nestes estudos foi observado que à medida que a reação de cloração do polietileno era realizada e a cristalinidade ia sendo destruída, a temperatura e a magnitude da transição  $\alpha$  eram reduzidas e, em muitos casos, ela não era mais observada.

A transição  $\beta$  (geralmente observada entre -50°C e 20°C) é observada em polietilenos ramificados e copolímeros de etileno. No entanto, ela é apenas observada em polietilenos lineares de baixa densidade e de alto peso molecular. Aparentemente, a intensidade desta transição está diretamente relacionada ao teor de ramificação e ao grau de cristalinidade, visto que é observada uma elevação na intensidade à medida que aumenta o teor de comonômero em copolímeros de etileno. Alguns autores estabeleceram uma relação entre o teor de ramificação e a magnitude desta transição e a atribuíram aos movimentos de segmentos de cadeia que ocorrem na região interfacial de polímeros semicristalinos.<sup>97,102,103</sup> Outros autores atribuem essa transição à transição vítrea, visto que sua intensidade aumenta à medida que aumenta o conteúdo amorfo.<sup>104 – 107</sup>

O valor da temperatura de transição vítrea dependerá das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia, a maioria dos fatores e as influências

destes são os mesmos apresentados na temperatura de fusão, uma vez que a flexibilidade da cadeia é reduzida e o valor de  $T_g$  é aumentado pela presença de grupos laterais volumosos, por átomos laterais polares ou por grupos de átomos e pela presença de ligações duplas na cadeia e por grupos aromáticos na cadeia, os quais apresentam tendência de enrijecer a cadeia molecular principal.<sup>108 - 110</sup>

A transição  $\gamma$  é geralmente observada entre  $-120^\circ\text{C}$  e  $-90^\circ\text{C}$ . Ela tem sido associada com um processo de relaxação único, de natureza predominantemente amorfa, mas com outras relaxações sobrepostas.<sup>106</sup> Alguns autores têm relacionado esta transição com a transição vítrea.<sup>97, 99</sup>

De um modo geral, ainda existe muita discussão envolvendo as transições e de polietilenos. A principal questão envolvida parece ser a definição de qual das duas está relacionada com a transição vítrea de polietilenos. No entanto, a própria temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polietileno é motivo de muitas discussões.<sup>110</sup>

- 113

### 3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi de sintetizar terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno com variado teor de comonômeros, usando diferentes sistemas metalocênicos, e avaliar a microestrutura, as propriedades químicas e físicas dos polímeros obtidos.

O trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas:

- a. Pesquisa bibliográfica.
- b. Síntese de copolímeros e terpolímeros com sistema metalocênico *rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.
- c. Síntese de copolímeros e terpolímeros com sistema metalocênico Me<sub>2</sub>(C)(Flu)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.
- d. Síntese de copolímeros e terpolímeros com sistema metalocênico suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/ SiO<sub>2</sub>.
- e. Estudo da microestrutura dos polímeros obtidos (percentual de incorporação de comonômero, distribuição das tríades, estereoquímica, determinação das razões de reatividade, etc.) por RMN de <sup>13</sup>C.
- f. Caracterização dos copolímeros e terpolímeros obtidos através da determinação dos pesos moleculares e de sua distribuição por Cromatografia de Permeação de em Gel (GPC).
- g. Caracterização das propriedades térmicas, como temperatura de fusão por Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC).
- h. Caracterização dos copolímeros e terpolímeros pelas técnicas de fracionamento por cristalização (CRYSTAF) e por composição química (p-TREF), avaliando a distribuição de comonômero na cadeia.
- i. Avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas dos polímeros obtidos pelas técnicas de DMA e ensaios de tensão/deformação em máquina universal de ensaio. (INSTRON).
- j. Publicação dos resultados.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS:

Acetona: Grupo Química e Nuclear; grau de pureza PA, usado como recebido.

Acido Clorídrico: LabSynth, concentração 37 %, usado como recebido.

Álcool Etílico: Nuclear, grau de pureza PA, usado como recebido.

Benzeno Deuterado: Aldrich, grau de pureza PA, usado como recebido.

Benzofenona: Aldrich, usado como recebido.

Catalisador  $Cp_2ZrCl_2$ : Fluke, usado suportado em sílica e MAO, na forma de uma solução em tolueno destilado.

Catalisador  $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ : Total Petrochemical, usado na forma de uma solução em tolueno destilado.

Catalisador *rac*-Et[Ind] $_2ZrCl_2$ : Acros Organics, usado na forma de uma solução em tolueno destilado.

Metilaluminoxana (MAO): Witco, grau de pureza PA, concentração 5,37 % de Al em tolueno, usado como recebido.

n-Hexano: procedência Ipiranga Petroquímica, grau polímero, armazenado sob peneira molecular 4 Å e argônio.

Tolueno: nuclear, Grupo Química, grau de pureza PA, refluxado com Sódio metálico na presença de benzofenona e destilado sob argônio.

Trimetilalumínio (TMA): procedência Braskem, solução em tolueno ( $\approx 10\%$  v/v).

1-penteno: Sasol, grau de pureza PA, armazenado sob peneira molecular 4 Å e argônio.

Gases utilizados:

Argônio: procedência White Martins, grau de pureza analítico (99,99%).

Etileno: procedência White Martins, a secagem do mesmo foi feita através de peneira molecular 4 Å em duas colunas de 40 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro.

Propileno: procedência White Martins, a secagem do mesmo foi feita através de peneira molecular 4 Å em duas colunas de 40 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro.

## 4.2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO

O sistema metalocênico imobilizado em sílica modificada com MAO foi preparado ativando primeiramente a Sílica Grade 948 à 450 °C por 16 horas. O MAO foi imobilizado por impregnação à temperatura ambiente por uma hora, a partir de uma solução em tolueno a 2% mássico. O metaloceno CpZrCl<sub>2</sub> foi imobilizado por grafting à temperatura ambiente durante uma hora a partir de uma solução em tolueno correspondente a 1% Zr/SiO<sub>2</sub>.

Para a lavagem do catalisador foram utilizadas 10 alíquotas de 2 ml cada de tolueno. O catalisador obtido foi analisado por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) para verificar o teor de Zr incorporado no suporte.

## 4.3. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)

Para determinar o teor de Zr fixado sobre o suporte foi empregada a técnica de RBS. Essa técnica, baseada na detecção de partículas retroespalhadas por uma amostra, permite realizar a análise elementar quantitativa e determinar os perfis de concentração das diferentes espécies atômicas. O princípio da técnica consiste em incidir um feixe monocromático de partículas He<sup>+</sup> sobre a amostra e analisar a energia das partículas retroespalhadas após terem transferido momentum aos átomos alvo. A altura dos sinais é proporcional à densidade da espécie atômica na amostra, sendo também função do quadrado do número atômico do elemento. A análise foi efetuada utilizando um feixe de partículas de 2 MeV incidindo sobre pastilhas obtidas por compressão (12 MPa) do sistema catalítico.

Durante a análise, a pressão baixa na câmara foi mantida na escala 10<sup>-7</sup> mbar, usando a membrana (para impedir a contaminação de óleo na amostra). Neste estudo, a relação atômica de Zr/Si foi determinada pela altura dos sinais que correspondem a ambos os elementos convertidos a percentuais de Zr/SiO<sub>2</sub>. O teor de Zr fixado sobre o suporte foi de 0,55%



#### 4.4. SÍNTESE DOS POLÍMEROS

As reações de polimerização foram realizadas em um reator de vidro de 1L, contendo uma camisa externa para controle de temperatura (25°C, temperatura esta escolhida em função do baixo ponto de ebulição do 1-penteno, que é 29°C) e agitação mecânica (600 rpm). O controle de temperatura foi realizado por um banho termostático.

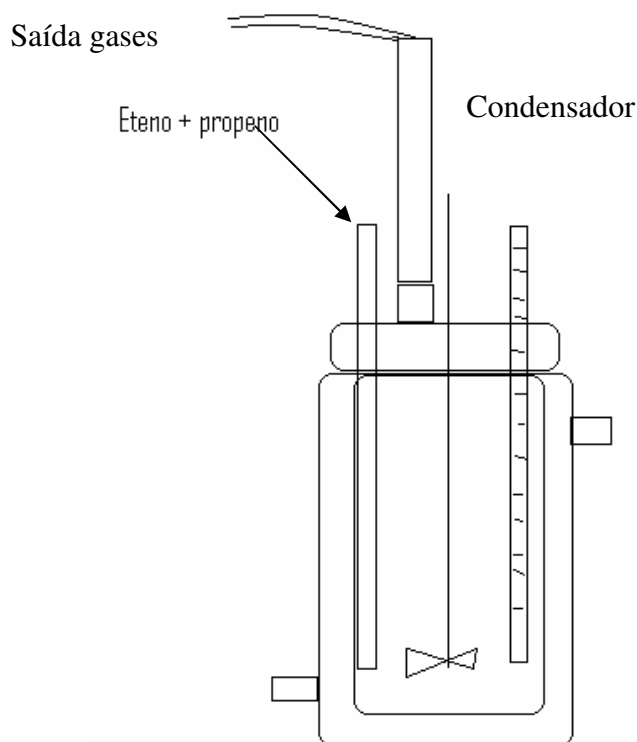
Toda vidraria utilizada nas reações foi mantida em estufa a 120°C. O reator foi montado a quente, sob atmosfera de argônio (figura 11). Inicialmente o reator é lavado com 350 ml de n-hexano e 5 mL de uma solução 10 % de trimetilalumínio (TMA) durante 30 minutos, sob argônio e agitação.

Em todas as reações, primeiramente foram adicionados 300 ml de tolueno e uma alíquota de MAO (correspondente a uma razão de [Al]/[Zr] igual a 1500) sob fluxo de argônio. Nas reações de polimerização o argônio foi substituído por um fluxo de eteno e/ou propeno a uma pressão total de 1 atm. O fluxo dos gases foi controlado separadamente por meio de controladores mássicos a uma vazão total de 0,66 L/min. Nas reações de terpolimerização, o 1-penteno foi adicionado por meio de seringa sob argônio antes do reator ser purgado com a mistura de monômeros eteno e propeno.

Foram utilizadas duas concentrações de 1-penteno: 0,088 e 0,176 mol/L. Após saturação da mistura reacional, foi adicionado a solução de catalisador em tolueno na concentração de  $2 \times 10^{-5}$  mol/L. Após 30 minutos, foi cessada a alimentação dos gases e a mistura foi transferida para um recipiente contendo etanol acidificado (1,0 % v/v). Em seguida foi filtrada, lavada com etanol e água e colocada para secar sob vácuo até atingir peso constante.

A temperatura, a pressão total, a concentração de catalisador e a razão de [Al]/[Zr] foram mantidas sempre constantes em todos os experimentos. Cada reação foi repetida no mínimo duas vezes para obter reprodutibilidade.

A mistura de gases na alimentação foi variada da seguinte maneira: E/P (% em volume) = 100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 10/90, 5/95, 0/100.



**Figura 12:** Esquema simplificado do reator empregado nas sínteses.

Sob estas condições, a concentração dos monômeros (Tabela I) foi determinada da seguinte forma: a concentração de etileno em solução foi estimada usando a equação proposta por Kissin:<sup>17</sup>

$$C_M = K_M \cdot \exp(Q/(RT)) \cdot P_M \text{ eq. (1)}$$

Onde  $K_M$  é a constante de Henry para o etileno  $1,74 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$  e  $Q$  é o calor de solução para o eteno  $10,63 \text{ kJ/mol}$ . Estas constantes foram obtidas em tolueno.<sup>[114]</sup>

Já a concentração de propeno em tolueno durante a reação de polimerização foi calculada usando as correlações obtidas por Ferreira et.al.<sup>115, 116</sup>

$$[P] = pp \times 7,67 \times 10^{-6} \exp(3452,3/T) \text{ eq. (2)}$$

$$[E]/[P] = pe/pp \times 16,946 \exp(-1236,6/T) \text{ eq. (3)}$$

Onde  $[P]$  é a concentração de propeno em tolueno (mol/L);  $[E]$  é a concentração de eteno em tolueno (mol/L);  $pp$  e  $pe$  são as pressões parciais de propeno e eteno, respectivamente, em atmosferas; e  $T$  é a temperatura absoluta. O fluxo de gás foi associado à pressão parcial, e a relação  $pe/pp$  foi substituída pela razão entre o fluxo gases.

**Tabela I:** Concentração de eteno e propeno na solução

<b>Pressão de eteno (atm)</b>	<b>Razão de fluxo (pe/pp)</b>	<b>[E] (eq 1) (mol/L)</b>	<b>Pressão propeno (atm)</b>	<b>[P] (mol/L)</b>	
<b>1,00</b>	-	0,127	<b>0,00</b>	0	(eq 2)
<b>0,95</b>	19	0,121	<b>0,05</b>	0,024	(eq 3)
<b>0,90</b>	9	0,114	<b>0,10</b>	0,048	(eq 3)
<b>0,80</b>	4	0,102	<b>0,20</b>	0,095	(eq 3)
<b>0,60</b>	1,5	0,076	<b>0,40</b>	0,190	(eq 3)
<b>0,50</b>	1	0,064	<b>0,50</b>	0,238	(eq 3)
<b>0,40</b>	0,67	0,051	<b>0,60</b>	0,285	(eq 3)
<b>0,20</b>	0,25	0,025	<b>0,80</b>	0,380	(eq 3)
<b>0,10</b>	0,11	0,013	<b>0,90</b>	0,428	(eq 3)
<b>0,05</b>	0,05	0,006	<b>0,95</b>	0,452	(eq 3)
<b>0,00</b>	-	0	<b>1,00</b>	0,824	(eq 2)

## 4.5. CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 (RMN DE $^{13}\text{C}$ )

A quantificação de comonômero nos copolímeros e terpolímeros bem como em suas frações foram analisadas por RMN de  $^{13}\text{C}$ . O equipamento utilizado foi um Varian Inova 300 operando à 75 MHz. A dissolução das amostras foi feita em ortodichlorobenzeno (ODCB), grau espectroscópico, em tubos de 5 mm com adição de 20 % em volume de benzeno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) para possibilitar o “lock interno”. O ângulo de pulso utilizado foi de  $74^\circ$  com tempo de aquisição de 1,5 s e 4 s de tempo de relaxação, desta maneira são obtidos espectros de  $^{13}\text{C}$  quantitativos sempre que se analisa carbonos com tempo de relaxação inferior a 2s.<sup>117, 118</sup>

A temperatura utilizada para análise variou de 80 a  $120^\circ\text{C}$  dependendo do ponto de fusão da amostra em questão. O tempo de acumulação variou com a concentração de comonômero das amostras. Amostras com maior teor de comonômero necessitaram um tempo menor de aquisição, que, no entanto, não foi inferior a 8 h.

A interpretação dos espectros de  $^{13}\text{C}$  foi feita primeiramente na procura dos deslocamentos químicos dos carbonos, onde são utilizadas regras empíricas. Cada sinal foi atribuído a um tipo específico de carbono. Estes carbonos apresentam nomenclaturas características conforme a sua localização na estrutura do polímero. Desta forma, foi possível identificar as estruturas formadas, o que permite uma análise mais detalhada da incorporação. A nomenclatura utilizada para o assinalamento dos picos é a mesma utilizada por Usami e Takayama.<sup>119</sup> são empregadas duas letras gregas para estabelecer a posição do carbono de interesse relativamente aos dois carbonos terciários mais próximos, nas duas direções da cadeia principal.

Existem na literatura várias regras para calcular o deslocamento químico dos alcanos.<sup>120,121</sup> Uma destas maneiras foi desenvolvida por Lindeman e colaboradores<sup>120</sup> para alcanos, onde o deslocamento químico de um determinado átomo de carbono é influenciado pelos seus átomos vizinhos situados a 1, 2, 3, 4 e 5 ligações de distâncias. O deslocamento é determinado para cada carbono, em ppm,

pela equação abaixo, onde os valores das constantes encontram-se listados na tabela 3.

$$\delta_C(K) = B_S + \sum D_M A_{SM} + \gamma_S N_{KP} + \bar{\delta}_S N_{KP}$$

onde:

$\delta_C(K)$  = deslocamento químico do carbono k

$B_1, B_2, B_3, B_4$  = carbono primário, secundário, terciário e quartenário respectivamente.

$D_M$  = número de carbonos M

$A_{SM}$  = carbono do tipo M (1°, 2°, etc) ligado a carbono tipo S (1°, 2°, etc)

$\gamma_S$  = carbono na posição  $\gamma$  do carbono tipo S

$N_{Kp}$  = número de carbonos na posição p relativa ao carbono k

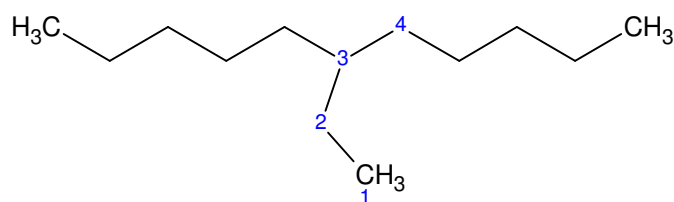
$\bar{\delta}_S$  = carbono na posição  $\bar{\delta}$  do carbono tipo S

S = número de carbonos ligados ao carbono K

**Tabela II** – Constantes de deslocamento químico determinadas por Lindeman e Adams <sup>120</sup>

Tipo de átomo	Deslocamento Químico (ppm)	Tipo de átomo	Deslocamento Químico (ppm)
B <sub>1</sub>	6,80	B <sub>3</sub>	23,46
A <sub>12</sub>	9,56	A <sub>32</sub>	6,60
A <sub>13</sub>	17,83	A <sub>33</sub>	11,14
A <sub>14</sub>	25,48	A <sub>34</sub>	14,70
$\gamma_1$	-2,99	$\gamma_3$	-2,07
$\bar{\delta}_1$	0,49	B <sub>4</sub>	27,77
B <sub>2</sub>	15,34	A <sub>42</sub>	2,26
A <sub>22</sub>	9,75	A <sub>43</sub>	3,96
A <sub>23</sub>	16,70	A <sub>44</sub>	7,35
A <sub>24</sub>	21,43	$\gamma_4$	0,68
$\gamma_2$	-2,69		
$\bar{\delta}_2$	0,25		

Exemplo:



$$\text{Carbono 1} = B_1 + A_{12} + 2 \gamma_1 + 2 \delta_1 = 6,80 + 9,56 - (2 \times 2,99) + (2 \times 0,49) = 11,36$$

$$\text{Carbono 2} = B_2 + A_{23} + 2 \gamma_2 + 2 \delta_2 = 15,34 + 9,75 - (2 \times 2,69) + (2 \times 0,25) = 27,16$$

$$\text{Carbono 3} = B_3 + 3A_{32} + 2\gamma_3 = 23,46 + (3 \times 6,0) - (2 \times 2,07) = 39,12$$

$$\text{Carbono 4} = B_2 + A_{23} + A_{22} + 3 \gamma_2 + 2\delta_2 = 15,34 + 16,70 + 9,75 - (3 \times 2,69) + (2 \times 0,25) = 31,53$$

**Tabela III:** Definição dos termos utilizados para nomenclatura definidos por Usami <sup>119</sup>

Definição dos termos	Exemplos
<b>Carbonos da cadeia lateral: <math>x\text{Bn}</math></b>	
<b>n:</b> comprimento da ramificação	n = 1: ramificação metila n = 2: ramificação etila n = 3: ramificação propila
<b>x:</b> posição do carbono na cadeia lateral	x = 1 metileno terminal para n = 3 x = 2 metileno interno x = 3 metileno prox. da cadeia
<b>Carbonos da cadeia principal: <math>x\text{Bn}</math></b>	
x = posição do carbono na cadeia em relação ao carbono terciário	$\alpha$ – carbono secundário ligado a carbono terciário $\beta$ – carbono secundário ligado a carbono secundário $\gamma$ – carbono secundário ligado a carbono secundário $\delta$ – carbono secundário ligado a carbono secundário
x = $\alpha \gamma$ , $\beta \beta$ , etc.	$\alpha \gamma$ – posição do carbono secundário da cadeia em relação aos carbonos terciários ( $\alpha$ e $\gamma$ ) $\beta \beta$ – posição do carbono secundário da cadeia em relação aos carbonos terciários ( $\beta$ e $\beta$ )

#### 4.5.1.1. Roteiro para interpretação dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ e determinação quantitativa dos teores de incorporação de comonômero.

Para interpretação dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , onde os monômeros utilizados na síntese desses polímeros já são conhecidos, o primeiro passo é definir quais são as possíveis estruturas que podem ser formadas durante a polimerização. Estas estruturas são analisadas na seqüência de 3 unidades monoméricas iguais ou diferentes entre si e são denominadas de tríades. No anexo I, temos apresentação estruturais das possíveis tríades formadas dos copolímeros e terpolímeros estudadas neste trabalho com identificação dos seus carbonos correspondentes e sua nomenclatura seguindo as definições de Usami.<sup>119</sup>

Definidas estas estruturas, são determinados os deslocamentos químicos, conforme descrito no item 4.5.1, dos carbonos que representam essas tríades. Para copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefinas, bem como os terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno, são mostradas as estruturas de cada tríade assim como a especificação dos carbonos representativos de cada uma delas. Assim, é possível identificar os picos que aparecem no espectro de acordo com o deslocamento químico calculado de cada carbono.

Após a identificação e a interpretação correta de cada pico, é feita a análise quantitativa. Nesta análise, são deduzidas várias equações que relacionam cada tríade com a intensidade dos sinais referentes aos carbonos característicos das mesmas. As áreas desses sinais representam o quanto cada tipo de carbono contribui nas diferentes estruturas. Com o auxílio dessas equações é possível determinar o teor molar de cada tríade. Com base no teor molar de cada tríade, determina-se a concentração molar de cada monômero presente no polímero, ou seja, a soma do teor molar das tríades centradas em E, darão o teor total de etileno incorporado ao polímero.

Para determinar a incorporação de comonômero, é calculada a concentração do monômero e do comonômero relacionadas pela soma das seguintes tríades para terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno:

$$[P] = [PPP] + [EPP+PPE] + [EPE] + [PPA+APP] + [APA]$$

$$[E] = [EEE] + [PEP] + [EEP+PEE] + [AEA] + [EEA+AEE]$$

$$[A] = [AAA] + [EAA+AAE] + [EAE] + [PAP] + [AAP+PAA]$$

Onde o percentual de comonômero incorporado no polímero é dado por:

Em mol:

$$\% P = \frac{[P] \times 100}{[E] + [P] + [A]} \quad \% E = \frac{[E] \times 100}{[E] + [P] + [A]} \quad \% A = \frac{[A] \times 100}{[E] + [P] + [A]}$$

Em massa:

$$\% E = \frac{[E] \times m \text{ de E} \times 100}{[E] m \text{ de E} + [P] m \text{ de P} + [A] m \text{ de A}} \quad \% P = \frac{[P] \times m \text{ de P} \times 100}{[E] m \text{ de E} + [P] m \text{ de P} + [A] m \text{ de A}}$$

$$\% A = \frac{[A] \times m \text{ de A} \times 100}{[E] m \text{ de E} + [P] m \text{ de P} + [A] m \text{ de A}}$$

Onde:

[P] = fração molar de propileno

[E] = fração molar de etileno

[A] = fração molar de 1-penteno

m = massa molar

Com a concentração molar da alimentação e a obtida nos produtos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , é possível determinar os números médios de unidades consecutivas de comonômeros,  $n_{xy}$ , que são uma medida dos blocos de cada monômero. Portanto, estão relacionadas com as tríades calculadas por RMN de  $^{13}\text{C}$ . Exemplo:

$n_{EP}$  = número médio de seqüências de etileno entre seqüências de propeno.

E suas razões de reatividade  $r_{XY}$ .<sup>122,123</sup> Exemplo:

$r_{EP} = k_{EE} / k_{EP}$ , onde  $k_{EP}$  é a constante de velocidade para a inserção do monômero P na cadeia em crescimento terminada com uma unidade de E.

As razões de reatividade dos monômeros são usadas normalmente para descrever a habilidade dos comonômeros de adicionar-se à cadeia do copolímero. Através do produto das razões de reatividade,  $(r_1.r_2)$  é possível conhecer a distribuição dos comonômeros na cadeia:

Se  $r_1.r_2 = 0$ , o copolímero é alternado, Ex.(.... ABABABABABAB.....)

Se  $r_1.r_2 = 1$ , o copolímero é aleatório ("random"), Ex: (...AABABABBBAB....)

Se  $r_1.r_2 \gg 1$ , e  $r_1 \gg 1$  e  $r_2 \gg 1$  o copolímero é em bloco, Ex: (...AAABBBBBBAAAA...)

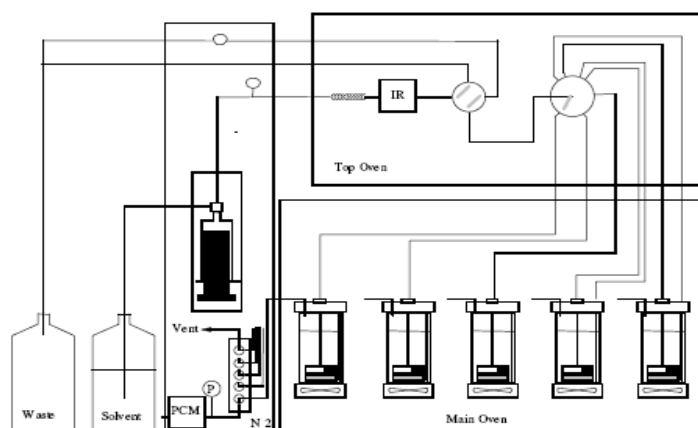
Para cada série de terpolímeros estudada foram determinadas as equações e realizados os cálculos de teor de monômeros incorporados assim com os números médios de unidades consecutivas de comonômero e as razões de reatividade.



#### 4.5.2 FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

CRYSTAF, é uma técnica para a análise da distribuição do comonômero em polímeros semicristalinos e taticidade no polipropileno.<sup>124</sup>

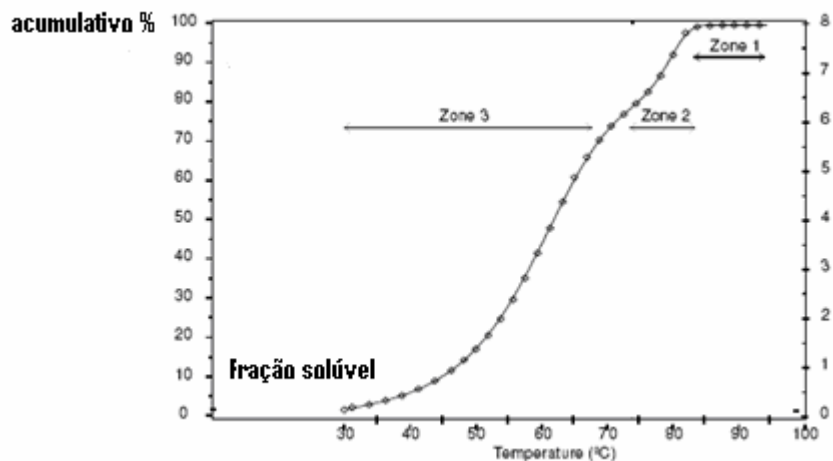
Em CRYSTAF, a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Uma alíquota da solução é filtrada e analisada por um detector de infravermelho (IR) que mede no comprimento de onda das ligações C-H na solução.



**Figura 13:** Diagrama esquemática de um equipamento<sup>124</sup>

Os primeiros pontos de dados são coletados em temperaturas acima de toda a cristalização, fornecendo uma concentração constante igual à concentração inicial da solução do polímero (zona 1 em figura 14); como a temperatura vai baixando as frações mais cristalinas, compostas das moléculas com zero ou muito poucas ramificações, precipitam primeiramente, tendo por resultado uma diminuição íngreme da concentração na solução (zona 2).

Isto é seguido pela precipitação das frações mais ramificadas, a temperatura continua a diminuir (zona 3). O último ponto de dados, correspondendo à temperatura, mais baixa do ciclo da cristalização, representa a fração que não cristaliza, fase amorfa (principalmente material altamente ramificado) que nós denominamos como a fração solúvel (solúveis em ODCB).



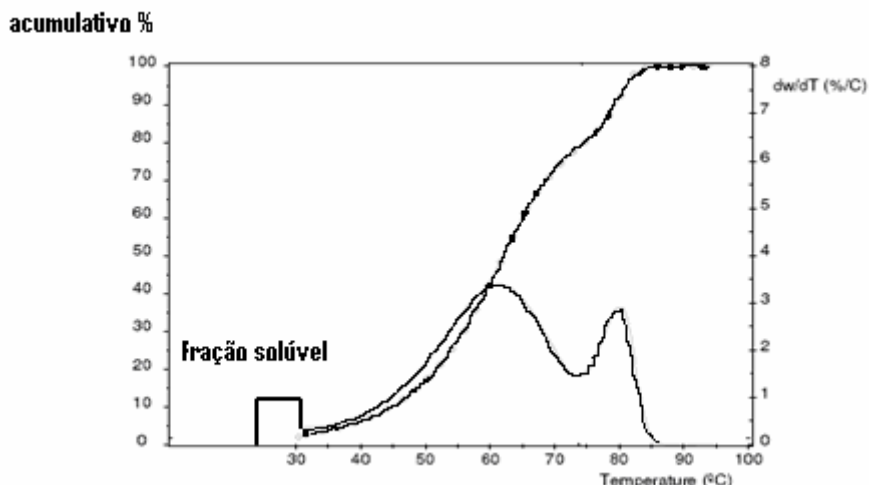
**Figura 14:** Curva acumulativa de uma resina LLDPE<sup>124</sup>

Procedimento:

Pesa-se aproximadamente 270 mg da amostra, coloca-se dentro do reator, juntamente com 30 ml de ODCB. Esta mistura é aquecida até 160°C, ficará dissolvendo o polímero durante um certo tempo conforme método escolhido.

Chega a 160°C e estabiliza por 1h. Baixa 100°C e estabiliza 1h. Depois baixa de 100° a 30°C em um tempo de 350 min. Com uma rampa de temperatura de 0,2°C/min. Neste período são realizadas 36 leituras, ou seja, teremos 36 pontos na curva.

Atingida a temperatura de 100°C, o equipamento coleta uma alíquota da solução e passa pelo detector IR. Com a temperatura de 100 °C toda amostra está solúvel na solução, conforme vai baixando a temperatura, as frações mais cristalinas tendem a precipitarem, com isso vai aumentando a quantidade de material mais modificado na solução.



**Figura 15:** Curva derivativa e acumulativa de uma resina LLDPE<sup>124</sup>

#### 4.5.3. FRACIONAMENTO POR ELUIÇÃO DE GRADIENTE DE TEMPERATURA (TREF)

O Fracionamento por gradiente de temperatura é uma técnica muito eficiente para estudar a heterogeneidade da composição das poliolefinas.<sup>125</sup> O fracionamento por gradiente de temperatura é baseado na diferença de solubilidade entre as moléculas que depende da sua composição, da maneira como o comonômero está incorporado na cadeia, do grau de taticidade e comprimento das seqüências cristalizáveis; Este é o procedimento de fracionamento baseado na relação cristalização-temperatura<sup>126</sup> e pode ser dividido em duas etapas que são cristalização e eluição.

O fracionamento foi realizado em um equipamento de marca PREP da PolymerCHAR, onde cerca de 0,6 gramas de amostras do polímero foram pesadas e colocadas em reator de inox, após foram adicionados 100 ml de Xileno PA e aquecida a 130 °C por 60 min. Após este tempo inicia-se o abaixamento da temperatura da solução a uma taxa de 0,1 °C / min até atingir uma temperatura de 30 °C, é nesta etapa que o verdadeiro fracionamento acontece, pois as frações mais cristalinas cristalizam antes das menos cristalinas. Na etapa de eluição, a temperatura foi aumentada até a temperatura desejada, aguardando um tempo de 40 min para estabilização nesta temperatura. Após, a solução é eluída para o frasco

coletor. São adicionados mais 50 ml de Xileno para dentro do reator e, depois de 20 min, é feita a eluição deste volume para o frasco coletor. Novamente adiciona-se 100 ml de xileno e a temperatura aumenta para próxima temperatura programada repetindo novamente o processo até ter obtido todas as frações desejadas. A solução coletada é precipitada com 200 ml de acetona e 100 ml de metanol, filtrada em filtro de teflon previamente tarado, seca em estufa o resíduo até peso constante.

Os parâmetros utilizados para montagem do método são: o número de frações, perfis de temperaturas (dissolução, estabilização, cristalização e fracionamento), gradientes de solvente, modo de agitação, pressão de N<sub>2</sub> durante a transferência das frações, limpeza dos reatores, etc). Estes parâmetros irão variar de acordo com as características das amostras. Para montagem do método foi utilizado como base o perfil Crystaf das amostras. Estas frações depois foram caracterizadas por DSC e RMN de <sup>13</sup>C.

#### 4.5.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Para avaliar as propriedades térmicas das amostras e suas frações foi utilizado um analisador térmico da Perkin Elmer modelo DSC-4. Para determinação da temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e o calor de fusão (ΔH<sub>f</sub>) de cada amostra, foram pesados cerca de 3-6 mg de amostra, e aquecidas da temperatura ambiente até 160 °C, a uma taxa de 10 °C/min. Em dois ciclos de aquecimento /resfriamento. Os valores da T<sub>m</sub> e ΔH<sub>f</sub> foram obtidos no segundo aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100$$

Onde:

X<sub>c</sub>: grau de cristalinidade

ΔH<sub>f</sub>: calor de fusão da amostra

ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>: entalpia de fusão do polietileno 100 % cristalino (69,4 cal/g)<sup>127</sup> usado para cálculo nas amostras sintetizadas com 100, 95 e 90 % de vazão de etileno na fase gás.

$\Delta H_f^0$  : entalpia de fusão do polipropileno 100 % cristalino (49,9 cal/g),<sup>128</sup> usado para cálculo nas amostras sintetizadas com 100, 95 e 90 % de vazão de propileno na fase gás.

#### **4.5.5. ANÁLISE TERMO DINÂMICO MECÂNICAS**

A avaliação das propriedades dinâmico mecânicas foi realizada por “Análise térmica dinâmico-mecânica” (DMA) marca “TA Instrument”, modelo Q 800, operando em módulo de tensão a frequência de 1 Hz e com uma taxa de aquecimento de 1°C/min, as amostras foram investigadas de uma temperatura de -100°C até 40° C . Este método apresenta grande vantagem por ser um método direto de medição, permitindo determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. Essas temperaturas de transições podem ser definidas através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico: módulo de perda, módulo de armazenamento e  $\tan \delta$ . Todas as amostras foram preparadas seguindo as mesmas condições de prensagem (temperatura e tempo) e resfriamento.

#### **4.5.6. CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)**

As médias e a distribuição de pesos moleculares das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno, para montagem da curva de calibração. Para checagem da curva, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Os valores de peso molecular e DPM teóricos e os obtidos para o padrão NBS 1475 estão descritos na Tabela IV.

As condições de análise utilizadas foram as seguintes:

Colunas: 4 colunas Toso-Hass (HT<sup>3</sup>, HT<sup>4</sup>, HT<sup>5</sup>, HT<sup>6</sup>) e uma pré-coluna 500 Å;

Solvente: 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1g/L de BHT;

Temperatura: 140 °C;

Fluxo: 1 ml/min;

Volume de injeção: 250 µl;

Calibração: Tipo universal;

Concentração da amostra: 1 mg/ml;

**Tabela IV** - Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	DPM
Valor teórico <sup>129</sup>	18.000	53.000	138.000	2,9
Valor obtido	20.000	58.000	150.000	3,0

#### 4.5.7. VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Este método baseia-se na determinação do tempo de escoamento do solvente puro, no caso decalina, e de uma solução diluída do polímero em decalina, em um viscosímetro capilar. Com esses dados, mais a concentração da solução e as constantes do viscosímetro, é calculada a viscosidade intrínseca do polímero. As constantes do viscosímetro levam em consideração correções nos tempos de escoamento devidas ao efeito da energia cinética do fluido.

Na obtenção das medidas foi utilizado o sistema automático PVS da Lauda constituído por um banho termostático setado a 135°C, módulos com sensores de movimento para leitura dos tempos de escoamento, viscosímetros e módulo de controle.

Para obter a medida da viscosidade de um polímero a partir de uma única concentração em um solvente de viscosidade conhecida, foi utilizada a equação abaixo:

$$(t - K / t) / (t_0 - K / t_0) - 1 = c \times VI \times \text{Exp} (0.32 \times c \times VI)$$

onde:

t = tempo de escoamento da solução, em segundos;

t<sub>0</sub> = tempo de escoamento do solvente, em segundos;

K = constante do viscosímetro, adimensional;

c = concentração da amostra, g/100ml;

VI = viscosidade intrínseca, dl/g;

0,32 = constante para o solvente decalina adimensional.

Para determinação do valor de K utiliza-se água ultra-purificada como fluido de referência para calibração do viscosímetros, onde são tomados vários tempos de escoamento, em no mínimo 4 temperaturas diferentes, sendo perfeitamente conhecidas as viscosidades dinâmicas ( $\eta$ ) e densidade ( $d$ ) da água em cada uma das temperaturas utilizadas.

A concentração da amostra é calculada pela seguinte equação:

$$c = m \times 100 / v \times 1,107$$

onde:

m = massa da amostra, em gramas;

v = volume de solvente medido a temperatura ambiente, em ml (15 ml); 1.107 é um fator que leva em consideração a mudança de volume da decalina com o aumento da temperatura.

#### **4.5.8 ENSAIOS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO**

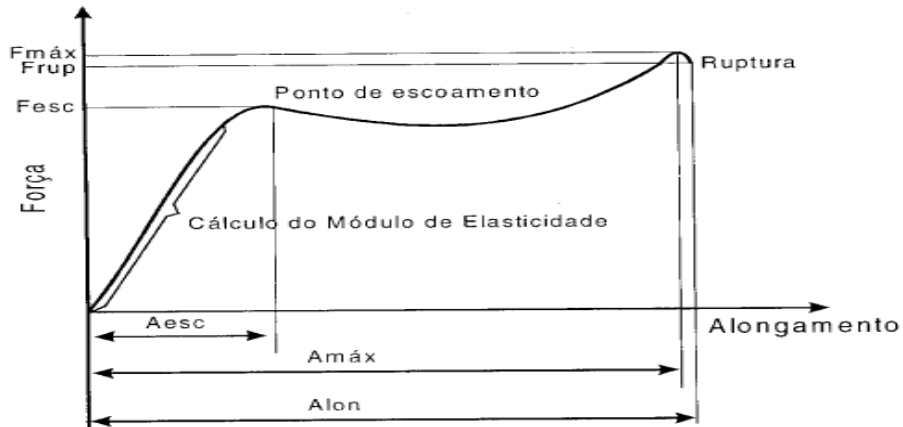
Com o objetivo de avaliar os impactos da incorporação de comonômero das resinas sintetizadas em suas propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de tensão e deformação. Estes testes foram efetivados em uma máquina de ensaios universal, a 50 mm/min e a temperatura ambiente.

No mínimo três amostras de cada polímero foram testadas. A amostra é analisada em tiras uniformes conforme a norma. Os corpos de prova não devem apresentar qualquer imperfeição ou dobra, rebarbas ou falha de corte. Apresentam 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessura na faixa de 0,2-0,3 mm (AST D882-91).

Os filmes foram obtidos prensando as amostras a uma temperatura de 30-35 °C acima da sua temperatura de fusão, em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM.

A análise de tração é utilizada para:

- Determinação das tensões de escoamento e ruptura;
- Determinação dos alongamentos no escoamento e ruptura;
- Determinação do módulo secante a 1%.



**Figura 16:** Curva tensão-deformação<sup>88</sup>



## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Primeiramente foram sintetizados os copolímeros de etileno-propileno (EP), etileno-1-penteno (EA), propileno-1-penteno (PA) e os terpolímeros etileno-propileno-1-penteno (EPA) empregando-se diferentes concentrações de monômeros no meio reacional. Estes polímeros foram sintetizados com catalisadores homogêneos: *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>/MAO e com o sistema catalítico metalocênico suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>/MAO. Todas as reações foram realizadas com uma concentração de catalisador de 2x10<sup>-5</sup> mol, temperatura de 25 °C, razão Al/Zr de 1500, pressão de 1 atm, tempo de reação de 30 min, vazão mistura de gás de 0,66 L/min. Estes parâmetros foram mantidos constantes em todas as reações, para poder realizar estudos comparativos entre os diferentes materiais obtidos.

Procurou-se variar a concentração de monômero no meio reacional para avaliar a sua incorporação nos polímeros e a influência causada nas propriedades.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos da avaliação da atividade catalítica dos catalisadores citados acima e completa caracterização dos copolímeros e terpolímeros sintetizados por RMN de <sup>13</sup>C.

### 5.1. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

#### 5.1.1. Avaliação da atividade catalítica obtida com o catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO

Na Tabela V temos o valor de massa obtido em função do percentual em volume da vazão de propeno na alimentação para os homopolímeros, copolímeros e terpolímeros sintetizados com o sistema catalítico *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Todas as reações foram executadas em duplicata sendo que a variação obtida entre elas foi de ± 20 %.

**Tabela V:** Influência da vazão de propeno no meio reacional sobre a massa de polímero obtida com sistema catalítico homogêneo *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO

E/P	COPO EP	TERPO 0,088 M	TERPO 0,176 M
	M. obtida (g)	M. obtida (g)	M. obtida (g)
100/0	5,4 <sup>a</sup>	3,1 <sup>c</sup>	4,7 <sup>c</sup>
95/5	9,6	10,8	18,4
90/10	6,9	15,8	18,8
80/20	7,4	7,5	10,9
60/40	4,7	4,4	5,5
50/50	4,4	6,0	5,3
40/60	6,3	5,7	5,9
20/80	5,2	3,9	5,5
10/90	10,3	11,6	13,1
5/95	9,3	9,8	11,3
0/100	0,97 <sup>b</sup>	0,4 <sup>d</sup>	0,2 <sup>d</sup>

*a*= Homopolímero de etileno

*b*= homopolímero de propileno

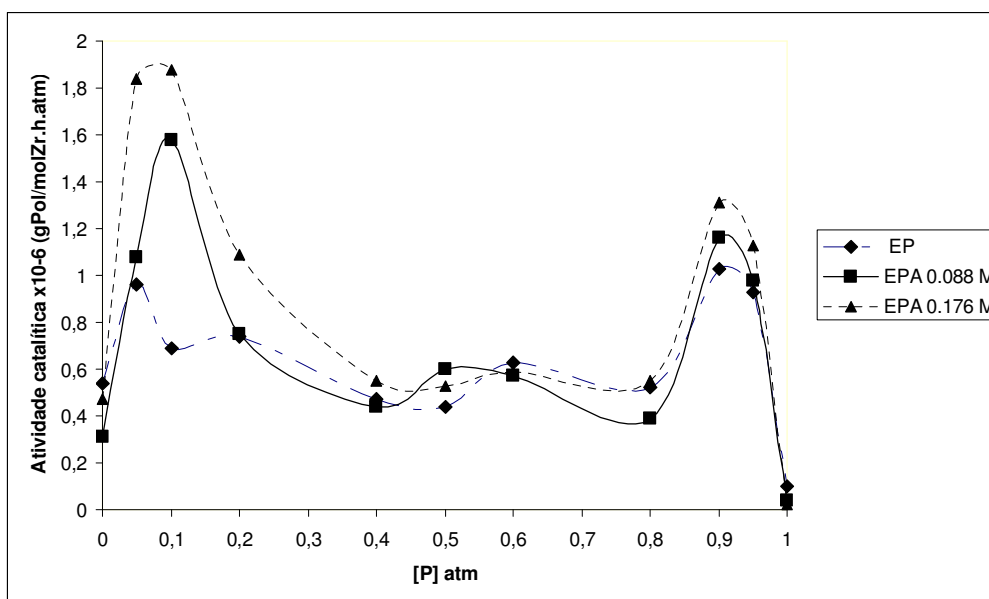
*c*= Copolímero de etileno-1-penteno

*d*= Copolímero de propileno-1-penteno

Com base nos valores de massa obtidos na Tabela V, os terpolímeros tiveram um rendimento maior que os copolímeros, onde a presença de uma maior concentração de 1-penteno causa um ganho na massa obtida. Já para os copolímeros de etileno-1-penteno e propileno-1-penteno, o valor de massa obtida nas sínteses foi inferior aos homopolímeros.

O estudo da atividade catalítica dos copolímeros e terpolímeros sintetizados mostraram que o sistema homogêneo *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO possui uma atividade maior que o sistema homogêneo Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>/MAO, como também maior que o sistema catalítico metalocênico suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>. Tanto o catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO como o sistema suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub> apresentaram uma maior atividade com concentração de 1-penteno de 0,176 M no meio reacional.

Na Figura 17 é possível observar o comportamento da atividade catalítica em função da vazão de propeno na alimentação. Nas sínteses de homopolímeros realizadas, o etileno demonstrou maior atividade que o propileno na temperatura de síntese proposta neste trabalho, como pode ser visto na tabela VI, pela massa de polímero obtida. Demonstrando ser o etileno mais reativo, para estas condições de síntese propostas.



**Figura 17:** Influência da vazão de propeno no meio reacional sobre a atividade com sistema catalítico homogêneo *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO

Nos copolímeros de etileno-propileno a razão de mistura de gases tem forte influência na atividade, onde o sistema demonstrou ser mais ativo com as concentrações de propeno na alimentação de 0,05; 0,1; 0,9 e 0,95 atm (5, 10, 90 e 95% de Propeno na alimentação). Há uma redução na atividade quando razões semelhantes de etileno – propileno são empregadas. Esta redução de atividade pode ser atribuída ao efeito estéreo, como o propileno é maior, ele tem mais dificuldade em acessar o centro ativo do catalisador. Há também o efeito da temperatura; como a temperatura de síntese é de 25° C e pelos experimentos realizados o propeno mostrou ser menos reativo que o etileno a esta temperatura, ocorre uma redução na atividade, à medida que aumenta a concentração de propileno. Outro fator a ser considerado para esta perda de atividade pode estar associado, em parte, à perda de material durante o processo de filtração, pois, com razões mais próximas de etileno – propileno, ocorre à formação de um alto teor de material amorfo no meio reacional, onde parte deste material pode não ser precipitado com metanol e acetona, permanecendo solúvel no meio reacional e na etapa de filtração do polímero formado, o mesmo acaba passando pelo filtro. Com isso temos uma redução no valor de massa obtida e conseqüentemente uma falsa redução na atividade.<sup>51</sup>

Para os copolímeros de etileno-1-penteno, os valores de atividade foram bastante próximos ao valor de atividade do homopolímero de etileno, embora sendo um pouco menores que o mesmo.

A maior atividade, tanto dos homopolímeros como dos copolímeros de etileno em relação aos homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno, pode estar associada ao efeito estérico. Como o etileno é menos impedido estericamente, ele tem maior facilidade de coordenar no orbital vazio do Zircônio, apresentando melhor desempenho nesta temperatura de síntese.

Já os terpolímeros apresentaram um comportamento bastante peculiar. Era esperado que, pela adição de um terceiro monômero mais impedido estericamente, ocorresse uma redução da atividade, mas dentre as amostras sintetizadas o comportamento foi sempre o contrário. Os terpolímeros apresentaram sempre atividade superior aos copolímeros, fato também observado por Escher<sup>73</sup> em seus trabalhos. Este aumento de atividade nas razões de 0,05 e 0,1 atm pode estar associado a alguns fatores como a ativação de sítios dormentes ou como diferentes comonômeros estarem interagindo no meio reacional, pode haver a formação de diferentes sítios ativos,<sup>51</sup> este efeito é denominado efeito do comonômero. Com a incorporação de comonômero ocorre um aumento da solubilidade no meio reacional, facilitando a difusão dos monômeros ao sítio ativo. À medida que a razão de eteno – propeno fica mais próxima, ocorre um decréscimo na atividade, como pode ser visto nas concentrações entre 0,2 – 0,8 atm de propeno na alimentação. Isso pode estar associado ao efeito estérico, como propeno é menos reativo e ele estando presente em maior quantidade no meio reacional faz com que ocorra a perda de atividade. Outro fator importante a ser considerado, como comentado anteriormente, é a possibilidade de formar-se durante a reação um alto teor de material amorfo, o qual não é precipitado pela solução de metanol e acetona, tendo com isso uma perda de material durante a filtração, conseqüentemente teríamos um erro experimental na determinação da massa obtida, ocasionando uma redução na atividade.

Com concentração de 0,9 e 0,95 atm, a atividade volta a aumentar, há referência na literatura<sup>70</sup> de que ocorre aumento na atividade para a polimerização de propeno e de  $\alpha$ -olefinas quando pequenas quantidades de eteno são adicionadas ao meio reacional, esse fator é denominado efeito sinérgico.

Outro fator importante a destacar é que o eteno, que é menos impedido espacialmente, e mais reativo, insere-se mais rapidamente que o propeno e o

1-penteno na cadeia. A facilidade que o mesmo possui em coordenar-se ao sítio ativo, faz com que ocorra um aumento nas reações de propagação da cadeia, aumentando, com isso, a atividade. Outra hipótese a se considerar é que a incorporação de uma pequena quantidade de etileno em uma cadeia de polipropileno destrói a regularidade do polipropileno isotático, isso faz com que encadeie e crie condições para uma melhor difusão de uma  $\alpha$ -olefina superior ou até mesmo propileno, tendo assim um aumento da atividade na terpolimerização.<sup>70</sup>

### 5.1.2. Avaliação da atividade catalítica obtida com catalisador $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

Na Tabela VI é observado o valor de massa obtido nas sínteses com o catalisador heterogêneo  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , o valor de massa obtido foi inferior aos obtidos com o catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Todas as reações foram executadas em duplicata e a variação de massa obtido entre elas variou na faixa de 20%

**Tabela VI:** Influência da vazão de propeno no meio reacional sobre a massa de polímero obtida com sistema catalítico suportado  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

AMOSTRA	COPO EP	TERPO 0,088 M	TERPO 0,176 M
	M. obtida (g)	M. obtida (g)	M. obtida (g)
100/0	1,37 <sup>a</sup>	1,13 <sup>b</sup>	1,58 <sup>b</sup>
95/5	1,28	1,08	1,47
90/10	1,90	1,87	1,99
80/20	1,40	1,05	1,37
60/40	1,10	1,30	1,30

*a*= Homopolímero de etileno

*b*= Copolímero de etileno-1-penteno

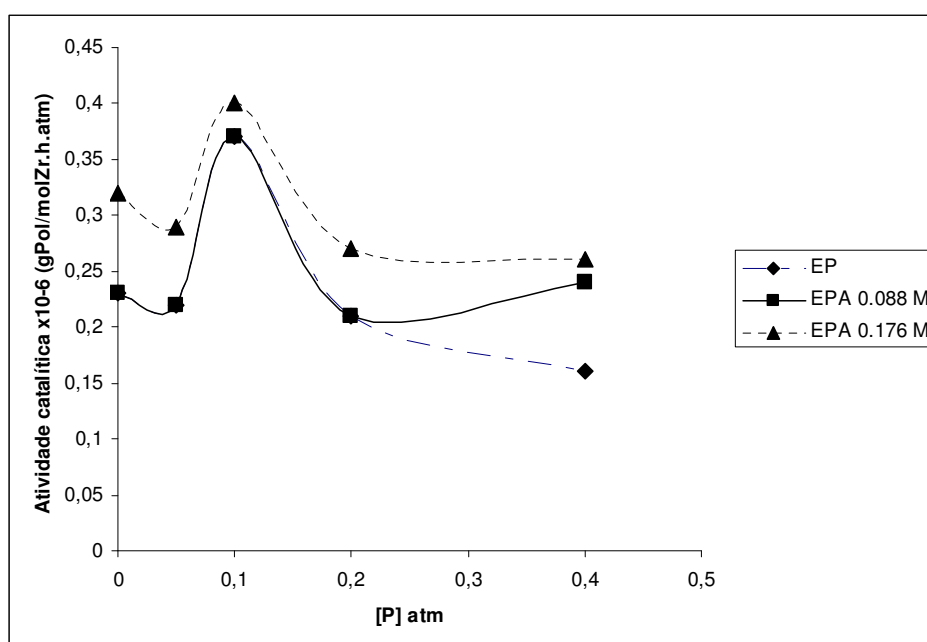
A atividade catalítica calculada pode ser vista na Figura 18. Estes valores foram ajustados ao valor real de Zr presentes no suporte, que pela análise de RBS demonstrou um teor de Zr sobre MAO/SiO<sub>2</sub> de 0,55 % em massa.

A maior atividade foi obtida com vazão de propeno de 10% no meio reacional, tanto para o copolímero etileno-propileno, como para os terpolímeros, sendo que, com uma concentração de 1-penteno de 0,176 M, foi a que se obteve maior atividade. A atividade do sistema catalítico suportado  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , foi de 4 –

10 vezes menor que o sistema homogêneo  $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , possivelmente isto ocorreu devido a:

a) Reações de desativação do catalisador metallocênico por sítios específicos da superfície do suporte

b) outra hipótese a se considerar é que a sílica faz o papel de um ligante enorme, impedindo o acesso do monômero ao centro ativo do zircônio, reduzindo assim a atividade. <sup>130, 131, 132</sup>

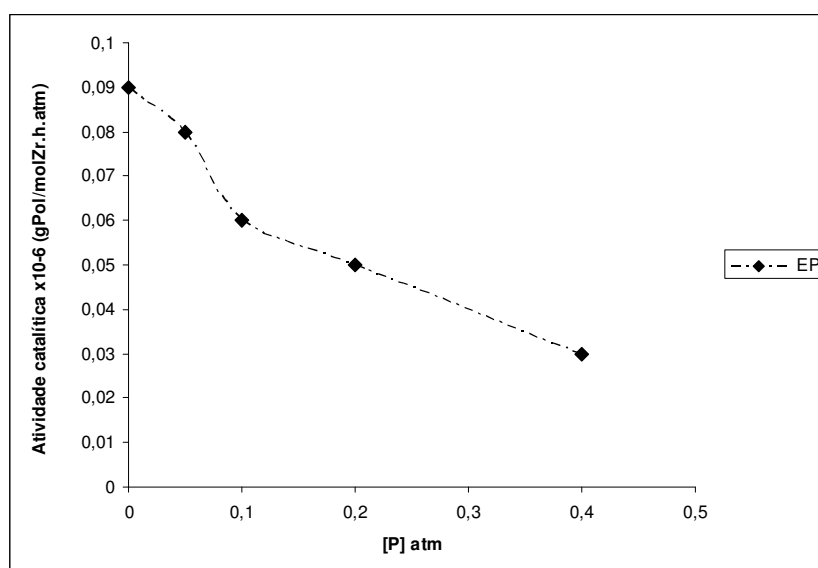


**Figura 18:** Influência da vazão de propeno e 1-penteno no meio reacional sobre a atividade com sistema catalítico  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ .

Com concentrações de propeno acima de 0,5 atm na alimentação, não foram obtidos polímeros, este fato pode ser atribuído à baixa atividade do propeno a esta temperatura, e devido ao efeito estérico do mesmo em coordenar-se no orbital vazio do Zircônio, ligado à superfície da sílica.

### 5.1.3. Avaliação da atividade catalítica obtida com catalisador $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

O sistema homogêneo  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  não apresentou um bom rendimento para as reações de copolimerização e terpolimerização nas condições apresentadas anteriormente, como pode ser visto na Figura 19; Por este motivo, optou-se por não realizar um estudo mais detalhado da estrutura destes polímeros.



**Figura 19:** Influência da vazão de propeno no meio reacional, na homopolimerização do etileno e na copolimerização de etileno com propileno sobre a atividade com sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

A copolimerização de etileno com propileno com catalisador Fluorenil demonstrou que à medida que aumenta a concentração de propeno no meio reacional, a atividade vai diminuindo. Com este sistema não foi observado “efeito de comonômero” assim como observado nos outros casos. Em concentrações acima de 0,4 atm (de propeno na alimentação) não se obteve polímero. Este catalisador também mostrou-se ineficiente para sintetizar terpolímeros nas condições experimentais propostas neste trabalho.

## **5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO-1-PENTENO POR RMN DE $^{13}\text{C}$ .**

### **5.2.1. Caracterização dos copolímeros de etileno-propileno por RMN de $^{13}\text{C}$ .**

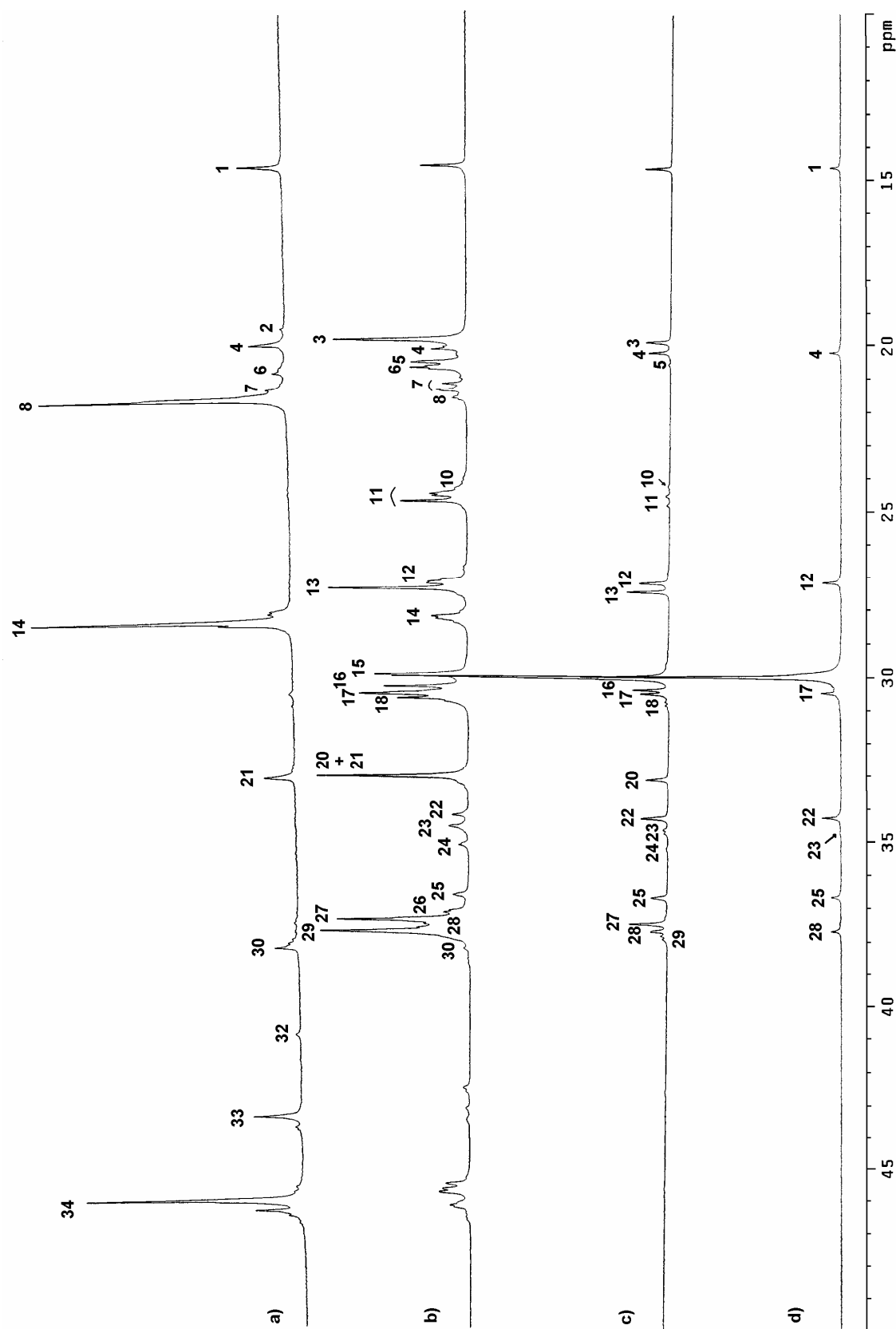
Existem diversos trabalhos sobre caracterização de copolímeros etileno-propileno por RMN de  $^{13}\text{C}$ .<sup>27-29</sup> Como neste trabalho o objetivo era avaliar a incorporação de um terceiro monômero na cadeia, o 1-penteno (1-amila), foram sintetizados copolímeros de etileno-propileno nas mesmas condições empregadas na síntese dos terpolímeros. Os assinalamentos feitos nestes copolímeros serviram de base para a identificação do deslocamento químico dos carbonos nos terpolímeros. Os copolímeros foram sintetizados variando a concentração de E/P: 95/5, 90/10, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 10/90, 5/95.

### **5.2.2. Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno por RMN $^{13}\text{C}$**

Na figura 20, são mostrados exemplos de espectros de copolímeros e terpolímeros com diferentes composições de comonômeros. Os assinalamentos químicos nestes espectros foram usados para auxiliar na identificação dos deslocamentos químicos dos carbonos nos copolímeros e terpolímeros. Os assinalamentos dos deslocamentos químicos das tríades formadas são mostrados na Tabela VII.

A nomenclatura usada para os carbonos foi a de Usami e Takayama,<sup>119</sup> conforme descrito no item 4.5.1.





Na **Figura 20** : Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ : a) Copolímero de propileno-1-penteno, P = 86,94 mol %, A = 13,06 mol %. b) Terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno 40/60, E = 51,57 mol %, P = 43,60 mol %, A = 4,82 mol %; c) Terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno 80/20, E = 78,34 mol %, P = 12,42 mol %, A = 9,24 mol %; d) Copolímero de etileno-1-penteno, E = 93,49 mol %, A = 6,51 mol %; todos

**Tabela VII:** Assinalamento e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de Etileno – propileno e 1– penteno.

Pico nº	Desloc. Quim. Exp. (ppm)	Desloc. Calc. (ppm)	Sequências	Assinalamentos
1	14.63	14.35	EAE. EAA + AAE. PAP.AAA. AAP + PAA	1B <sub>3</sub>
2	19.40-20.30 19.58	20.61	PPP(rr) PPP(mrrm)	1B <sub>1</sub>
3	19.90	19.63	EPE	1B <sub>1</sub>
4	20.05	20.21	EAE. EAA + AAE. AAP + PAA. PAP. AAA	2B <sub>3</sub>
5	20.55	20.12	EPP + PPE	1B <sub>1</sub>
6	20.3-21.00 20.88	20.61	PPP (rm+mr) PPP (mmrr)	1B <sub>1</sub>
7	21.00-21.50 21.39	20.61	PPP (mmmr+rmmm+rmmr) PPP (rmmm+mmmr)	1B <sub>1</sub>
8	21.70	20.61	PPP (mmmm). APA. PPA+APP	1B <sub>1</sub>
9	23.92 – 24.10	23.60	APA	1B <sub>1</sub>
10	24.23	25.08	AEA	BβB <sub>3</sub>
11 11a 11b 11c 11d	24.40-24.85 24.44 24.60 24.66 24.82	24.58	PEP PPEPP EPEPE(m) PPEPE + EPEPP EPEPE (r)	BβB <sub>1</sub>
12	27.14	27.52	EEA + AEE	βB <sub>3</sub>
13 13a 13b 13c	27.18 – 27.43 27.18 27.24 27.41	27.27	EPP + PEE PPEE + EEPP (r) PPEE + EEPP (m) EPEE + EEPE	βB <sub>1</sub>
14	28.10 – 28.60	28.38	PPP. APA. APP + PPA	brB <sub>1</sub>
15	30.00	29.96	EEE	δδ
16	30.36	30.21	EPP + PEE	γB <sub>1</sub>
17	30.48 – 30.58	30.21	EEA + AEE	γ B <sub>3</sub>
18	30.70 - 30.82	30.45	EPP + PPE	brB <sub>1</sub>
19	30.92	30.46	PEEP + AEEA	γγ B <sub>1</sub>
20	33.08	32.52	EPE	brB <sub>1</sub>
21	33.13	32.91	PAP. AAP + PAA. AAA	brB <sub>3</sub>
22	34.27	34.47	EEAE. EAEE	αB <sub>3</sub>
23	34.71 – 35.16	34.72	AEAE. EAEA EEAA + AAEE	αγB <sub>3</sub> αB <sub>3</sub>
24	34.50 – 35.55	34.97 34.98	AEAA + AAEA EAA + AAE	αγB <sub>3</sub> brB <sub>3</sub>
25	36.66	37.05	EAE	brB <sub>3</sub>
26	37.21	37.41	PPEP + PEPP	αγB <sub>1</sub>
27	37.46	36.91	EPE. EPEE	αB <sub>1</sub>
28	37.68	36.91	EAE	3B <sub>3</sub>
29	37.55 – 37.90	37.16	EAA + AAE EPEP EEPP + PPEE	3B <sub>3</sub> αγB <sub>1</sub> αB <sub>1</sub>
30	38.30	37.41	PAP, AAA, AAP+PAA	3B <sub>3</sub>
31	38.65	38.98	AAE	ααB <sub>3</sub>
32	40.12	39.48	AAP + PAA. AAA	ααB <sub>3</sub>
33	43.00-44.00	41.67	APP + PPA. PAP. AAP + PAA	ααB <sub>1</sub> B <sub>3</sub>
34	45.6 – 46.5	43.86 44.11 44.36 44.36	EPPE . PPE PPPE + EPPP PPPP APP + PPA	ααB <sub>1</sub> ααB <sub>1</sub> ααB <sub>1</sub> ααB <sub>3</sub> B <sub>1</sub>

*E = eteno P= propeno*

*A= 1-penteno (amila)*

A região entre 19,40 – 21,70 ppm refere-se a taticidade do polipropileno conforme já detalhado por trabalho de Escher<sup>72</sup>. A tríade AEA (24,23 ppm) aparece com deslocamento químico menor do que a tríade PEP (24,40 – 24,85 ppm), embora o deslocamento calculado seja 25,08 e 24,58 ppm respectivamente. Nos terpolímeros com teores de eteno e propeno semelhantes, como exemplo a amostra EPA 40/60, a tríade PPP aparece com vários picos devido a diferença de taticidade, como pode ser visto na Figura 20. Em algumas ressonâncias aparecem picos como um multiplete (vários desdobramentos dos picos) devido à diferença de taticidade dos carbonos da mesma tríades, é o caso do pico 6 a 20,3 – 21,00 ppm, pico 7 a 21,00 – 21,50 ppm, pico 11 a 24,40 – 24,85 ppm, pico 13 a 27,18 – 27,43 ppm e pico 34 a 45,6 – 46,5 ppm.

As ressonâncias dos demais carbonos são facilmente identificadas com base no deslocamento químico calculado.

Com base na Tabela VII, partiu-se para a análise quantitativa das tríades encontradas. Foram usadas as seguintes equações apresentadas na Tabela VIII para as análises quantitativas do percentual de monômero nos copolímeros e terpolímeros. Sempre que possível foram usados picos isolados para evitar erros causados pela sobreposição de picos.

**Tabela VIII:** Equações para análises quantitativas de copolímeros e terpolímeros.

Equação das tríades centradas em <b>E</b>	Equação das tríades centradas em <b>P</b>	Equação das tríades centradas em <b>A</b>
$[EEE] = k I_{15} / 2$	$[EPE] = K I_3$	$[PAP] = K I_{30}$
$[EEP + PEE] = k I_{13}$	$[EPP + PPE] = K I_{18}$	$[AAA] = 0$
$[PEP] = k I_{11}$	$[PPP] = K I_{14} - K(I_9 + I_{33} - I_{30})$	$[AAP + PAA] = 0$
$[EEA + AEE] = K I_{12}$	$[APP + PPA] = K I_{33} - K I_{30}$	$[EAE] = K I_{25}$
$[AEA] = k I_{10}$	$[APA] = K I_9$	$[EAA + AAE] = K I_{24}$

Onde k = constante de normalização

A distribuição das seqüências de monômeros calculada pelas equações acima é mostrada nas Tabelas IX e X. EA e PA são copolímeros de etileno-1-penteno e propileno-1-penteno respectivamente.

Nos espectros obtidos não há ressonância a 40,12 ppm, correspondente as tríades AAA, AAP + PAA, sendo assim ao valor destas tríades foi atribuído “zero”.

**Tabela IX:** Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de  $^{13}\text{C}$  usando a concentração de 1-penteno na alimentação de 0,088 M e catalisador Indenil. Valor em mol %

Vazão P Tríades	EA <sup>a</sup>	5	10	20	40	50	60	80	90	95	PA <sup>b</sup>
[EEE]	91,2	83,2	74,8	60,8	28,5	16,1	6,7	4,8	0,7	0,0	0,0
[EEP+PEE]	0,0	3,8	6,5	14,8	24,2	28,1	23,8	17,8	3,4	1,4	0,0
[PEP]	0,0	0,0	0,2	1,8	8,6	13,4	19,9	18,4	10,5	8,1	0,0
[EEA+AEE]	5,8	7,0	9,1	7,7	7,6	3,4	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0
[AEA]	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
[EPE]	0,0	1,9	3,8	8,3	17,6	21,8	21,1	20,8	6,3	0,7	0,0
[EPP+PPE]	0,0	0,0	0,5	1,6	6,9	8,8	9,9	6,9	14,6	14,5	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	4,6	12,9	25,7	60,5	70,6	91,5
[APP+PPA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,1	2,5	1,8	2,5	3,5
[APA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0
[PAP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,2	0,7	1,9	2,0	5,0
[AAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[AAP+PAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EAE]	3,1	4,1	5,1	4,6	4,7	2,8	1,9	1,8	0,0	0,0	0,0
[EAA+AEE]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	96,9	94,0	90,6	85,4	68,9	61,0	51,8	41,6	14,7	9,5	0,0
[P]	0,0	1,9	4,3	10,0	26,4	35,4	45,0	55,9	83,4	88,5	95,1
[A]	3,1	4,1	5,1	4,6	4,7	3,6	3,1	2,5	1,9	2,0	5,0

*a= Copolímero etileno-1-penteno    b= Copolímero propileno-1-penteno*

Pelos valores obtidos na tabela IX, podemos perceber que à medida que aumenta a concentração de propileno até um cocentração de 40% de propileno no meio reacional, o sistema tende um aumento na incorporação de 1-penteno. Com concentrações acima de 40% ocorre uma redução na incorporação de 1-penteno. Demonstrando que ocorre uma competição entre o propileno e o 1-penteno. Com concentração de 1-penteno de 0,088 M não ocorre a formação de tríades EAA, e a tríade AEA ocorre de forma aleatória não apresentando uma tendência . A tríade APA ocorre somente com concentração de propeno de 90 e 95 % de propileno na alimentação, esta mesma tríade não foi detectada nos copolímeros de propileno -1-penteno, com 0,088 M de 1-penteno na alimentação. A formação da tríade PPP ocorre somente com concentrações de 40% de propileno na alimentação, já a tríade EEE aparece até com concentrações de 10 % de etileno na alimentação. Tríades

com etileno em sua estrutura aparecem até quando pequenas quantidades de etileno são empregadas (5 %) como pode ser visto pela formação das tríades EEP+PEE, PEP, EPE, EPP+PPE, com uma incorporação total de 9,46 %. Demonstrando ser o etileno mais reativo nesta temperatura que o propileno. Já tríades com a presença de propileno começam a ser formadas com concentração de propileno de 5 % na alimentação em pequenas proporções, sendo a incorporação total de 1,9%, bem inferior a do etileno com a mesma concentração.

**Tabela X:** Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de  $^{13}\text{C}$  usando a concentração de 1-penteno na alimentação de 0,176 M e catalisador Indenil. Valor em mol %

Vazão P Tríades	EA <sup>a</sup>	5	10	20	40	50	60	80	90	95	PA <sup>b</sup>
	EA	5	10	20	40	50	60	80	90	95	PA
[EEE]	82,0	70,2	58,1	48,0	30,3	11,2	7,1	1,2	0,5	0,0	0,0
[EEP+PEE]	0,0	6,0	9,9	14,2	21,4	23,5	23,3	6,4	6,0	5,8	0,0
[PEP]	0,0	0,5	1,3	2,7	5,0	14,0	18,1	19,0	13,8	5,4	0,0
[EEA+AEE]	11,5	11,2	13,3	12,5	8,7	3,5	2,7	5,9	0,5	1,0	0,0
[AEA]	0,0	0,8	0,8	0,9	1,5	0,9	0,4	0,8	0,9	0,4	0,0
[EPE]	0,0	3,4	5,5	10,2	12,8	21,6	21,2	14,7	7,1	8,4	0,0
[EPP+PPE]	0,0	0,0	2,3	2,3	6,3	10,2	10,8	7,6	5,7	10,8	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	5,5	8,7	30,7	48,3	49,3	82,8
[APP+PPA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,2	2,5	8,0	8,1	9,8	4,2
[APA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,6	1,9	1,4	0,0
[PAP]	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,4	0,8	1,5	3,7	5,2	13,1
[AAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[AAP+PAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EAE]	5,2	7,1	8,0	8,3	8,5	5,7	2,6	1,6	1,2	1,2	0,0
[EAA+AAE]	1,3	0,8	0,9	1,0	2,1	1,3	1,5	2,0	2,3	1,5	0,0
[E]	93,5	88,7	83,4	78,3	66,9	53,1	51,6	33,3	21,7	12,5	0,0
[P]	0,0	3,4	7,8	12,4	21,5	38,6	43,6	61,6	71,1	79,6	86,9
[A]	6,5	7,9	8,8	9,3	11,7	8,3	4,8	5,1	7,2	7,8	13,1

*a = Copolímero etileno-1-penteno    b = Copolímero propileno-1-penteno*

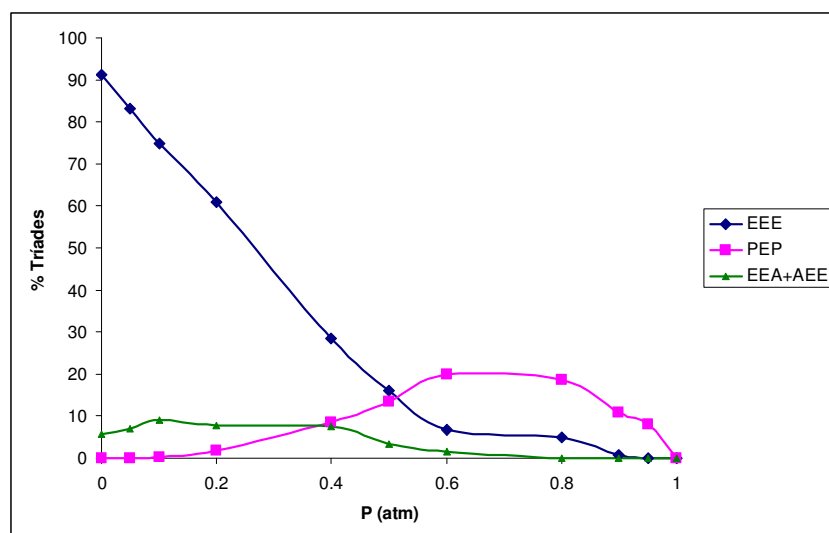
Para as amostras com um maior concentração de 1-penteno no meio reacional (0,176M), o sistema demonstrou a mesma tendência para a incorporação de 1-penteno que o sistema com concentração de 0,088M.

Pelos valores obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , é possível perceber que existe uma competição entre o propeno e o 1-penteno para incorporação na cadeia, pois à medida que a concentração de propeno no meio reacional aumenta, percebe-se uma tendência para a redução da incorporação de 1-penteno no polímero.

Já em amostras com alta concentração de propileno e baixa concentração de eteno, ocorre um aumento na inserção de 1-penteno, sendo que a incorporação de 1-penteno nos copolímeros com propileno é praticamente o dobro da incorporação nos copolímeros com etileno, fato esperado tendo em vista que sendo o 1-penteno mais impedido estericamente, ocorre uma preferência pela incorporação do etileno na cadeia.

Já nos copolímeros com propileno esta diferença de estereoquímica é menos significativa e com isso ocorre um aumento na incorporação do 1-penteno.

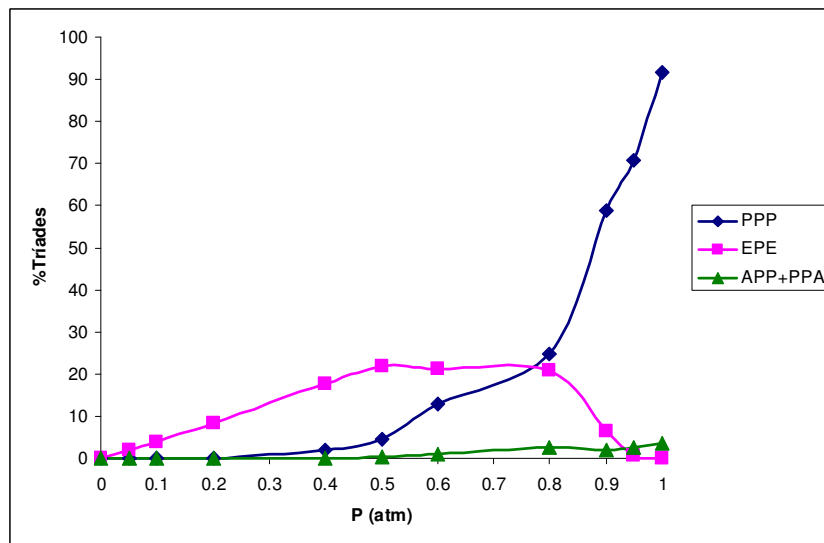
Observando o comportamento de algumas tríades centradas em etileno, na Figura 21, é visto que a medida que aumenta o percentual de propileno no meio reduz a formação de tríades EEE e aumenta a formação de tríades PEP até a concentração de 0,8 de P, com concentrações mais altas de P ocorre a redução destas tríades devido à redução da concentração de etileno. As tríades EEA + AEE também tende ao mesmo comportamento.



**Figura 21:** Representação esquemática das tríades centradas em E

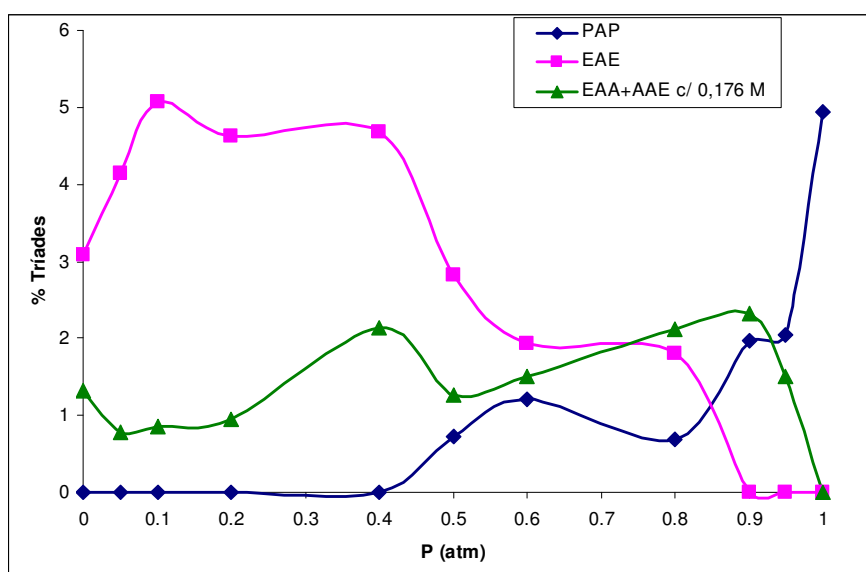
Para as tríades centradas em propileno Figura 22 a medida que aumenta a concentração de propileno no meio ocorre um aumento da formação de

tríades PPP, APP+PPA e EPE, com concentrações muito baixas de etileno ou propileno ocorre a redução da formação das tríades EPE.



**Figura 22** Representação esquemática das tríades centradas em P

Para as tríades centradas em 1-penteno (Figura 23) ocorre a formação de tríades EAE ou PAP somente quando altas concentrações de etileno ou propileno estavam presentes no meio, com concentrações mais altas de 1-penteno já ocorre a formação de algumas tríades que anteriormente não haviam sido detectadas, como a tríade EAA+AAE, e outras foram formadas em maiores concentrações como as tríades AEA, EAE, APA.



**Figura 23:** Representação esquemática das tríades centradas em A

Para avaliar o teor de monômeros incorporados na cadeia polimérica com o que diz respeito ao teor colocado no reator, foram usadas a equação de Kissin<sup>17</sup> e Ferreira<sup>115, 116</sup> para calcular-se a concentração de etileno e propileno em solução.

A Tabela XI mostra a percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno na alimentação e no terpolímeros. As percentagens estão em ordem crescente de propileno para as duas concentrações de 1-penteno.

**Tabela XI:** Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno (0,088 M) na alimentação e no polímero, para amostras sintetizadas com catalisador indenil.

	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>
<b>E/P</b>	<b>mol % na alimentação</b>			<b>mol % no polímero</b>		
<b>100/0</b>	59,1	0,0	40,9	96,9	0,0	3,1
<b>95/5</b>	51,9	10,2	37,9	94,0	1,9	4,1
<b>90/10</b>	45,8	19,0	35,2	90,6	4,3	5,1
<b>80/20</b>	35,7	33,4	30,9	85,4	10,0	4,6
<b>60/40</b>	21,5	53,7	24,8	68,9	26,4	4,7
<b>50/50</b>	16,3	61,1	22,6	61,0	35,4	3,6
<b>40/60</b>	12,0	67,3	20,8	51,8	45,0	3,1
<b>20/80</b>	5,2	77,0	17,8	41,6	55,9	2,5
<b>10/90</b>	2,4	80,9	16,7	14,7	83,4	1,9
<b>5/95</b>	1,2	82,7	16,1	9,5	88,5	2,0
<b>0/100</b>	0	90,4	9,6	0	95,0	5,0

A adição de propeno no terpolímero faz com que se tenha um aumento da incorporação de 1-penteno, como pode ser visto na amostra 95/5, onde, no copolímero EA, a incorporação foi de 3,1% e no terpolímero, foi de 4,1 %. Este fato está relacionado à quebra da cristalinidade do copolímero de etileno, facilitando a inserção do termonômero.

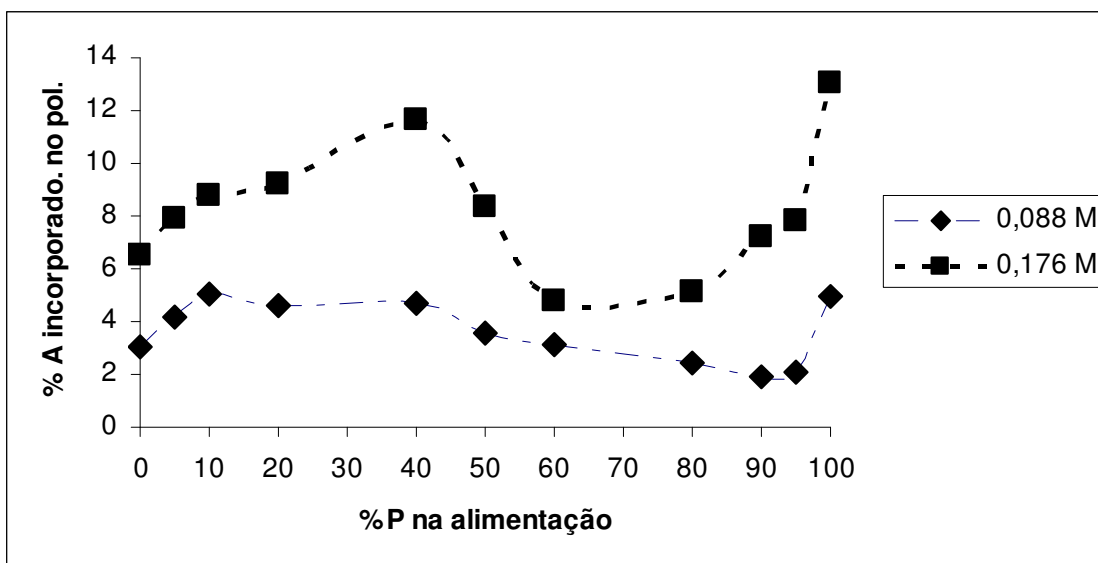


**Tabela XII:** Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno na alimentação e no polímero. 1-penteno (0,176 M) na fase líquida, para amostras sintetizadas com catalisador indenil.

	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>
<b>E/P</b>	<b>mol % na alimentação</b>			<b>mol % no polímero</b>		
<b>100/0</b>	41,9	0,0	58,1	93,5	0,0	6,5
<b>95/5</b>	37,7	7,4	54,9	88,7	3,4	7,9
<b>90/10</b>	33,8	14,1	52,1	83,4	7,8	8,8
<b>80/20</b>	27,3	25,5	47,2	78,3	12,4	9,3
<b>60/40</b>	17,2	43,0	39,8	66,9	21,5	11,7
<b>50/50</b>	13,3	49,8	36,9	53,1	38,6	8,3
<b>40/60</b>	9,9	55,7	34,4	51,6	43,6	4,8
<b>20/80</b>	4,4	65,4	30,3	33,3	61,6	5,2
<b>10/90</b>	2,1	69,4	28,6	21,7	71,1	7,2
<b>5/95</b>	1,0	71,2	27,8	12,5	79,6	7,8
<b>0/100</b>	0,0	82,4	17,6	0,0	86,9	13,1

Já com uma maior concentração de propeno no meio reacional, como com a concentração de 5/95, a adição do eteno reduz a incorporação do 1-penteno, com as duas concentrações de 1-penteno testadas, se comparado ao copolímero propeno-1-penteno. Fator esperado, tendo em vista que o etileno, sendo menos impedido estericamente, é mais reativo, tendo assim uma preferência por sua coordenação ao centro ativo.

Com os valores obtidos nas Tabelas XI e XII, é possível verificar que, à medida que a concentração de etileno na solução vai reduzindo, ocorre um aumento na concentração propileno no polímero e uma redução também na incorporação de 1-penteno. Esta tendência é melhor percebida na Figura 24.



**Figura 24:** Avaliação da incorporação de 1-penteno em função da vazão de propeno na alimentação

Observando a figura 24, percebe-se mais claramente que entre as concentrações de 0 - 40% de propileno ocorre um aumento da inserção de 1-penteno à medida que diminui a concentração de eteno, com concentrações acima de 50% de propileno há tendência a uma redução da inserção de 1-penteno. A taxa de incorporação volta a subir quando concentrações mais altas de propileno são empregadas nos copolímeros de propileno e 1-penteno mostrando que ocorre uma competição entre o propileno e o 1-penteno para coordenação no sítio ativo e, como o propeno é menor, há uma preferência por sua coordenação no mesmo.

### 5.2.3. Avaliação do número médio de unidades consecutivas e suas razões de reatividade.

Os números médios de unidades consecutivas de comonômero,  $n_{XY}$  (Ex.  $n_{EP}$  - número médio de unidades seqüências de etileno entre seqüências de propeno) e as razões de reatividade<sup>31, 32</sup>,  $r_{XY}$  (Ex.  $r_{EP} = k_{EE}/k_{EP}$ , onde  $k_{EP}$  é a constante de reatividade para a inserção do monômero P na cadeia em crescimento) foram obtidas a partir das tríades calculadas conforme dados apresentados na Tabela IX e X. Estas equações podem ser utilizadas para baixa conversão de termonômero (< 5%). Como neste trabalho, a alimentação de etileno e propileno foram mantidas

constantes ao longo da reação, e somente a concentração de termonômero variou ao longo da reação, a conversão calculada foi inferior a 1 % o que permite o uso das equações abaixo.

### Fórmulas utilizadas

$$n_{EP} = \frac{[EEE] + [EEP+PEE] + [PEP]}{[PEP] + \frac{1}{2} [EEP+PEE]}$$

$$n_{PE} = \frac{[PPP] + [EPP+PPE] + [EPE]}{[EPE] + \frac{1}{2} [EPP+PPE]}$$

$$n_{EA} = \frac{[EEE] + [EEA+AEE] + [AEA]}{[AEA] + \frac{1}{2} [EEA+AEE]}$$

$$n_{AE} = \frac{[AAA] + [EAA]+ [AAE] + [EAE]}{[EAE] + \frac{1}{2} [EAA+AAE]}$$

$$n_{PA} = \frac{[PPP] + [APP+PPA] + [APA]}{[APA] + \frac{1}{2} [PPA+APP]}$$

$$n_{AP} = \frac{[AAA] + [AAP+PAA] + [PAP]}{[PAP] + \frac{1}{2} [AAP+PAA]}$$

### Razões de reatividade

$$r_{EP} = \frac{2 [EE]}{X_1 [EP]}$$

$$r_{PE} = \frac{2 X_1 [PP]}{[PE]}$$

Onde:  $[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEP + PEE]$   
 $[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EPP + PPE]$   
 $[EP] = [PEP] + \frac{1}{2} [EEP + PEE]$   
 $[PE] = [EPE] + \frac{1}{2} [EPP + PPE]$

### X1 = [E] / [P] na alimentação

$$r_{EA} = \frac{2 [EE]}{X_2 [EA]}$$

$$r_{AE} = \frac{2 X_2 [AA]}{[AE]}$$

Onde:  $[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEA + AEE]$   
 $[EA] = [AEA] + \frac{1}{2} [EEA + AEE]$

$[AA] = [AAA] + \frac{1}{2} [EAA + AAE]$   
 $[AE] = [EAE] + \frac{1}{2} [EAA + AAE]$

### X2 = [E] / [A] na alimentação

$$r_{PA} = \frac{2 [PP]}{X_3 [PA]}$$

$$r_{AP} = \frac{2 X_3 [AA]}{[AP]}$$

Onde:  $[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [PPA + APP]$   
 $[PA] = [APA] + \frac{1}{2} [APP + PPA]$

$[AA] = [AAA] + \frac{1}{2} [PAA + AAP]$   
 $[AP] = [PAP] + \frac{1}{2} [AAP + PAA]$

### X3 = [P] / [A] na alimentação

Os valores obtidos pelo número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  com as duas concentrações de 1-penteno empregadas são mostrados nas Tabelas XIII e XIV.

**Tabela XIII:** Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  com  $[A] = 0,088 \text{ M}$  na fase líquida

Vazão [P]	$n_{EP}$	$n_{PE}$	$r_{EP}$	$r_{PE}$	$r_{EP}$ $r_{PE}$	$n_{EA}$	$n_{AE}$	$r_{EA}$	$r_{AE}$	$r_{EA}$ $r_{AE}$	$n_{PA}$	$n_{AP}$	$r_{PA}$	$r_{AP}$	$r_{PA}$ $r_{AP}$
0	-	-	-	-		33,7	1	45,3	0	0	-	-	-	-	-
5	45,9	1,0	17,7	0,0	0,0	25,7	1,0	35,2	0,0	0,0	-	-	-	-	-
10	23,7	1,1	18,8	0,3	5,2	18,2	1,0	26,4	0,0	0,0	-	-	-	-	-
20	8,4	1,1	13,9	0,2	2,7	16,8	1,0	27,3	0,0	0,0	-	-	-	-	-
40	2,96	1,3	9,8	0,2	2,0	9,5	1,0	19,6	0,0	0,0	-	-	-	-	-
50	2,1	1,3	8,2	0,2	1,5	11,6	1,0	29,3	0,0	0,0	35,9	1	25,8	0	0
60	1,6	1,7	6,5	0,2	1,6	10,9	1,0	34,2	0,0	0,0	25,3	1	15,0	0	0
80	1,5	2,2	15,1	0,2	2,4	8,6	1,0	52,4	0,0	0,0	22,4	1	9,9	0	0
90	1	6	13	0	4	-	-	-	-	-	50,9	1	20,5	0	0
95	1	11	11	0	3	-	-	-	-	-	51,6	1	19,7	0	0
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53,9	1	11,3	0	0

**Tabela XIV:** Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  com  $[A] = 0,176 \text{ M}$  na fase líquida

Vazão [P]	$n_{EP}$	$n_{PE}$	$r_{EP}$	$r_{PE}$	$r_{EP}$ $r_{PE}$	$n_{EA}$	$n_{AE}$	$r_{EA}$	$r_{AE}$	$r_{EA}$ $r_{AE}$	$n_{PA}$	$n_{AP}$	$r_{PA}$	$r_{AP}$	$r_{PA}$ $r_{AP}$
0	-	-	-	-	-	16,2	1,1	42,1	0,16	6,9	-	-	-	-	-
5	22,2	1	8,3	0	0	12,8	1,1	34,4	0,07	2,4	-	-	-	-	-
10	11,1	1,2	8,4	0,8	7,1	9,7	1,1	26,7	0,07	1,8	-	-	-	-	-
20	6,6	1,1	10,5	0,2	2,2	8,5	1,1	26,1	0,06	1,6	-	-	-	-	-
40	3,6	1,3	13,0	0,3	3,3	7,0	1,1	27,6	0,1	2,7	9,8	1	16,4	0	0
50	1,9	1,4	6,7	0,2	1,4	5,8	1,1	26,8	0,07	1,9	11,2	1	15,0	0	0
60	1,6	1,5	7,1	0,2	1,3	5,9	1,2	33,6	0,13	4,4	6,9	1	7,3	0	0
80	1,2	2,9	6,0	0,3	1,5	2,1	1,4	15,4	0,12	1,8	8,6	1	7,0	0	0
90	1,2	6,1	14,1	0,3	4,3	1,7	1,5	18,2	0,07	1,3	9,8	1	7,3	0	0
95	1,35	5,0	49,8	0,1	5,6	1,5	1,4	30,1	0,03	0,8	9,7	1	6,8	0	0
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41,9	1	17,5	0	0

Com base nos resultados apresentados foi possível fazer uma avaliação da microestrutura desses polímeros. Para terpolímeros com elevada concentração de

eteno > 27 mol % na alimentação (Tabela XII), EPA 80/20; 90/10; 95/5 é observado que ocorre formação de blocos de etileno entre unidades de propileno ( $n_{EP} = 6,6 - 45,9$  e  $n_{PE} \approx 1,1$ ).

Para terpolímeros com elevada concentração de propileno > 80 mol% na alimentação (ver Tabela XII) EPA 10/90; 5/95 é observado que ocorre formação de blocos de propileno entre unidades de etileno ( $n_{PE} = 2,2 - 10,8$  e  $n_{EP} \approx 1,2$ ). Os valores de reatividade  $r_{EP}$  variam de  $\approx 6 - 50$  e  $r_{PE} \approx 0,2 - 0,8$ , mostrando que, em todos os casos, a homopolimerização do etileno é favorecida em relação à copolimerização com o propeno. A relação  $r_{EP} \times r_{PE} \approx 1$  correspondente a uma distribuição de comonômero aleatória, ocorrendo somente em alguns casos onde a quantidade de eteno e propeno na alimentação não é muito diferenciada (60/40, 50/50, 40/60). Na maioria dos casos, o 1-penteno é incorporado como unidades isoladas entre blocos de etileno ( $n_{EA} = 5 - 33$  e  $n_{AE} \approx 1$ ). Com uma concentração mais elevada de 1-penteno (0,176 M) temos uma distribuição mais aleatória quando baixas concentrações de etileno são empregadas (20/80, 10/90 e 5/95)  $n_{EA}=1,5 - 2,1$ ,  $n_{AE} = 1,3 - 1,5$  e  $r_{EA}r_{AE} \approx 1$ . Quando quantidades de propeno começam a ser superiores às de eteno, temos a formação de blocos de propeno entre unidades de 1-penteno ( $n_{PA} = 7 - 54$  e  $n_{AP} \approx 1$ ).

A homopolimerização de etileno e do propileno é sempre favorecida sobre a copolimerização com o 1-penteno ( $r_{EA} = 15 - 52$  e  $r_{AE} = 0,03 - 0,13$  e  $r_{PA} = 6 - 26$  e  $r_{AP} = 0$ ).

As mesmas equações utilizadas nos cálculos acima foram utilizadas para determinar a estrutura dos copolímeros e terpolímeros com o catalisador suportado  $Cp_2ZrCl_2$ , os resultados encontram-se na Tabela XV.

**Tabela XV:** Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de  $^{13}\text{C}$  usando a concentração de 1-penteno 0,088 M e 0,176 M, sintetizados com catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , Valor em mol %.

	0,088 M				0,176 M			
	EA <sup>a</sup>	5	10	20	EA <sup>a</sup>	5	10	20
[EEE]	96,7	98,0	93,0	91,6	95,3	95,6	90,9	85,5
[EEP+PEE]	0	0	1,3	2,9	0	0,6	2,1	6,3
[PEP]	0	0	0	0	0	0	0	0
[EEA+AEE]	2,4	1,2	0,8	2,5	3,4	2,3	3,5	3,6
[AEA]	0	0	0	0	0	0	0	0
[EPE]	0	0	1,1	1,6	0	0,2	1,4	3,2
[EPP+PPE]	0	0	0	0	0	0	0	0
[PPP]	0	0	0	0	0	0	0	0
[APP+PPA]	0	0	0	0	0	0	0	0
[APA]	0	0	0	0	0	0	0	0
[PAP]	0	0	0	0	0	0	0	0
[AAA]	0	0	0	0	0	0	0	0
[AAP+PAA]	0	0	0	0	0	0	0	0
[EAE]	0,9	0,8	1,8	1,4	1,3	1,2	2,1	1,5
[EAA+AAE]	0	0	0	0	0	0	0	0
[E]	99,1	99,2	97,1	97,0	98,7	98,6	96,5	95,3
[P]	0	0	1,10	1,6	0	0,2	1,4	3,2
[A]	0,9	0,8	1,8	1,4	1,3	1,2	2,1	1,5

*a= copolímero de etileno-propileno*

Com o catalisador suportado, percebe-se um favorecimento da homopolimerização do etileno nas condições experimentais propostas, pois tem-se uma menor incorporação de comonômero nos polímeros formados. Com base nos dados da Tabela XV percebe-se a baixa incorporação de comonômero na cadeia polimérica, se comparados ao catalisador indenil (Tabela XI e XII). Isto pode estar associado à natureza do catalisador, catalisadores com ponte têm um maior ângulo entre ligantes que os sem ponte, o que facilita a inserção de comonômero, e também pela presença da sílica que age como um ligante enorme, que dificulta a inserção da  $\alpha$ -olefina.<sup>130</sup>

O valor máximo de propileno incorporado foi de 3,2 e de 1-penteno foi 2,1%. Com concentrações de propeno acima de 40% na alimentação não se obteve polímero.

**Tabela XVI:** Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno na alimentação e no polímero. 1-penteno (0,088 M) na fase líquida. Sintetizados com catalisador  $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$ .

	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>
<b>E/P</b>	<b>mol % na alimentação</b>			<b>mol % no polímero</b>		
<b>100/0</b>	59,1	0,0	40,9	99,1	0,0	0,9
<b>95/5</b>	51,9	10,2	37,9	99,2	0,0	0,8
<b>90/10</b>	45,8	19,0	35,2	97,1	1,1	1,8
<b>80/20</b>	35,7	33,4	30,9	97,0	1,6	1,4

**Tabela XVII:** Percentagem molar de etileno, propileno e 1-penteno na alimentação e no polímero. 1-penteno (0,176 M) na fase líquida. Sintetizados com catalisador  $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$ .

	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>E</b>	<b>P</b>	<b>A</b>
<b>E/P</b>	<b>mol % na alimentação</b>			<b>mol % no polímero</b>		
<b>100/0</b>	41,9	0,0	58,1	98,7	0,0	1,3
<b>95/5</b>	37,7	7,4	54,9	98,6	0,2	1,2
<b>90/10</b>	33,8	14,1	52,1	96,5	1,4	2,1
<b>80/20</b>	27,3	25,5	47,2	95,4	3,2	1,5

Com a finalidade de avaliar o número médio de unidades consecutivas de comonômeros,  $n_{XY}$  e as razões de reatividade  $r_{XY}$ , foi empregado o mesmo cálculo usado anteriormente, os valores obtidos podem ser vistos nas tabelas XIII e XIX.

**Tabela XVIII:** Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de  $^{13}C$  com uma concentração de  $[A] = 0,088$  M na fase líquida. Sintetizados com catalisador  $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$ .

<b>Vazão [E]</b>	$n_{EP}$	$n_{PE}$	$r_{EP}$	$r_{PE}$	$r_{EP}$ $r_{PE}$	$n_{EA}$	$n_{AE}$	$r_{EA}$	$r_{AE}$	$r_{EA}$ $r_{AE}$	$n_{PA}$	$n_{AP}$	$r_{PA}$	$r_{AP}$	$r_{PA}$ $r_{AP}$
<b>100</b>	-	-	-	-	-	84,3	1,0	230,8	0	0	-	-	-	-	-
<b>95</b>	-	-	-	-	-	165,4	1,0	471,5	0	0	-	-	-	-	-
<b>90</b>	145,1	1,0	119,8	0	0	68,4	1,0	207,6	0	0	-	-	-	-	-
<b>80</b>	64,9	1,0	118,4	0	0	75,8	1,0	259,1	0	0	-	-	-	-	-

**Tabela XIX:** Número médio de unidades consecutivas de comonômero ( $n_{XY}$ ) e suas razões de reatividade ( $r_{XY}$ ) calculadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  com uma concentração de  $[\text{A}] = 0,176 \text{ M}$  na fase líquida. Sintetizados com catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ .

Vazão [E]	$n_{EP}$	$n_{PE}$	$r_{EP}$	$r_{PE}$	$r_{EP}$ $r_{PE}$	$n_{EA}$	$n_{AE}$	$r_{EA}$	$r_{AE}$	$r_{EA}$ $r_{AE}$	$n_{PA}$	$n_{AP}$	$r_{PA}$	$r_{AP}$	$r_{PA}$ $r_{AP}$
100	-	-	-	-	-	58,2	1,0	158,6	0	0	-	-	-	-	-
95	305,5	1	120,0	0	0	83,7	1,0	241,2	0	0	-	-	-	-	-
90	88,6	1	72,8	0	0	53,8	1,0	162,5	0	0	-	-	-	-	-
80	29,0	1	52,5	0	0	49,7	1,0	168,8	0	0	-	-	-	-	-

Para os terpolímeros obtidos é observado que ocorre formação de blocos de etileno entre unidades de propileno ( $n_{EP} = 29 - 305$  e  $n_{PE} = 1$ ). Em todos os casos, o 1-penteno é incorporado como unidades isoladas entre blocos de etileno ( $n_{EA} = 49 - 165$  e  $n_{AE} = 1$ ).

A homopolimerização de etileno é sempre favorecida sobre a copolimerização com 1-penteno ( $r_{EA} = 159 - 471$  e  $r_{AE} = 0$ ), a incorporação de 1-penteno ocorre como unidades isoladas entre os blocos de etileno.

Se comparado às amostras sintetizadas com catalisador indenil, os blocos de etileno formados nos polímeros com catalisador Cp são bem maiores que os obtidos com catalisador indenil, tendo em vista a maior incorporação de comonômero do catalisador indenil, esta maior incorporação faz com que a entrada de um comonômero, favoreça as reações de terminação de cadeia, reduzindo assim o número de seqüência de etileno. Tanto o propileno como o 1-penteno aparecem de forma isolada entre unidades de etileno.



### 5.3. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS

A seguir será apresentado o comportamento térmico e viscosimétrico das amostras sintetizadas com o catalisador homogêneo *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e com o catalisador suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>. As propriedades térmicas foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e por Análise Dinâmico-Termo Mecânico (DMTA), sendo obtida a temperatura de fusão, temperatura de cristalização, cristalinidade e uma análise das propriedades dinâmico mecânicas do material, conforme descrito no item 4.5.6.

O estudo da viscosidade permite o conhecimento da massa molar dos polímeros obtidos. Os resultados das massas molares obtidos por GPC são determinados através de uma curva de calibração universal obtida com padrões monodispersos de poliestireno, entretanto, através da análise do perfil da curva, é possível explicar determinados comportamentos das diferentes amostras.

### 5.3.1 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

Os resultados das propriedades térmicas obtidos para os copolímeros e terpolímeros sintetizados com sistema homogêneo metalocênico *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO são mostrados na Tabela XX. Todas as análises foram executadas em duplicata de modo a garantir maior confiabilidade nos resultados gerados.

**Tabela XX:** Análise térmica dos copolímeros EP, EA, PA e Terpolímeros etileno-propileno e 1-penteno (EPA), sintetizados com catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO.

Razão E/P	Copo EP			EPA 0,088 M			EPA 0,176 M		
	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
100/0	132,5 <sup>b</sup>	112 <sup>b</sup>	56 <sup>b</sup>	102,3 <sup>d</sup>	90 <sup>d</sup>	28 <sup>d</sup>	93,1 <sup>d</sup>	72,2 <sup>d</sup>	23 <sup>d</sup>
95/5	101,0	89,6	34	97,5	87,4	23	103,8	81,6	3
90/10	108,9	92,4	38	82	69,3	16	67	50,5	3
80/20	65,3	48,5	12	64,8	44,1	3	a	a	a
60/40	a	a	a	a	a	a	a	a	a
50/50	a	a	a	a	a	a	a	a	a
40/60	a	a	a	a	a	a	a	a	a
20/80	a	a	a	a	a	a	a	a	a
10/90	95,7	61,3	14	a	a	a	a	a	a
5/95	96,7	61,1	7	93	76,7	31	a	a	a
0/100	136,8 <sup>c</sup>	105,5 <sup>c</sup>	37 <sup>c</sup>	104,1 <sup>e</sup>	68,1 <sup>e</sup>	21 <sup>e</sup>	80,5 <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	2 <sup>e</sup>

*a* = amorfo

*b* = Homopolímero etileno

*c* = Homopolímero propileno

*d* = copolímero etileno-1-penteno

*e* = Copolímero propileno-1-penteno

O aumento da incorporação de propeno acarreta uma diminuição nas seqüências de unidades cristalizáveis da cadeia de etileno, tríades EEE, provocando decréscimo na temperatura de fusão (E/P 100/0 – 80/20), como é possível observar na Tabela XX. Quando a razão de etileno e propileno na alimentação varia de (60/40 a 20/80) o polímero é amorfo. Neste caso observa-se uma distribuição aleatória dos dois monômeros na cadeia, o que gera os segmentos incapazes de cristalizar.

Com o aumento da quantidade de propeno e a diminuição do teor de eteno na alimentação (10/90 – 0/100), tem-se a formação de tríades PPP. Quando a formação destas tríades corresponde a aproximadamente 50% das tríades formadas, as

cadeias de propeno geram blocos isotáticos capazes de cristalizarem, aumentando, assim, a temperatura de fusão e a cristalinidade.

Nos terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno a temperatura de fusão foi inferior aos copolímeros, resultado esperado, uma vez que a adição de comonômero gera um aumento das ramificações e, portanto, uma diminuição dos segmentos cristalizáveis. No terpolímero com concentração de E/P= 95/5 com 0,176 M de 1-penteno o ponto de fusão foi superior ao do terpolímero com concentração de E/P= 95/5 com 0,088 M de 1-penteno; era esperado um comportamento contrário, uma vez que adicionando mais 1-penteno, menor seria a organização das cadeias reduzindo assim a temperatura de fusão. Essa variação na temperatura de fusão pode estar associada à diferente distribuição da incorporação de comonômero na cadeia. Estas amostras foram submetidas ao fracionamento por composição química no p-TREF e serão melhores discutidas no item 5.3.4.

Nos copolímeros sintetizados com catalisador suportado  $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$  observou-se um maior ponto de fusão para as mesmas condições de polimerização que com o catalisador indenil, como pode ser observado na Tabela XXI, isso se explica pela menor incorporação de comonômero no polímero formado. Quanto maior a formação de seqüências de etileno na cadeia, maior a cristalinidade do material. A presença de comonômero na cadeia causa imperfeições na estrutura cristalina do material, reduzindo assim o ponto de fusão e conseqüentemente a cristalinidade.

**Tabela XXI:** Análise térmica dos copolímeros EP, EA, PA e Terpolímeros etileno-propileno e 1-penteno, sintetizados com catalisador suportado  $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$ .

Amostra E/P	Copo EP			EPA 0,088 M			EPA 0,176 M		
	Tm °C	Tc °C	Xc %	Tm °C	Tc °C	Xc %	Tm °C	Tc °C	Xc %
100/0	118 <sup>a</sup>	102,5 <sup>a</sup>	24 <sup>a</sup>	116,6 <sup>b</sup>	104,2 <sup>b</sup>	25 <sup>b</sup>	114,1 <sup>b</sup>	100,0 <sup>b</sup>	27 <sup>b</sup>
95/5	128,9	105,5	25	118,1	102,5	28	112,2	98,7	24
90/10	122,4	105,4	41	115,5	99,4	19	109,3	93,9	24
80/20	114,4	99,6	26	112,0	101,4	23	100,7	86,7	18
60/40	80,5	80,5	16	n	n	n	86,4	72,2	13

*n=não sintetizado a= Homopolímero etileno b=copolímero etileno-1-penteno*

### 5.3.2 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR

Observa-se um decréscimo do peso molecular à medida que a concentração de propileno aumenta, como pode ser visto na tabela XXII - XXIII em todas as reações realizadas.

**Tabela XXII:** Avaliação da distribuição de peso molecular Homopolímero e copolímeros de etileno-propileno sintetizados com catalisador *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO

Amostra E/P	[E]	[P]	Mn	Mw	Mw/Mn	n
	(%)	(%)	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	(dl/g)
100/0	100	0	46.000	152.000	3,3	2,49
95/5	93,7	6,3	51.000	133.000	2,6	2,35
90/10	95,4	4,6	32.000	62.000	1,9	2,05
80/20	84,7	15,3	32.000	89.000	2,8	-
60/40	<i>n</i>	<i>n</i>	-	-	-	-
50/50	55,2	44,8	39.000	70.000	2,1	-
40/60	<i>n</i>	<i>n</i>	-	-	-	-
20/80	19,2	80,8	22.000	48.000	2,2	-
10/90	11,3	88,71	34.000	64.000	1,9	0,51
5/95	9,3	90,7	39.000	72.000	1,8	0,58
0/100	0	100	30.000	50.000	1,7	0,54

- não analisado *n* = não sintetizado

Os copolímeros de etileno-1-penteno, bem como os terpolímeros apresentam polidispersão de 1,7 – 3,6 e uma curva unimodal, (característica dos catalisadores metalocênicos). Observando a Tabela XXII pode-se perceber que ocorre uma redução da massa molecular com aumento da adição de propeno de 5 à 80%, como também pode ser visto pelos valores de viscosidade intrínseca [*n*] obtidos. Nas amostras de copolímeros, com concentração de 90 e 95% de propeno, o peso molecular aumenta, isto pode estar associado à maior atividade catalítica obtida com estas concentrações conforme mostrado no item 5.1. Este aumento no peso molecular demonstra que as reações de propagação da cadeia são favorecidas em relação às de terminação, o que conseqüentemente gera um aumento no peso molecular. Os valores de [*n*] obtidos para os copolímeros de propileno-etileno com maior teor de propileno incorporado foram inferiores aos copolímeros de etileno-propileno. Este mesmo comportamento é observado nas amostras de terpolímeros

(tabela XXIII e XXIV), com exceção da amostra 5/95 com 0,088 M de 1-penteno que o Mw foi de 163.000 e o valor de  $[\eta]$  foi de 0,98.

**Tabela XXIII:** Avaliação da distribuição de peso molecular dos copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador  $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  com 0,088 M de 1-penteno

Amostra	[E] (%)	[P] (%)	[A] (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn (g/mol)	n (dl/g)
EA	96,9	0	3,1	37.000	130.000	3,5	1,76
95/5	94,0	1,9	4,1	47.000	128.000	2,7	1,29
90/10	90,6	4,3	5,1	34.000	114.000	3,4	1,52
80/20	85,4	10,0	4,6	32.000	75.000	2,3	-
60/40	68,9	26,4	4,7	36.000	80.000	2,2	-
50/50	61,0	35,4	3,6	22.000	48.000	2,2	-
40/60	51,8	45,1	3,1	21.000	40.000	1,9	-
20/80	41,6	55,9	2,5	21.000	65.000	3,1	-
10/90	14,7	83,4	1,9	26.000	54.000	2,1	0,53
5/95	9,5	88,5	2,0	45.000	163.000	3,6	0,98
PA	0	95,0	5,0	29.000	51.000	1,8	0,42

Para as amostras de terpolímeros, o peso molecular foi inferior aos copolímeros, valor esperado, pois a maior quantidade de comonômero no meio aumenta o número de reações de terminação de cadeia reduzindo o peso molecular, como pode ser visto pelos resultados de viscosidade intrínseca obtidos.

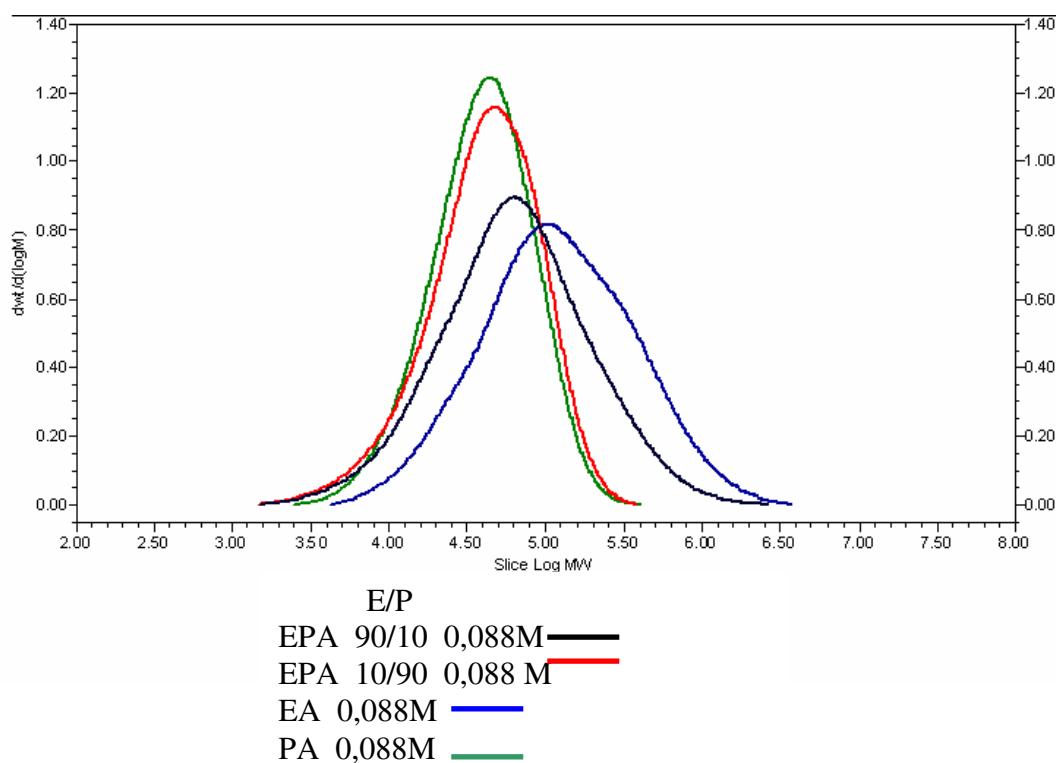
**Tabela XXIV:** Avaliação da distribuição de peso molecular dos copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador  $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  com 0,176 M de 1-penteno

Amostra	[E] (%)	[P] (%)	[A] (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn (g/mol)	n (dl/g)
EA	93,5	0,0	6,5	33.000	115.000	2,8	1,68
95/5	88,7	3,4	7,9	24.000	72.000	3,0	1,13
90/10	83,4	7,8	8,8	32.000	68.000	2,1	0,87
80/20	78,3	12,4	9,3	33.000	63.000	1,9	-
60/40	66,9	21,5	11,7	27.000	50.000	1,8	-
50/50	53,1	38,6	8,3	22.000	48.000	2,2	-
40/60	51,6	43,6	4,8	21.000	61.000	1,9	-
20/80	33,3	61,6	5,1	18.000	33.000	1,8	-
10/90	21,7	71,1	7,2	19.000	37.000	2,0	0,51
5/95	12,5	79,6	7,8	23.000	44.000	1,9	0,56
PA	0,0	86,9	13,1	30.000	44.000	1,5	0,35

Já os copolímeros etileno-1-penteno têm uma redução da massa molar com adição de uma maior quantidade de 1-penteno. As curvas de distribuição de peso molecular apresentam um deslocamento para região de menores pesos, à medida que a concentração de propeno no meio reacional aumenta (Figura 25). As amostras com percentual de propeno maior possuem menor peso molecular, isto pode ser observado para as duas concentrações de 1-penteno empregadas. Na amostra de terpolímero 10/90 com 0,176 M de 1-penteno o seu peso molecular é menor que o respectivo copolímero.

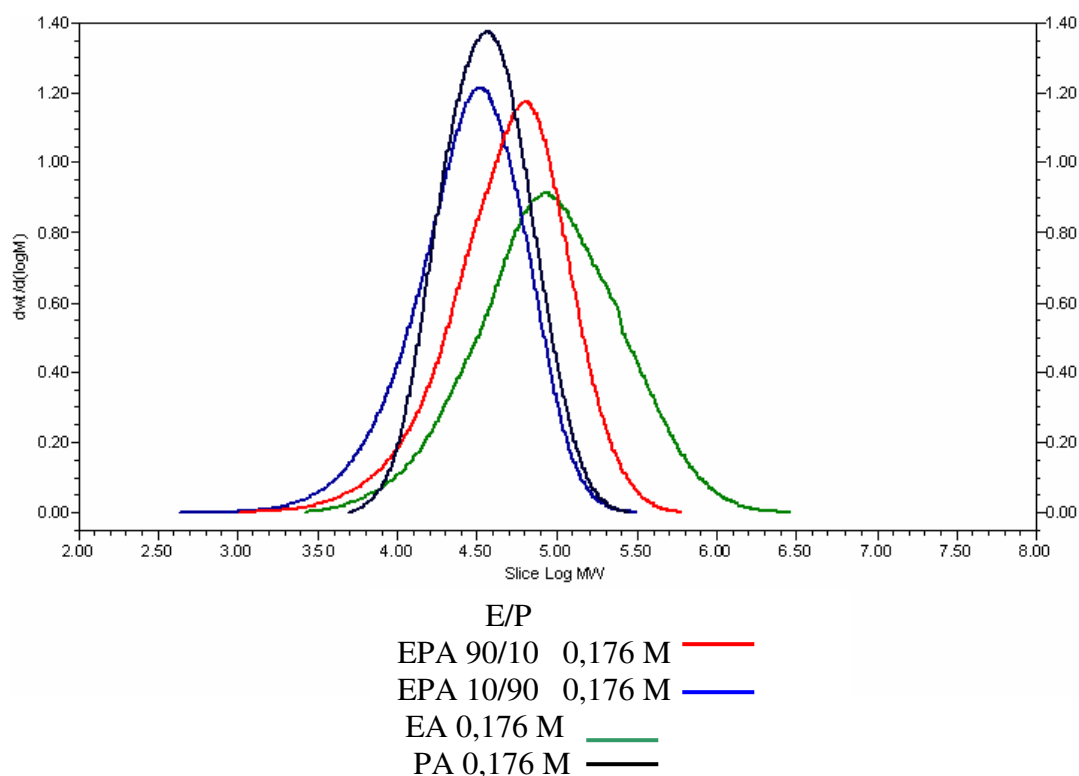
Observando a curva de distribuição de peso molecular (DPM) obtidos por GPC é possível perceber que a amostra de copolímero e terpolímero com maior teor de etileno possui um DPM mais larga que as amostras com maior teor de propileno, este fato é observado nas duas concentrações de 1-penteno empregadas. Este estreitamento de perfil está relacionado às reações de  $\beta$ -eliminação que são mais favoráveis para o propileno e 1-penteno que para o etileno, o que faz com que ocorra uma formação de cadeias mais uniformes, de mesmo peso molecular médio.

Comparando o copolímero EA 0,088 M e o terpolímero EPA 90/10 0,088M nota-se que a adição de um terceiro monômero desloca o perfil da curva para região de menor peso, como também a presença de um ombro na amostra de copolímero na região 5,50 e 6,00 (log Mw) desaparece nas amostras de terpolímeros.



**Figura 25:** Curva de distribuição de peso molecular de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,088 M de 1-penteno e com catalisador indenil.

Comparando o copolímero PA 0,088 M com o terpolímero EPA 10/90 0,088 M nota-se que ocorre pequena diferença na curva de DPM, o mesmo comportamento é observado com concentração mais elevada de 1-penteno como pode ser visto na Figura 26.



**Figura 26:** Curva de distribuição de peso molecular de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,176 M de 1-penteno e com catalisador indenil.

No terpolímero EPA 10/90 0,176 M ocorre a presença de uma cauda para região de menor peso, indicando que o material possui uma alta fração de baixo peso, este comportamento pode ser devido ao alto teor de comonômero incorporado eteno 21,7 % e de 1-penteno 7,2%, onde o maior teor de comonomero faz com que as reações de terminação de cadeia prevaleçam reduzindo o valor de peso molecular.

O valor de  $[\eta]$  para a amostra do copolímero PA foi bem inferior aos valores encontrados para os terpolímeros 0,35 dl/g, mesmo tendo valor de  $M_w$  (44.000) igual a amostra EPA 5/95 0,176 M cuja a viscosidade foi de 0,56 dl/g. Isto pode estar associado ao alto teor de 1-penteno incorporado que foi de 13,1%, onde o comonômero favorece as terminações de cadeia, pois esta amostra mesmo apresentando um  $M_w$  igual a amostra EPA 5/95 0,176 M, apresentou uma viscosidade menor.

Os copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador Cp apresentaram um valor de peso molecular superior ao sintetizado com catalisador Indenil. Valor esperado devido a uma menor incorporação de comonômero,



favorecendo as reações de propagação da cadeia, como pode ser observado na Tabela XXV.

Os valores de  $[\eta]$  medidos, nota-se uma redução de PM com aumento da incorporação de comonômeros. As viscosidades medidas foram sempre superiores às viscosidades medidas nos polímeros obtidos com o catalisador indenil.

Na amostra de homopolímero Cp E 100, o peso molecular foi superior a 1.000.000. Com a adição de comonômero (propileno ou 1-penteno) o peso molecular diminuiu significativamente. Observando as amostras Cp EA 0,176 M e Cp 95/5 0,176M, percebe-se que a incorporação de 1-penteno na cadeia exerce um papel mais significativo no peso molecular que o propileno.

**Tabela XXV:** Avaliação da distribuição de peso molecular dos copolímeros e terpolímeros sintetizados com catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

Amostra		[E]	[P]	[A]	Mn	Mw	Mw/Mn	[ $\eta$ ]
		(%)	(%)	%	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	(dl/g)
COPPO	Cp E 100	100	0	0	182.000	1.072.000	5,9	4,32
	Cp 95/5	<i>n</i>	<i>n</i>	0	112.000	348.000	3,1	3,62
	Cp 90/10	<i>n</i>	<i>n</i>	0	98.000	255.000	2,6	2,39
	Cp 80/20	<i>n</i>	<i>n</i>	0	63.000	179.000	2,9	1,42
0,088 M	Cp EA	99,1	0	0,9	76.000	248.000	3,3	1,92
	Cp 95/5	99,2	0	0,8	117.000	359.000	3,1	3,32
	Cp 90/10	97,1	1,1	1,8	79.000	185.000	2,3	1,84
	Cp 80/20	97,0	1,6	1,4	59.000	157.000	2,7	1,54
0,176 M	Cp EA	98,7	0	1,3	68.000	188.000	3,2	1,81
	Cp 95/5	98,6	0,2	1,2	81.000	227.000	2,8	2,24
	Cp 90/10	96,5	1,4	2,1	78.000	241.000	3,0	2,31
	Cp 80/20	95,3	3,2	1,5	46.000	127.000	2,8	1,28

*n* = não analisado

### 5.3.3. FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

A fim de avaliar a estrutura cristalina dos copolímeros e terpolímeros sintetizados às amostras dos copolímeros EA 0,088 e EA 0,176 M, obtidos com os dois sistemas catalíticos (Indenil e Ciclopentadienil) e os terpolímeros EPA 95/5 e EPA 90/10 com 0,088 e 0,176 M também com os dois sistemas catalíticos, foram analisadas por Crystaf. As características químicas e físicas das amostras analisadas podem ser vistas nas Tabelas XXVI e XXVII.

**Tabela XXVI** – Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,088 M de 1-penteno, analisadas por Crystaf.

Sample	% E	% P	% A	n	Mn	Mw	Mw/Mn	Tm	Xc)
IND E/A	96,9	0	3,1	1,76	37.000	130.000	3,5	102,3	28
IND 95/5	94,0	1,9	4,1	1,29	47.000	128.000	2,7	97,5	23
IND 90/10	90,6	4,3	5,1	1,52	34.000	114.000	3,3	82,0	16
CP E/A	99,1	0	0,9	1,92	76.000	248.000	3,3	116,6	25
CP 95/5	99,2	0	0,8	3,32	117.000	359.000	3,1	118,1	28
CP 90/10	97,1	1,1	1,8	1,84	79.000	185.000	2,3	115,5	19

*E, P, A (mol %) Visc. dl/g Mn, Mw (g/mol) Tm (°C) Xc (%)*

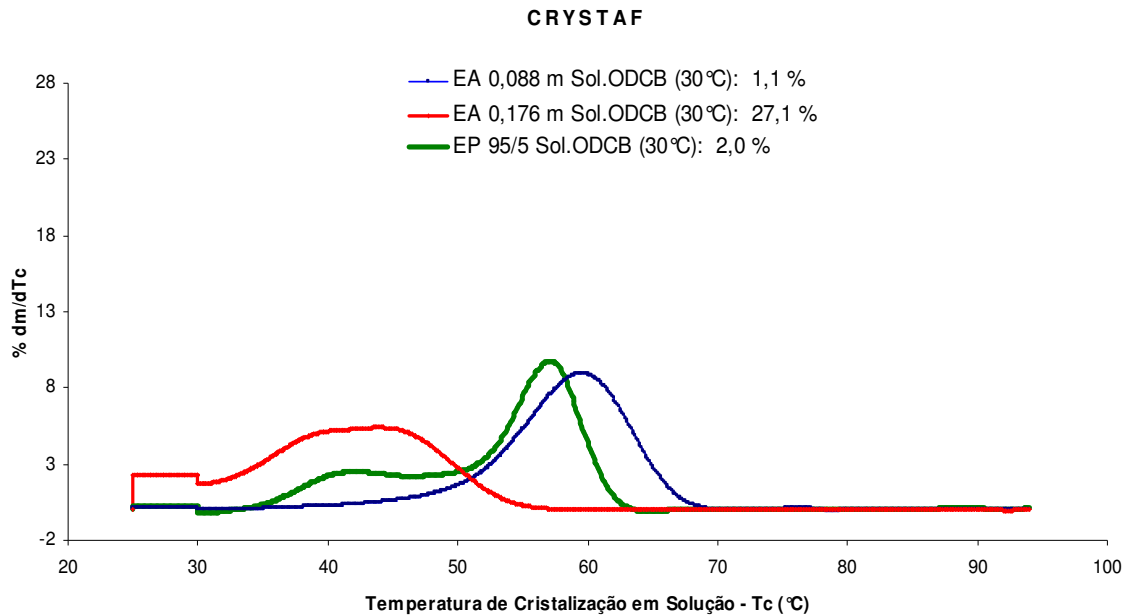
**Tabela XXVII** Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros sintetizados com 0,176 M de 1-penteno, analisadas por Crystaf

Sample	% E	% P	% A	Visc.	Mn	Mw	Mw/Mn	Tm	Xc
IND E/A	93,5	0	6,5	1,68	33.000	115.000	2,8	93,1	23
IND 95/5	88,7	3,4	7,9	1,13	24.000	72.000	3,0	103,8	3
IND 90/10	83,4	7,8	8,8	0,87	32.000	68.000	2,1	67,0	3
CP E/A	98,7	0	1,3	1,81	68.000	188.000	3,2	114,1	27
CP 95/5	98,6	0,2	1,2	2,24	81.000	227.000	2,8	112,2	24
CP 90/10	96,5	1,4	2,1	2,31	78.000	241.000	3,0	109,3	24

*E, P, A (mol %) Visc. dl/g Mn, Mw (g/mol) Tm (°C) Xc (%)*

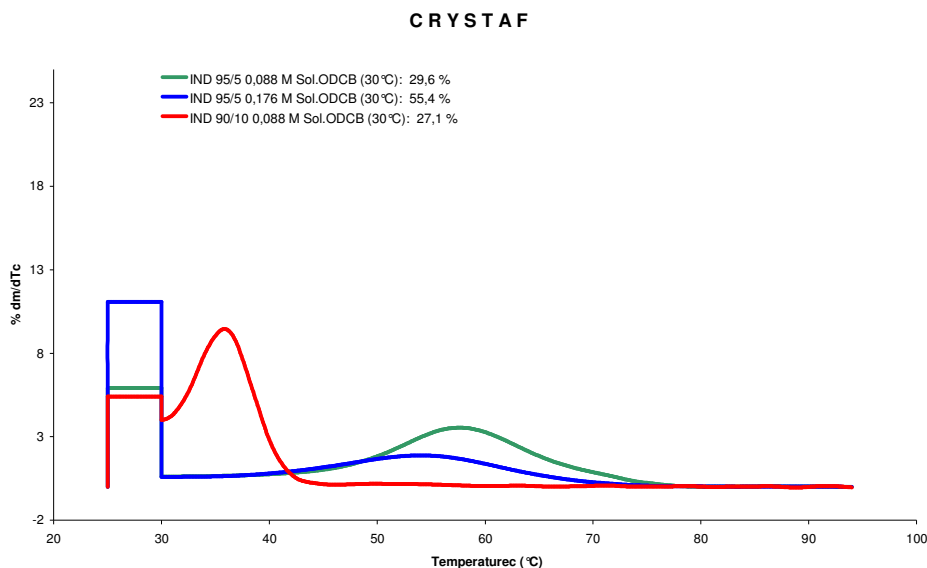
Para o copolímeros de etileno-1-penteno obtidos com o catalisador indenil (Figura 27), a incorporação de um maior teor de 1-penteno na amostra EA 0,176 M com A= 6,5%, quebra a regularidade da cadeia, como pode ser visto pelo menor teor de tríades EEE formadas e por um aumento de tríades EEA+AEE e tríades EAE (Tabela XI) reduzindo a cristalinidade do material, fazendo com que ocorra um deslocamento da curva Crystaf para baixa temperatura e um aumento do percentual de solúveis em ODCB, de 1,1 % para 27,1 %. Para o copolímero de etileno-propileno EP 95/5 o perfil obtido foi típico de um PELDB, com uma fração mais

cristalina á 55°C e uma fração mais modificada em 40°C, demonstrando que o propeno incorporou de forma mais aleatória, ao longo da cadeia. A área do retângulo entre 25 – 30°C corresponde ao teor de material solúvel nesta faixa de temperatura.



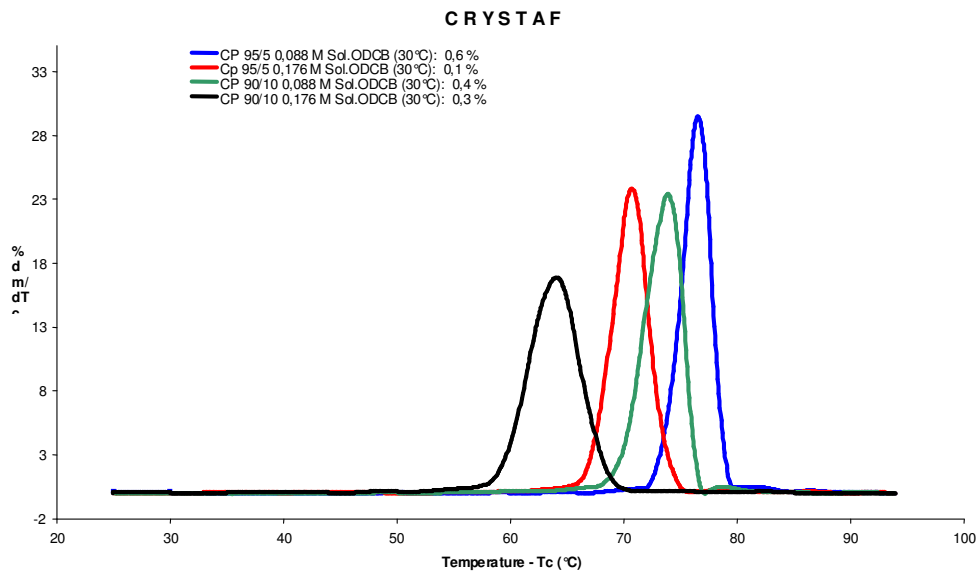
**Figura 27:** Perfil CRYSTAF de copolímeros etileno-1-penteno e copolímero etilino-propileno 95/5, sintetizados com catalisador Indenil

Para os terpolímeros, o perfil obtido foi mais largo que o perfil dos copolímeros, fator esperado pelo maior teor de comonômeros incorporados, e menor cristalinidade do material, como pode ser visto na Figura 28.



**Figura 28:** Perfil CRYSTAF de terpolímeros sintetizados com catalisador Indenil

Na amostra 95/5 com 0,176 M de 1-penteno percebe-se um abaixamento e um alargamento da curva se comparado à amostra com 95/5 e 0,088 M de 1-penteno, devido ao menor número de segmentos cristalizáveis na amostra, que pode ser comprovado pelo aumento da fração solúvel em ODCB que passa de 29,6 para 55,4 %. À medida que aumenta a concentração de propeno, há uma redução da cristalização do material. Na amostra com concentração de eteno/propeno 90/10 com 0,088 M de 1-penteno tem-se um deslocamento do pico para região entre 30 – 40 °C , mostrando ter menos seqüências cristalizáveis que a amostra com 95/5 com 0,176 M de 1-penteno demonstrando que o aumento da taxa de propeno causa mais imperfeições na cadeia, reduzindo assim a temperatura de cristalização da amostra, na amostra 90/10 com 0,176 M de 1-penteno, mesmo tendo apresentado uma  $T_m$  de 67°C, o polímero não apresentou pico de cristalização, sendo a amostra totalmente solúvel em ODCB a 30 °C.

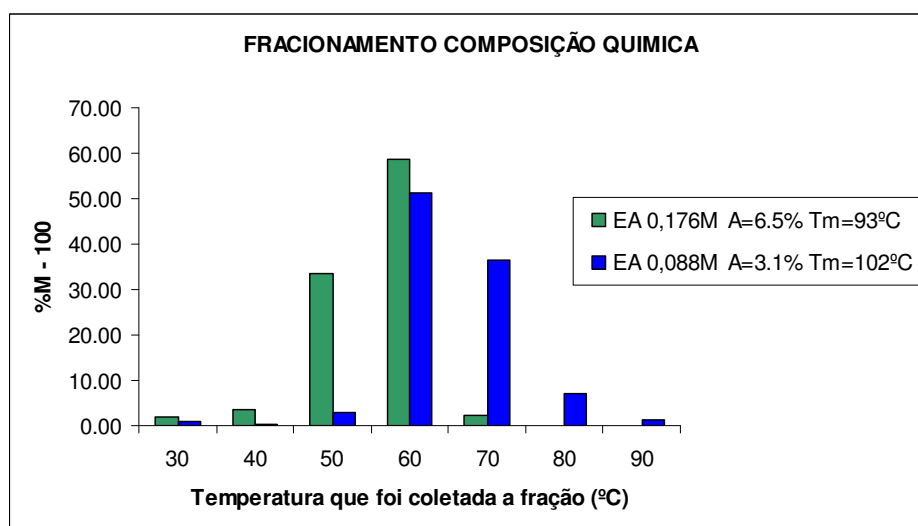


**Figura 29:** Perfil CRYSTAF para terpolímeros sintetizados com catalisador heterogêneo Cp.

Nas amostras sintetizadas com o catalisador Cp (Figura 29) tem-se uma menor incorporação de comonômero, logo uma maior quantidade de seqüências cristalizáveis e menor número de imperfeições na cadeia polimérica, isto pode ser comprovado pelo valor de solúveis em ODCB que ficou entre 0,1 – 0,6%. Na amostra 95/5 com 0,088 M tem-se um pico mais agudo e estreito. Tal comportamento era esperado tendo em vista que a incorporação de 1-penteno foi de 0,7%, sendo a amostra praticamente um homopolímero de etileno. Com aumento da concentração de 1-penteno (0,176M) ocorre um redução do pico com um conseqüente alargamento e um deslocamento para temperatura 70°C, indicando uma maior incorporação de comonômero na cadeia A = 1,2 %. Nas amostra 90/10 com 0,088 M ocorre um deslocamento do pico para temperatura de 75°C, se comparado à amostra 95/5 com 0,088 M, nota-se que a incorporação de propeno é de 3,0 e a de 1-penteno é de 1,7 %. Na amostra 90/10 com 0,176 M há uma redução na altura do pico e um deslocamento para temperatura de 65°C, isso é justificado pela maior incorporação de 1-penteno (2,1%) e propeno (1,4 %). Observando os perfis das amostras sintetizadas com catalisador Cp percebe-se uma maior influência do 1-penteno na cristalização dos terpolímeros que o propeno.

### 5.3.4. FRACIONAMENTO POR COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Cada amostra foi submetida ao fracionamento por composição química extraíndo-se 8 frações entre 30 – 100 °C. Estas temperaturas foram escolhidas em função do perfil obtido no pelo Crystaf. As amostras fracionadas foram EA 0,088 e 0,176 M e as amostras EPA 95/5 com 0,088 e 0,176 M todas sintetizadas com catalisador indenil. A quantidade de material recuperado nem sempre foi de 100% da amostra colocada no reator. Assim as frações mássicas de cada fração (% m) foram normalizadas de modo que a integral dessas frações somasse 1 ou 100% gerando o total normalizado % M. A figura abaixo descreve o teor de cada fração.



**Figura 30:** Distribuição da composição química obtida pelo p-TREF para as amostras EA 0,088 e 0, 176 M de 1-penteno

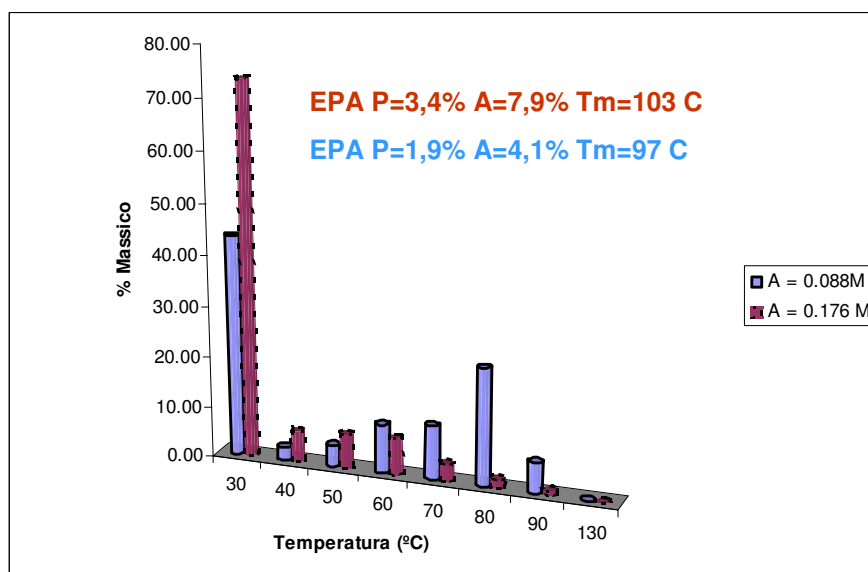
Na amostra com 0,088 M de 1-penteno observou-se um maior percentual de material cristalizável na temperatura de 60 °C, com aumento da concentração de 1-penteno (0,176M) ocorre uma maior incorporação do comonômero na cadeia, tem-se uma redução das seqüências cristalizáveis na temperatura de 60 °C e um aumento de massa obtido na temperatura de 50 °C, que coincide com os resultados obtidos no Crystaf (Figura 25). Algumas destas frações foram caracterizadas por DSC (Tabela XXIII).

**Tabela XXVIII:** Análise térmica das frações obtidas pelo p-TREF nos copolímeros de etileno-1-penteno.

Fração	EA 0,088 M		EA 0,176M	
	Tm (°C)	%Xc	Tm (°C)	%Xc
<b>Amostra original</b>	102,3	28	93,1	23
<b>30 °C</b>	97,8	13	91,5	8
<b>40°C</b>	101,1	21	92,1	19
<b>50°C</b>	102,6	31	92,9	23
<b>60°C</b>	106,6	33	93,8	23
<b>70°C</b>	111,3	35	103,6	28
<b>80°C</b>	118,7	42	112,0	33

Pelos valores obtidos por DSC à medida que aumenta temperatura de coleta das frações ocorre um aumento no valor da Tm e no percentual de cristalização do material, conforme esperado, já que a fração mais modificada elui a uma temperatura mais baixa.

Nas amostras sintetizadas com razão de E/P 95/5 com 0,088 M e 0,176 M de 1-penteno, obteve-se um alto percentual de massa na temperatura de 30° (Figura 33), indicativo de um material mais modificado. A presença de uma maior concentração de 1-penteno incorporado à amostra EPA 95/5 0,176 M, faz com que se tenha um maior percentual de massa em temperaturas mais baixas, mostrando ser um material menos cristalino.



**Figura 31:** Distribuição da composição química obtida pelo p-TREF para as amostras EPA95/5 com 0,088 e 0,176 M de 1-penteno com catalisador Indenil

Já para o terpolímero EPA 95/5 0,088 M, o maior percentual de massa foi obtido entre temperaturas de 60 e 80°C, característico de um material mais cristalino. Estas frações foram analisadas por RMN de  $^{13}\text{C}$  e DSC, onde os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas XXIX e XXX.



**Tabela XXIX:** Análises de  $^{13}\text{C}$  NMR das amostras EPA 95/5 0,088 M das respectivas frações obtidas no p-Tref. Valor em mol %.

Fração	30°C	40°C	60°C	70°C	80°C
[EEE]	73,1	75,4	80,1	84,7	89,8
[EEP+PEE]	6,0	5,6	7,5	6,8	4,7
[PEP]	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
[EEA+AEE]	8,7	9,2	5,9	3,0	1,4
[AEA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EPE]	3,3	4,3	3,6	4,0	3,1
[EPP+PPE]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[APP+PPA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[APA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[PAP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[AAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[AAP+PAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EAE]	5,6	5,5	2,9	1,6	1,1
[EAA+AAE]	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	89,0	90,2	93,5	94,4	95,8
[P]	3,3	4,3	3,6	4,0	3,1
[A]	7,7	5,5	2,9	1,6	1,1

Para as frações obtidas da amostra 95/5 com 0,088 M de 1-penteno, podemos observar que, à medida que a temperatura de eluição aumenta, há um aumento no percentual de tríades EEE. A presença de tríades EEP+PEE apresentou pouca variação, indicando ter pouca influência sobre a cristalinidade do material. A tríade PEP foi detectada somente na temperatura de 30°C, mostrando ser um material amorfo. Para o 1-penteno foi detectado que à medida que a temperatura de eluição aumenta o percentual de incorporação diminui, sendo que nas frações mais cristalinas o percentual de 1-penteno incorporado foi de 1%.

Na amostra EPA 95/5 com 0,176 M o comportamento foi similar ao da amostra anterior, como no caso das tríades EEE, EEP+PEE, PEP, EAE, o

percentual de 1-penteno incorporado também diminui conforme a temperatura de eluição aumenta (Tabela XXX).

Na amostra EPA 95/5 0,176 M, foi detectado um maior percentual da tríade EAE na fração de 30°C, conforme esperado, já que a maior adição de 1-penteno aumenta a possibilidade de formação destas tríades.

**Tabela XXX:** Análises de  $^{13}\text{C}$  NMR das amostras EPA 95/5 0,176 M e das respectivas frações obtidas no p-Tref. Valor em mol %.

Fração	30°C	40°C	60°C	70°C	80°C
[EEE]	73,0	80,5	81,7	81,3	82,9
[EEP+PEE]	5,4	6,9	6,2	7,8	6,2
[PEP]	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
[EEA+AEE]	9,3	6,3	5,0	4,1	2,5
[AEA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EPE]	3,9	3,3	4,0	3,9	3,4
[EPP+PPE]	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,6	1,3	3,8
[APP+PPA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[APA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[PAP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[AAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[AAP+PAA]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EAE]	6,4	3,1	3,1	1,7	1,2
[EAA+AAE]	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	88,8	93,7	92,9	93,1	91,6
[P]	4,2	3,2	4,0	5,2	7,2
[A]	7,0	3,1	3,1	1,7	1,2

Um aspecto importante a destacar é a presença de tríades PPP detectadas nas frações mais cristalinas, como pode ser visto nas frações à 50, 60, 70 e 80°C, o que pode justificar o maior valor de  $T_m$  apresentado por esta amostra (Tabela XXVII). A formação dessas tríades pode se dar pela maior incorporação de propeno na amostra, como pode ser visto na Tabela XXX, onde a adição de uma maior

quantidade de 1-penteno causa um aumento na solubilidade do polímero, aumentando a difusão do sistema e com isso facilitando o acesso do propileno ao sítio ativo do catalisador, tendo assim uma maior incorporação de propeno no polímero formado.

**Tabela XXXI:** Análise térmica das frações obtidas pelo p-TREF nos terpolímeros de EPA 95/5.

Fração	0,088 M		0,176M	
	Tm (°C)	%Xc	Tm (°C)	%Xc
<b>Amostra Original</b>	97,5	23	103,7	3
<b>30° C</b>	90,4	7,2	101,8	5,4
<b>40°C</b>	91,9	11,8	106,9	27,4
<b>50°C</b>	96,6	16,0	106,1	26,8
<b>60°C</b>	102,0	20,8	104,5	25,8
<b>70°C</b>	108,6	36,3	106,9	32,8
<b>80°C</b>	114, 8	46,1	116,7	37,1

A análise térmica das frações coletadas no p-Tref demonstra que à medida que aumenta a temperatura de eluição, aumenta a Tm e, simultaneamente, a cristalinidade do material. Pelos resultados apresentados no DSC, a amostra EPA 95/5 com 0,176 M apresentou maior ponto de fusão, na maior parte das frações. Era esperado um comportamento contrário, já que a maior adição de comonômero deveria reduzir a Tm, pelos resultados obtidos no RMN a principal diferença esta na presença da tríade PPP, que pode estar contribuindo para maior Tm nesta amostra.

### 5.3.5. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

Algumas amostras foram submetidas a ensaios de DMA a fim de avaliar a influência do comonômero em suas propriedades dinâmico-mecânicas. As principais características das amostras analisadas podem ser vistas na Tabela XXXII.

**Tabela XXXII:** Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros ao ensaio de DMA.

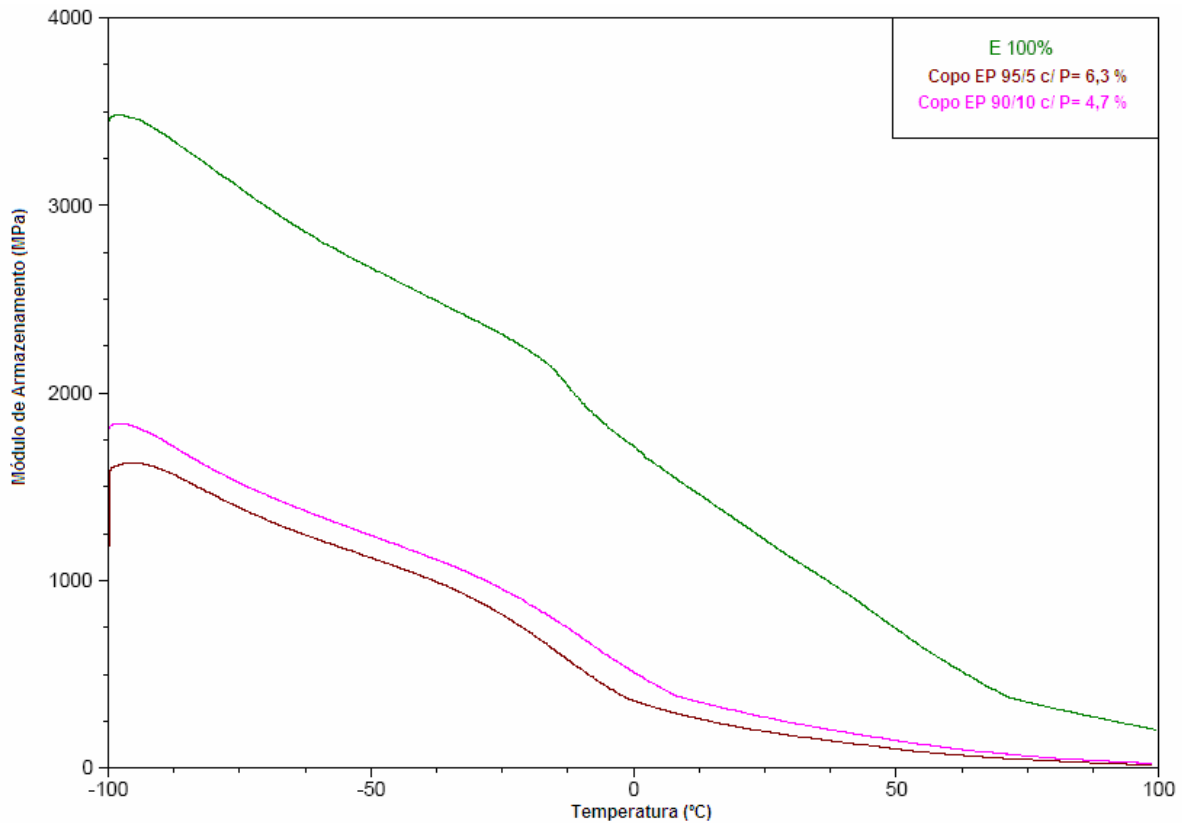
Amostra	% E	% P	% A	Mn g/mol	Mw g/mol	Tm (°C)	Xc (%)
E 100	100	0	0	46.000	152.000	133	56
EA 0,088M	96,9	0	3,1	37.000	130.000	102	28
95/5	93,7	6,3	0	51.000	133.000	101	34
95/5 0,088 M	94,0	1,9	4,1	47.000	128.000	98	23
95/5 0,176 M	88,7	3,4	7,9	24.000	72.000	104	3
90/10	95,4	4,6	0	32.000	62.000	109	38
90/10 0,088 M	90,6	4,3	5,1	34.000	114.000	82	16
90/10 0,176 M	83,4	7,8	8,8	32.000	68.000	67	3
5/95 0,088 M	9,5	88,5	2,0	45.000	163.000	93	31
10/90 0,088 M	14,7	83,4	1,9	26.000	54.000	a	a

*a = amorfo*

As figuras 32 - 37 apresentam as curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e tan delta em função da temperatura, obtidos para homopolímero de etileno, copolímeros de etileno-propileno, etileno-1-penteno e terpolímeros de etileno-propileno-1-penteno, com diferentes teores de comonômero. Primeiramente avaliou-se o comportamento do módulo de armazenamento em função da temperatura.

Analisando o perfil das curvas de módulo de armazenamento (E') versus temperatura apresentados na Figura 32 pode se perceber que à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado no copolímero, há um decréscimo no módulo de armazenamento, indicando uma diminuição da rigidez destas amostras. À medida que aumenta a temperatura, as variações do módulo de armazenamento

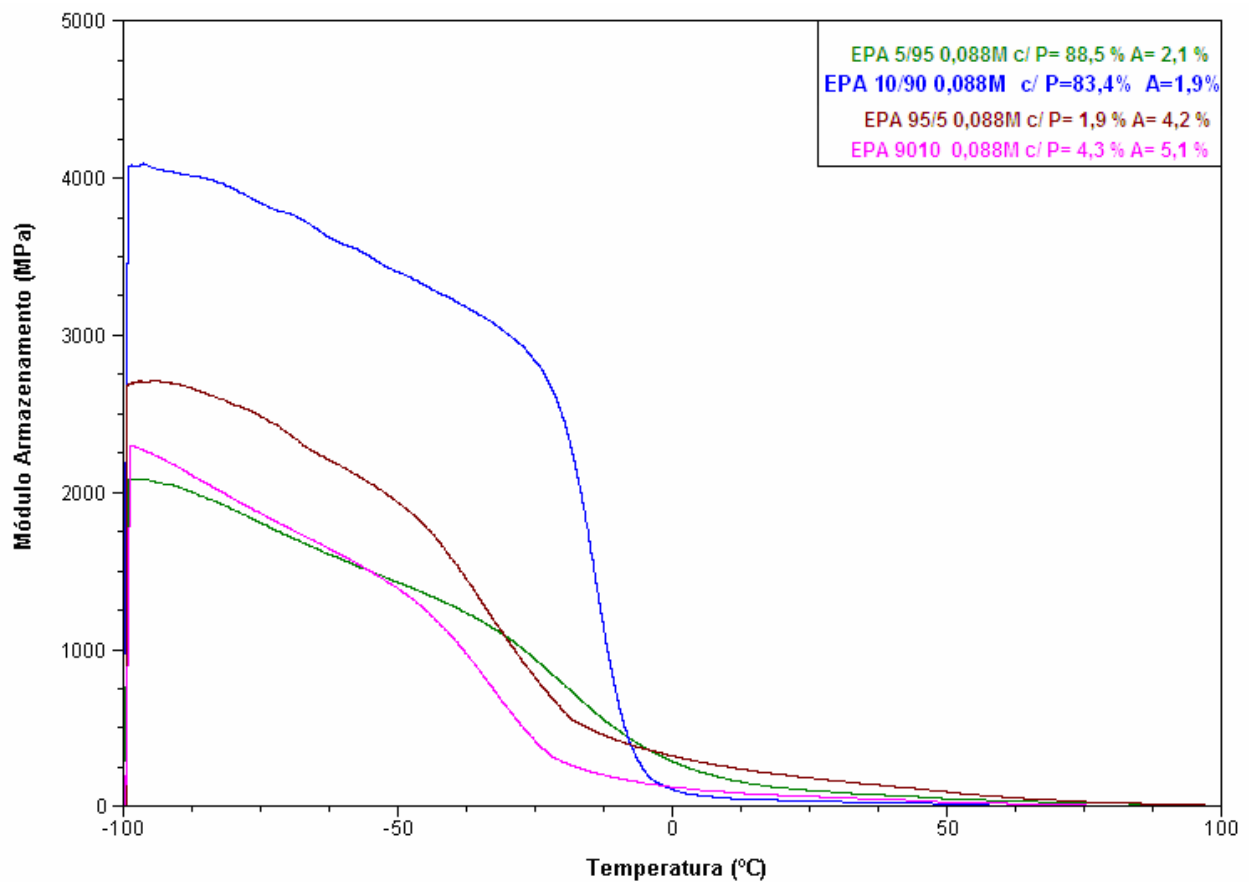
são bastante significativas até uma temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  para os copolímeros e até  $100^{\circ}\text{C}$  para os homopolímeros. O copolímero que apresenta menor teor de comonômero incorporado, ou seja, é mais cristalino, apresenta maior módulo.



**Figura 32:** Curva do módulo de armazenamento versus temperatura de homopolímero e copolímero de etileno

A Figura 33 apresenta a curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura para terpolímeros com diferentes teores de comonômero. A amostra com elevado teor de propeno (EPA 10/90 0,088 M) apresentou módulo superior aos demais terpolímeros, com aumento da temperatura ocorre uma maior perda de rigidez deste material e uma queda mais acentuada no módulo, se comparado aos outros terpolímeros. Comparando com a amostra EPA 5/95 0,088M, também com alto teor de propeno, o módulo da primeira foi bem superior. Como ambas as amostras têm teor de 1-penteno incorporado muito próximos (1,9% para EPA 10/90 0,088 M e 2,1% para EPA 5/95 0,088M), a principal diferença seria o percentual de etileno incorporado no terpolímero, que é de 14,7% e 9,5% respectivamente, e de

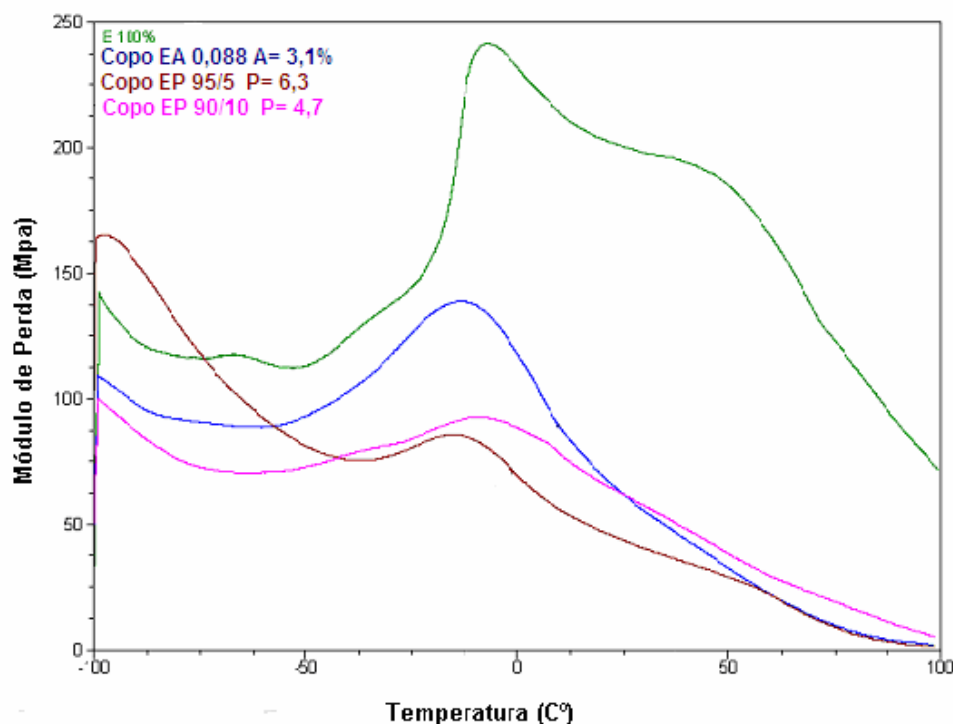
como ele estaria distribuído ao longo da cadeia do terpolímero, como ser visto na Tabela X.



**Figura 33:** Curva do módulo de armazenamento versus temperatura de terpolímeros de EPA

Já para os terpolímeros com maior teor de etileno, os valores de módulo obtidos não tiveram uma variação tão significativa, sendo que os valores de módulo e o perfil ficaram bastante próximos entre eles e em relação a amostra com maior teor de propeno EPA 5/95 0,088M.

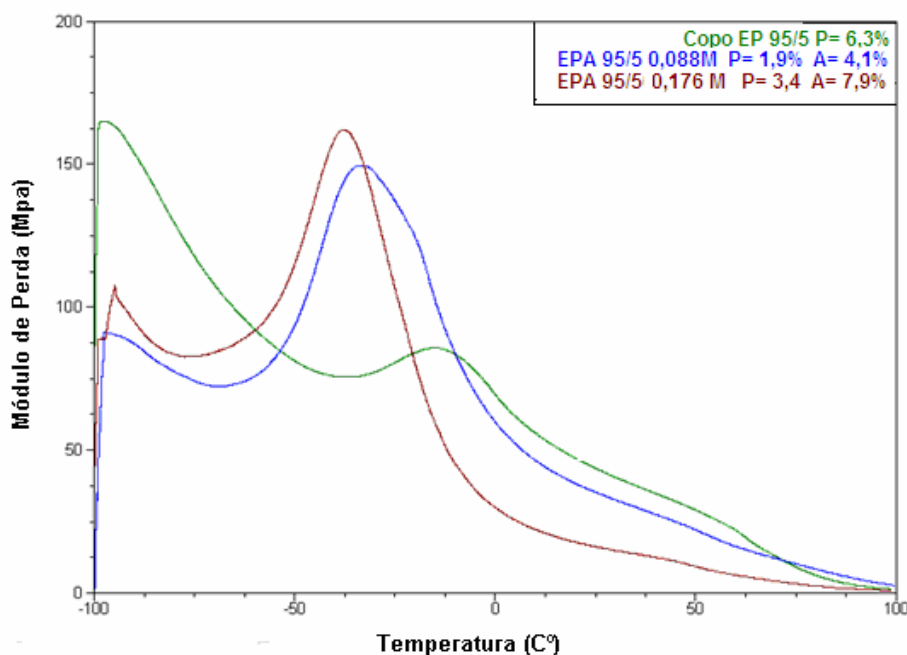
Com relação às curvas de módulo de perda versus temperatura (Figura 34) o homopolímero PE apresenta picos característicos de transição  $\alpha$  e  $\alpha'$  acima de 0°C. Em geral estas transições têm sido atribuídas a movimentos de segmentos de cadeia dentro de cristais de diferentes tamanhos<sup>133</sup>. Com os copolímeros, é visto que à medida que aumenta o teor de comonômero, ocorre um decréscimo na intensidade da transição  $\alpha$  e um deslocamento da mesma para temperatura mais baixa, em alguns casos esta pode estar sobreposta à transição  $\beta$ .



**Figura 34:** Curva de módulo de perda x temperatura para homopolímero PE e dos copolímeros EP e EA

Comparando os copolímeros EP com incorporação de propeno de 4,7% e 6,3 % e o copolímero EA com incorporação de 1-penteno de 3,1%, o copolímero EA apresenta transição larga entre -50°C e 20°C indicando que a transição  $\alpha$  pode estar sobreposta com a transição  $\beta$ , e com o aumento da incorporação de comonômero a um deslocamento da transição  $\beta$  para temperatura mais baixas.

Para os terpolímeros, a transição  $\alpha$  não foi detectada, como pode ser visto na Figura 37, fato esperado, já que movimento da cadeia polimérica é diretamente influenciada pela presença de segmentos amorfos da cadeia. Como nos terpolímeros temos uma maior incorporação de comonômero, ocorre um deslocamento na ocorrência dessas transições para região de mais baixa temperatura e com um estreitamento do perfil de DMA.

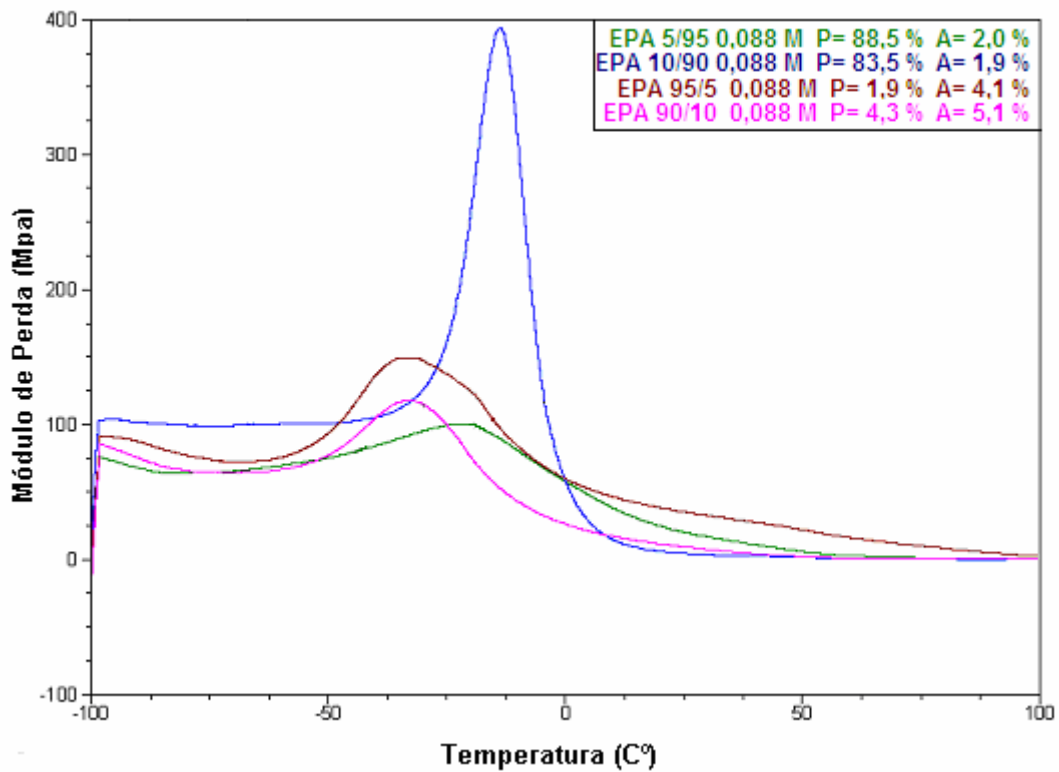


**Figura 35:** Curva de módulo de perda x temperatura para amostra de copolímero EP e dos terpolímeros EPA

Para amostras de terpolímeros com maior teor de comonômero incorporado, estas amostras mais ramificadas, apresentam um estreitamento do pico na região da transição  $\beta$  sendo o mesmo mais intenso entre  $-70^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  como pode ser vista para a amostra de terpolímero EPA 95/5 0,176M, este estreitamento da transição é característico para amostras com alto teor de material amorfo e baixa cristalinidade.

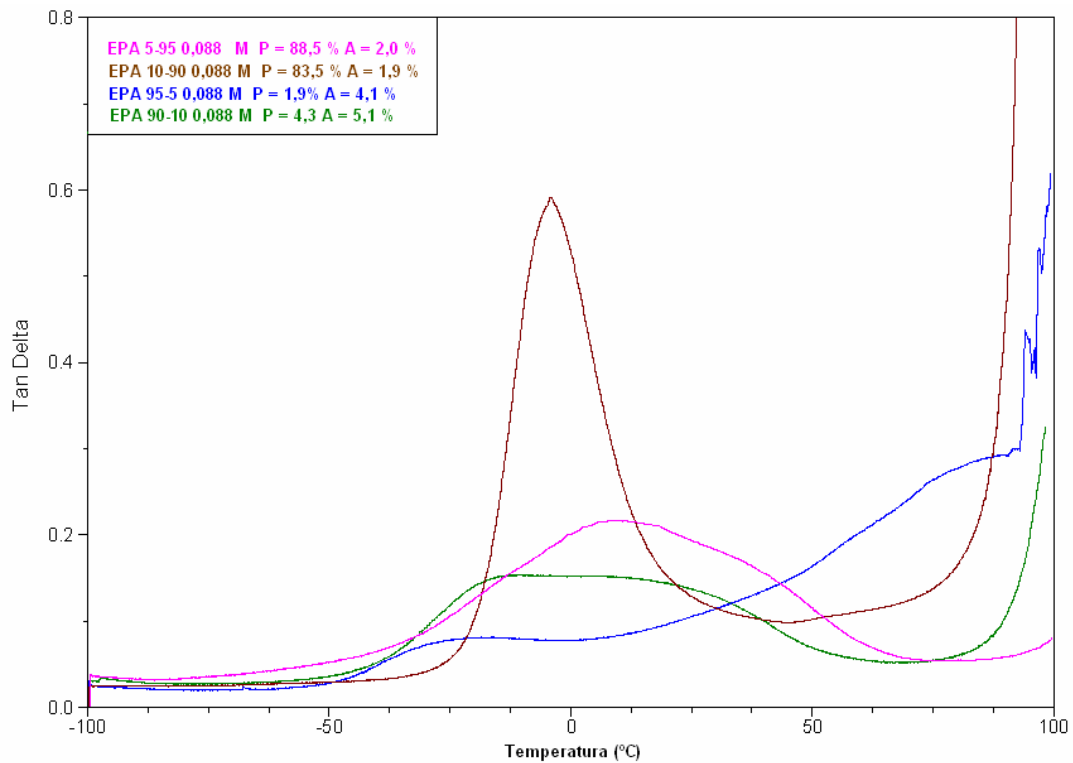
Para os terpolímeros com maior teor de propeno incorporado, a região correspondente à transição  $\beta$  ocorre em uma temperatura um pouco superior, aos terpolímeros obtidos com maior teor de etileno incorporado, como pode ser visto na Figura 36. Mesmo tendo a amostra EPA 10/90 apresentado um estreitamento bem acentuado para transição  $\beta$ , indicando que o material tem baixíssima cristalinidade, como indica o resultado obtido no DSC apresentado na Tabela XXXII.





**Figura 36:** Curva de módulo de perda x temperatura para amostra de terpolímeros EPA com diferentes teores de propileno incorporado.

Para a  $\tan \delta$  versus temperatura para os terpolímeros (Figura 37) de um modo geral também pode-se perceber uma tendência que, com o aumento do teor de comonômero incorporado, ocorre uma redução na intensidade da transição  $\alpha$  e um deslocamento da região da transição  $\beta$  para temperaturas mais baixas. Comparando os terpolímeros EPA 95/5 0,088M e EPA 90/10 0,088M, ocorre uma pequena variação na transição  $\beta$ . E a presença de transição  $\alpha$  mais acentuada para a amostra com menor teor de comonômero incorporado e de maior cristalinidade no caso EPA 95/5 0,088M.



**Figura 37:** Curva de Tan delta x temperatura para amostra de terpolímeros EPA com diferentes teores de propileno incorporado

Já para os terpolímeros com maior teor de propileno incorporado às amostras EPA 5/95 0,088 M e EPA 10/90 0,088M, a amostra EPA 5/95 0,088 M apresentou uma transição larga, muito provável devido à sobreposição da transição  $\alpha$  com a transição  $\beta$ . Já para a amostra com maior teor de comonômero incorporado à amostra EPA 10/90 0,088M, foi observada somente uma transição intensa em aproximadamente 0°C que no caso seria a transição  $\beta$ , já que esta amostra é amorfa.

### 5.3.6. ENSAIOS DE TRAÇÃO

Foram realizados ensaios de tração nos copolímeros e terpolímeros sintetizados a fim de avaliar o comportamento mecânico dos mesmos. Todas as amostras foram preparadas seguindo as mesmas condições de prensagem (temperatura e tempo) e resfriamento. Desta maneira, a influência das condições do ensaio e o método de cristalização das amostras que são fatores importantes na avaliação do comportamento mecânico das amostras podem ser desprezados.

Avaliou-se o comportamento mecânico das amostras sintetizadas com o catalisador indenil. Foram analisados os copolímeros etileno-propileno, etileno-1-penteno 0,088 M, e os terpolímeros com a maior vazão de etileno no meio reacional, as amostras analisadas foram: EPA 95/5 com 0,088 e 0,176 M de 1-penteno e EPA 90/10 com 0,088 M. O copolímero EA 0,176 M não foi possível analisar porque não teve massa suficiente para confecção do corpo de prova. As amostras sintetizadas com catalisador Cp também não foram analisadas devido ao baixo rendimento das reações, não gerando amostra suficiente para análises. A Tabela XXXIII mostra a caracterização molecular e propriedades térmicas das amostras submetidas ao ensaio de tração.

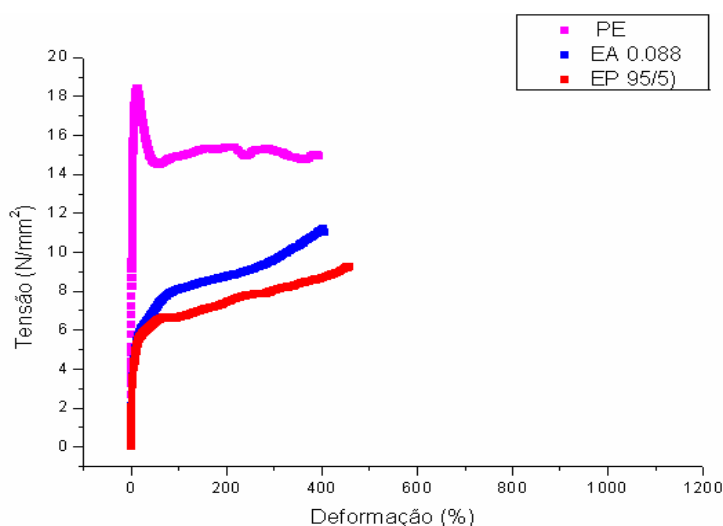
**Tabela XXXIII:** Características químicas e físicas das amostras de copolímeros e terpolímeros submetidas ao ensaio de tração.

<b>Amostra</b>	<b>% E</b>	<b>% P</b>	<b>% A</b>	<b>Visc.</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mw/Mn</b>	<b>Tm</b>	<b>Xc</b>
<b>E 100</b>	100	0	0	2,5	46.000	152.000	3,3	132,5	56
<b>95/5</b>	93,7	6,3	0	2,4	51.000	133.000	2,6	101,0	34
<b>E/A 0,088 m</b>	96,9	0	3,1	1,8	37.000	130.000	3,5	102,2	28
<b>95/5 0,088 m</b>	94,0	1,9	4,1	1,3	47.000	128.000	2,7	97,5	23
<b>90/10 0,088 m</b>	90,6	4,3	5,1	1,5	34.000	114.000	3,4	82,0	16
<b>E/A 0,176 m</b>	93,5	0	6,5	1,7	33.000	115.000	2,8	93,1	23
<b>95/5 0,176 m</b>	88,7	3,4	7,9	1,1	24.000	72.000	3,0	103,8	3

E, P, A (mol %)    visc. dl/g    Mn, Mw (g/mol)    Tm (°C) Xc (%)

Pela análise das curvas de tensão versus deformação (Figura 38 e 39), observou-se que em geral os terpolímeros apresentam maior deformação que os respectivos copolímeros e que com o aumento do teor de termonômero ocorre um decréscimo na tensão de ruptura. Este mesmo comportamento já foi observado em diversos trabalhos para copolímeros de etileno.<sup>55</sup>

Como pode ser visto na Figura 38, a amostra de homopolímero PE possui uma maior tensão no ponto de escoamento, com um ponto de escoamento bem definido, isto é esperado pela maior cristalinidade do material. À medida que aumenta a concentração de comonômero ocorre um decréscimo no módulo elástico. Este mesmo comportamento já foi observado em diversos trabalhos para copolímero de etileno,<sup>9</sup> com aumento da concentração de comonômero na cadeia, ocorre um decréscimo no módulo de tensão, o ponto de escoamento torna-se mais difuso.



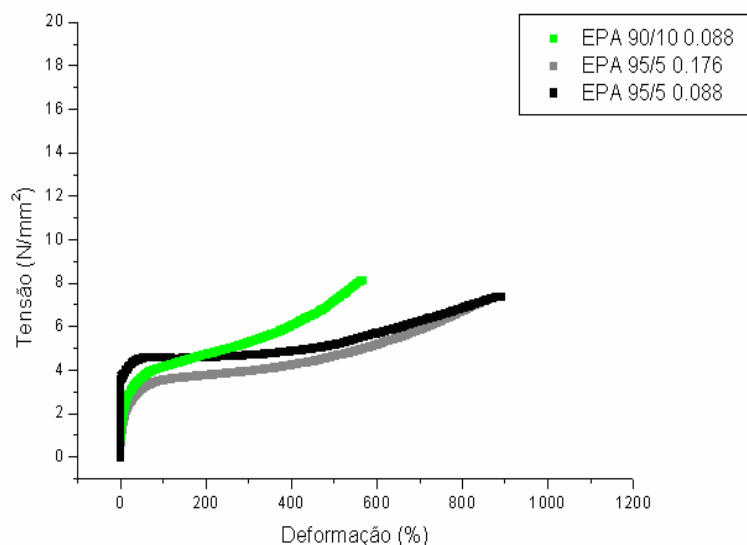
**Figura 38:** Curva tensão x deformação polietileno homopolímero e copolímeros 95/5 e EA 0,088 M

Já o copolímero de etileno-1-penteno (Figura 38), apresenta valor de tensão no ponto de escoamento e na ruptura superiores aos observados para os terpolímeros etileno-propileno-1-penteno (Figura 39), porém apresenta menor alongamento na ruptura, valor esperado pela diferença de cristalinidade do copo EA (28%) se comparado ao terpolímeros, maior cristalinidade, maior tensão no ponto de escoamento e menor alongamento. À medida que aumenta o teor de comonômero

nos terpolímeros, ocorre um decréscimo da tensão no ponto de escoamento e aumento da alongação, em comparação aos copolímeros e homopolímero.

Comparando os copolímeros de etileno-propileno e etileno-1-penteno os valores de tensão no escoamento e alongamento na ruptura são bastante próximos, sendo que a maior diferença pode estar associada à tenacidade das amostras. Onde a amostra de copolímero EP possui maior teor de comonômero incorporado (6,3%) e a o copolímero EA tem 3,1% de comonômero incorporado, este maior percentual de comonômero incorporado reduz a cristalinidade do material e conseqüentemente sua resistência mecânica.

À medida que aumenta o teor de comonômero, ocorre um decréscimo da tensão no ponto de escoamento e este se torna mais difuso e há um aumento no alongamento na ruptura, fator esperado pelo fato de que, com o aumento da concentração de comonômero ocorre um aumento dos segmentos menos cristalinos. Na amostra 95/5 0,088 M e 95/5 com 0,176 M o perfil da curva é semelhante a um elastômero (Figura 39).



**Figura 39:** Curva tensão x deformação terpolímeros 95/5 0,088 M e 0,176 M e 90/10 0,088 M

No terpolímero 95/5 0,176 M, o módulo de tensão é menor que das amostras 95/5 0,088 M e 90/10 0,088 M. Estes terpolímeros têm cristalinidade mais alta (23% e 16%, respectivamente) que o terpolímero 95/5 0,176 M (3%). O terpolímero 90/10 0,088M tem maior tensão na ruptura que os outros terpolímeros. Este fato pode ser associado à maior

incorporação de propileno ao polímero, já que a ramificação, metila do propeno podem ficar inserida no cristal durante o processo de cristalização, o que contribui para um valor de tensão mais alto, mas para um menor alongamento na ruptura. Os terpolímeros 95/5 0,088 M e 95/5 de 0,176M têm comportamento elastomérico semelhante. A única diferença observada é a resistência à tração que diminui com o aumento de comonômero na cadeia.

## 6. CONCLUSÃO

- ✓ O catalisador metallocênico com ponte *rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO foi o que obteve melhor atividade, maior incorporação de termonômero, seguido do catalisador suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>/MAO. Com este catalisador a incorporação de co e termonômero foi bastante baixa, e mostrou-se inativo quando altas concentrações de propileno foram empregadas. O catalisador *i*-Pr(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>/MAO apresentou baixa atividade, e também não polimerizou com alta concentração de propileno no meio reacional e não polimerizou terpolímeros. A atividade para o catalisador indenil foi superior quando pequenas concentrações de etileno ou propeno eram empregadas, pode-se atribuir isso ao “efeito comonômero”.
- ✓ Há um favorecimento da incorporação de 1-penteno quando baixas concentrações de propileno são empregadas. Isto pode estar relacionado com efeitos da basicidade e polaridade da olefina.
- ✓ Pela análise dos números médios de unidades consecutivas de comonômero podemos observar que o 1-penteno aparece como unidade isolada entre blocos de etileno ou propileno. A análise das razões de reatividade demonstra que, em todos os casos, a homopolimerização do etileno e do propileno é sempre favorecida em relação à copolimerização com o 1-penteno.
- ✓ O aumento da incorporação de propeno acarreta uma diminuição das unidades cristalizáveis de etileno, provocando decréscimo na temperatura de fusão. Quando há uma diminuição da razão de etileno e propileno o polímero é amorfo.
- ✓ Quanto ao peso molecular podemos concluir que à medida que aumenta a incorporação de propileno e 1-penteno ocorre um decréscimo no peso molecular, isso com os dois sistemas catalíticos estudados. Com o catalisador suportado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>/MAO se obteve polímeros com maior peso molecular, que os obtidos com o catalisador indenil. Os terpolímeros e copolímeros ricos em etileno apresentaram uma distribuição de peso molecular mais larga que os ricos em propileno, e todos apresentaram uma polidispersão de  $\approx 2$  característico de sistemas metallocenos.

- ✓ A técnica de fracionamento analítico por cristalização (CRYSTAF) mostrou-se perfeitamente capaz de diferenciar a distribuição de composição de cada amostra em plena concordância com os resultados obtidos no P-TREF.
- ✓ No fracionamento dos copolímeros e terpolímeros a separação das frações é governada pela cristalinidade em solução de cada fração, a qual é definida pela incorporação de comonômero e termonômero presente na amostra.
- ✓ O fracionamento por composição química no p-TREF e a completa caracterização destas frações obtidas pela técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  se mostraram uma ferramenta importante para melhor entendimento da micro estrutura do material estudado.
- ✓ O teor de comonômero e termonômero exerce forte influência sobre as propriedades mecânicas e termo-dinâmico-mecânicas dos copolímeros e terpolímeros estudados. No geral, à medida que aumenta o teor de comonômero (diminui a cristalinidade), é observado um aumento na intensidade da transição  $\beta$  e um deslocamento na temperatura em que a mesma ocorre para temperatura mais baixa, tanto nos copolímeros, como nos terpolímeros estudados e uma redução na intensidade e em alguns casos até mesmo o desaparecimento da transição  $\alpha$ .
- ✓ À medida que aumenta o teor de comonômero é observada uma redução na tensão de deformação, que está associada a uma redução na cristalinidade do material, causada pelo aumento no teor de comonômero. Os terpolímeros apresentam menor tensão no ponto de escoamento e um maior alongamento na ruptura que os copolímeros, tendo um comportamento elastomérico.



## 7. SUGESTÃO TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Procurar uma nova rota para a síntese de homopolímeros de 1-penteno para avaliar a propriedades destes materiais.
- ✓ Recuperar e evaporar o resíduo da síntese, para quantificar e caracterizar o possível material amorfo presente na solução e que permanece solúvel mesmo após a precipitação com metanol e acetona.
- ✓ Avaliar as propriedades térmicas dos terpolímeros por DSC modular a fim de se determinar o valor da Tg.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Vogl, J.M.S. – Pure Appl. Chem., A35 (7&8), 1071, 1998.
2. P.M. Morse,. Chem. Eng. News, May 24, 11, 1999.
3. Stevens, J.C. 11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis – Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 101, 1996.
4. Schut, J.H. “The metallocene catalyst ferment continues”, Plastic World, may/1995.
5. Brintzinger, H.H., Fischer, D. Mulhaupt,R., Waymouth, R. M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 1143, 1995.
6. Krentsel, B.A, Krissin, Y.V., Kleiner, V. I., Stotskava, L .L. “Polymer and Copolymer of Higher  $\alpha$ -olefins – Chemistry, Technology, Applications” Hanser/Gardener Publications, N. Y., 1997.
7. Chowdhury, J., Moore, S., Chem. Eng. News, 34, april /1993.
8. Huang, J., rempel, G. L., Prog. Polym. Sci., 20, 459, 1995.
9. F.F.N. Escher, G. B. Galland.; M. Ferreira. J. of Pol. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, 41, 2531, 2003.
10. Quijada, R., Rojas, R., Guevara, J., Narvaez, A., Delfin, D., Galland, G. B., Polimery, 45, nr 5, 339 – 343, 2000
11. Quijada, R., Rojas, R., Guevara, J., Reutuert, J., Saavedra, P., Palza, H., Galland, G. B., Valle, M., Macromol. Symp. 189, 111 – 125, 2002.
12. Lentinen, C., Lofgren, B., Eur. Polym. J., Vol. 33 n<sup>o</sup> 1, pp. 115 -120, 1997.
13. Pólo, E. Galimberti, M. Mascellani, N., Fusco, O., Muller, G.; Sostero, S.; J. Mol. Catl. 160, 229, 2000.
14. Zambelli, A., Grassi, A., A., Makromol. Chem. Rapid Commun. 12, 532, 1991.
15. Kaminsky, W., Miri, M., J. Polym. Chem., 23, 2151, 1985.
16. Luruli, N; Heinz, L.C.; Grumel, V.; Brull, R.; Pasch, H.; Polymer 47, 56-66, 2006.
17. Kissin, Y. V. “Isoespecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts”, Spinger-Verlag, New York, p 3, 1985.
18. Kaminsky, W. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507-508, 1985.
19. Ewen, J.A. Metallocene Methyaluminoxane Catalysts J. Am. Chem. Soc., 106 6355-6362, 1984.

20. Malhotra, V.P., Popular Plastics & Packing, 82-88, 1997.
21. Lee, W. Y., J. Appl Polym.Sci.,70,1707-1705, 1998.
22. Ahlers, A. & Kamisky, W., Makromol. Chem Rapid Commun., 9, 457-461, 1988.
23. Leaversuch, R., Modern Plastics International, 38-40, 1994.
24. Santos, J.H.Z., J. Mol. Catal. A: Chem. 139, 199-207, 1999.
25. Quijada, R. Guevara, J. L., Galland, G. B., Rabagliati, F. M., Majada, J. M. L., Polymer, 46, 1567 – 1574, 2005.
26. Soga, K., Arai, T. & Uozumi, T.; Polymer, 38, 4993-4995, 1997.
27. Santos, J.H.Z., Macromol. Chem. Phys. 200, 751-757, 1999.
28. Soga, K. & Kaminaka, M.; Makromol. Chem. Rapid. Commun 13, 221-224, 1992.
29. Soga, K.; Shiono, T.& Kim, H. J., Makromol. Chem. 194, 3499-3504, 1993.
30. Soga, K. & Kaminaka, M.; Makromol. Chem. Phys.,195, 1369-1379, 1994.
31. Soga, K.; Makromol. Chem. Phys.195, 1503-1515, 1994.
32. Marques, M.F.V. et al - Polímeros: Ciência e Tecnologia, 03/2001.
33. Kaminsky, W & Steiger R, Polyhedron, 7, 2375- 2381, 1988.
34. Kaminsky, W. catalysts Today, 62, p 23, 2000.
35. Marques, M.F.V. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.12, nº 1 , p. 48-59, 2002.
36. Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Rasavi, A. Ferrara, J. D.; J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6257, 1992.
37. Kim, I.; Kim,S. Y.; Lee, M. H.; Do,Y.; Won, M-S.; J. of Polym. Sci.: Part A: Polym Chem., 37, 2763-2777, 1999.
38. Sacchi, M. A.; Zucchi, D.; Tritto I.; Locatelli, P.; Macromol. Chem. Rapid. Commun., 16, 581, 1995.
39. Yano, A.; Akimoto, A.; Book: Metallocene Catalyzed Polymer- Material, Properties and Market; Publishing/ Plastic Design Library – 1998.
40. Zohuri, G.; Jamjah, R.; Ahmadjo, S. ; Iranian Pol. J. / Vol. 14 (2), 111-116, 2002.
41. Gonikberg, M. G., Gavrilova, A. E., Sterligov, O. D., Rozhkova M. I.; Russian Chemical Bulletin, Vol. 11. nº 8, 1369-1373, 1962.
42. Grumel,V., Brull, R., Pasch, H., Rraunbenheimer, H. G., Sanderson, R., Wahner,U.M..

- <http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2001/Contributions/TalksIUPAC/Grumel.pdf> , 14/07/2006.
43. Galimberti, M., Balbotin, G., Camurati, I., Paganetto, G., *Macromol. Rapid Commun.* 15, 633 – 638, 1994.
  44. Soga, K., Uozumi, T., *Makromol. Chem.* 193,823, 1992.
  45. Quijada, R., Dupont, J., Lacerda, M., Sciopioni, R., Galland, G. B., *Macromol. Chem. Phys.* 196, 3991, 1995.
  46. Quijada, R., Galland, G. B., Mauler, R. S., *Macromol. Chem. Phys.* 197, 3091, 1996.
  47. Koivumaki, J., *Polym. Bull, Berlin*, 34, 413, 1995.
  48. Koivumaki, J., *Polym. Bull, Berlin*, 36, 7, 1996.
  49. Quijada, R., Dupont, J., Côrrea, D., Lacerda, M., Sciopioni,., *Macromol. Rapid Commun*, 16, 357, 1995.
  50. Quijada, R., Narvaez, A., Rojas, R., Rabagliati, F., Galland, G. B., Mauler, R. S., Benavente, R., Pérez, E., Perena, J. M., Bello, A., *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1306 – 1310, 1999.
  51. Chien, J. W.; He. D.; *J. Pol. Chem.*, Vol. 29, 1585-1593, 1991.
  52. Chien, J. W.; He. D.; *J. Pol. Chem.*, Vol. 29, 1595-1601, 1991.
  53. Wilfong, D. L., Knight, G. W., *Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 28, 86 1-870, 1990.
  54. Arnold, M., Henschke, O., Knorr, J. *Macromol. Chem. Phys.*, V. 197, p. 563-573, 1996
  55. Simanke, A. G., “Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metalôceno” Tese de Doutorado, PG-CIMAT/UFRGS, 2001
  56. Luruli, N.; Heinz, L.; Grumer, V.; Brull, R.; Pasch, H.; Raubenhheimer, H. G.; *J. Polymer* 47, 56-66, 2006
  57. Naga, N., Mizunuma, K., Sadatoshi, H., Kakugo, M. *Polymer*, v. 41, p. 203-209, 2000.
  58. Potgieter, A. H.; Sanderson, R. D.;  
<http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2002/Contributions/Potgieter.pdf>  
; 15/04/2006.
  59. Juhász, P. and Belina, K.; *Journal, of Reinforced Plastics and Composites*, 20, 2, 2001.

60. Arnold, M. J., Hensche, O., Koller, F., J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem., A33 (3-4), 219, 1996.
61. Sacchi, M. C., Forlini, F, Losio, S., Tritto, I., Wahner, U. M., Tincul, I., Joubert, D. J., Sadiku, E. R.; Macromol. Chem. Phys., Vol. 204, Issue 13 , 1643 – 1652, 2003.
62. Schoene, W.; Plastverarbeiter, 46,343, 1992.
63. Seppälä, J., J. Appl. Polym. Sci. 30, 3545, 1985.
64. Seppälä, J., J. Appl. Polym. Sci. 31, 657, 1986.
65. Seppälä, J., J. Appl. Polym. Sci. 31, 699, 1986.
66. Seppälä, J., Ojala, T. A., Fink, G., Macromol. Chem. Rapid Commun. 4, 85, 1988.
67. Koivumäki, J., Seppälä, J. , Macromolecules, 27, 2008, 1994.
68. Seppälä, J., Koivumäki, J., Liu, X. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.. 31, 3447, 1993.
69. Lehtinen, C., Starck, P. Lofgren, B., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 35, 307, 1997.
70. Villar, M.A., Ferreira, M. L, J. Polym. Sci.: Part A Pol Chem., 39, 1136, 2001.
71. Chien, J. C. W., He, D., J. Polymer Science: Part A: Pol. Chem., 29, 1609-1613, 1991.
72. Escher, F.N., Tese de doutorado, defendida em 18/03/04; *Determinação da microestrutura e relação com as propriedades dos terpolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefinas.*
73. Griskey, G. R. Polymer Process Engineering. New York: Chapman & Hall, 1995.
74. Korschwitz, J. I. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1990.
75. Rodriguez, F. Principles of polymers Systems. New York: Hemisphere Publishing Co, 1992.
76. Fatou, J.G., Cornelia V., Raymond B., Morphology and Crystallization in Polyolefins. and Handbook of Polyolefins: synthesis and properties”, cap.8, New York: Seymour Marcel Dekker, 1993.
77. Polymer Crystallinity., 1996. Disponível em: [www.pslc.ws/italian/crystal.ht](http://www.pslc.ws/italian/crystal.ht) (15 jan 2005).

78. Cowie, J.M.G, Polymers: Chemistry & Physics of modern materials. 2 ed, US: Blackie Academic & Professional, 1991.
79. Callister Jr., W. D., Fundamentals of Materials Science and Engineering John Wiley & Sons, Inc., New York, 524p, 2001.
80. Long, Y.; Shanks, R. A.; Stachurski, Z.H.. Progress Polymer. Science, v. 20, p.651-701, 1995.
81. Di Lorenzo, M .L.; Silvestre, C., Progress Polymer Science, v.24, p.917-950, 1999.
82. Vile, J., Hendra, P. J., Willis, H. A., Polymers, 25, 1173, 1984.
83. Pizzol, M. F. D., "Estudo da estrutura da polietilenos lineares de baixa densidade obtidos com catalisadores Zigler-Natta e Metalocênos' – Dissertação de mestrado – PGQ-UFRGS, 1997.
84. Feldman, D. e Barbalata, A Synthetic Polymers Technology Properties Applications, 1 Ed., London, Chapman & Hall, 1996.
85. Griskey, G. R. Polymer Process Engineering. New York: Chapman & Hall, 1995.
86. Billingham, N.C.; Calverte, P.P. Degradation and Stabilization of Polyolefins. New York : N.S.Allen-Applied Science Publish Essex, 1993.
87. Kissin, Y., Catalyst for preparing alpha-olefin polymers and copolymers Patente da Mobil Oil Corporation Wo95/13872, 1995.
88. Canto, B. C., Pessan, L. A., Liv. Técnicas de Caracterização de Polímeros, ed. Artliber, 341-360, 2004.
89. Peacock, A. J., Mandelken, L. Alamo, R. G., Fatou, J. G., J. Mat. Sci., 33, 2255, 1998.
90. Sperati, C. A., Franta, W. A., Starkweather, Jr., H. W., J.Am.Chem.Soc., 75, 6127, 1953.
91. Bensason, S., Stepanov, E. V., Chum, S., Hilter, A., Baer, E., Macromolecules, 30, 2436, 1997.
92. Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Failla, M. D., Lucas, J. C., Mandelkern, L., Macromolecules, 28, 1407, 1995.
93. Peacock, A. J., Mandelkern, L. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 28, 1917, 1990.
94. Brooks, N. W., Duckett, R. A., Ward, I. M., Polymer, 33(9), 1872, 1992.

95. Benavente, R., Perez, E., Quijada, R., *Journal of Polym. Sci., part B, Polymer Phys.*, Vol. 39, 277 – 285, 2001.
96. Garcia, A.; Spin, J.; Santos, C. A. *Ensaio dos Materiais*. RJ: LTC, 2000.
97. McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., “Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”, Dover Publication, New York, 1991.
98. Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L., Benson, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, 407, 1994).
99. Mandelkern, L., the Crystalline State, em “ *Physical Properties of Polymers*“, 145 – 200, American Chemical Society Professional Reference Book, 2ª edição, 1993.
100. Meier, D., “Molecular Basis of Transitions and Relaxations”, Gordon and Breach Science Publishers, N. Y., 1998.
101. Rault, J., *J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37(2), 335, 1997.
102. Popli, R., Mandelkern, L., *Polym. Bull.*, 9, 260, 1983.
103. Dechter, J. J., Axelson, D. E., Dekmezian, A., Glotin, M., Mandelkern, L. J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20, 641, 1982.
104. Boyd, R. H., *Macromolecules*, 26, 1123, 1985
105. Boyd, R. H., *Macromolecules*, 26, 323, 1985
106. Khanna, Y. P., Turi, E. A., Taylor, T. J., Vckroy, V. V., Abott, R. F., *Macromolecules*, 18, 1302, 1985.
107. Kline, D. E., sauer, J. A. Woodward, A. E., *J. polym. Sci.*, 22, 455, 1956.
108. Canevarolo, S. V., *Liv. Ciências de Polímeros*, ed. Artliber, 115 – 137, 2004
109. Marinho, J. R. D. , *Macromoléculas e Polímeros*. Manole: SP, 2005
110. Gaur, U., Wunderlich, B., *macromolecules*, 13, 445, 1980.
111. Madeer, D., Heinemann, J., Walter, P., Mulhaupt, R., *Macromolecules*, 33, 1254, 2000.
112. Fakirov, S., Krasteva, B., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B39(2), 297, 2000
113. Beatty, C. L., Karasz, F. E., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C17(1), 37, 1979.
114. Kim, I.; Kim, K. T.; Lee, M. H.; Do, Y.; Chung, H. “*Polymer Engineering and Sci.*”, 41, 899. (2001).
115. Villar, M. A., Ferreira, M. L., *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* 39, 1136, 2001.

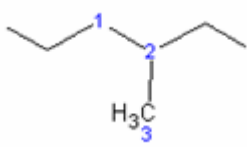

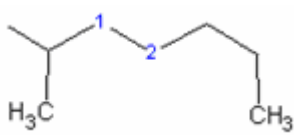

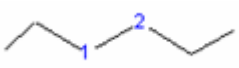
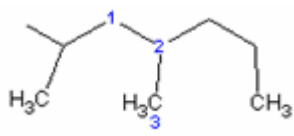
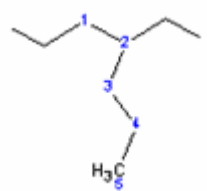
116. Ferreira, M. L.; Galland, G. B.; Damiani, D. E.; Villar, M. A. J. *Polym Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39, 2005, 2001.
117. Traficante, D. D., *Concepts in Magnetic Resonance*, 3, 13, 1991.
118. Traficante, D. D., *Concepts in Magnetic Resonance*, 6, 131, 1994.
119. Usami, Takayama. *Macromolecules*. 17, 1756-1761, 1984.
120. Lindeman, L. P. *Adans, J. Q. Chem.*, 43, 1245, 1973.
121. Klein, S.I. “ Ressonância magnética nuclear em química – conceitos básicos” – UNESP, 1987.
122. Cavagna, F. *Macromolecules*, 14, 215, 1981.
123. Galland, G. B., “Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com  $\alpha$ -olefinas”. Tese de Doutorado, PG-CIMAT/UFRGS, 1996.
124. Soares, J. B. P., Anantawaraskul, S.; *J polym. Sci., part B: polym physic*, Volume 43, Issue 13 , Pages 1557 – 1570, 2005
125. Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E.; *Polymer*, 36, 1639, 1995.
126. Wild, I.; Ryle, T.; *Polym Chem.: Polym Prep.*, 18, 182, 1977.
127. Maldelkern, L.; Alamo, R. G.; *Macromolecules*, 28, 2988, 1995.
128. Seki, M.; Nakano, H., Yamouchi, S., Susuki, J., Matsushita, Y.; *Macromolecules*, 32, 3227, 1999.
129. Hoeve, C. A. J. et. al. The Characterization of linear polyethylene SEM 1475. In: National Bureau of Standards. Special publication 260-42, 39p. 1972.
130. Galland, G.B.; Seferin, M.; Guimarães, R.; Rohrmann, J.A.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, , 189, 233, 2002.
131. Muñoz-Escalona, A.; Méndez, L.; Sancho, J.; Lafuente, P.; Peña, B.; Michels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Núñez, M.F., in: W. Kaminsky (Ed.), *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer, Hidelberg, p 383, 1999.
132. Busico, V.; Cipullo, R.; Segre, A. L. *Macromol Chem Phys.*, 203, 1403, 2002.
133. Alberola, N., Cavaille, J. Y., Perez, J., *polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 285, 569, 1990.


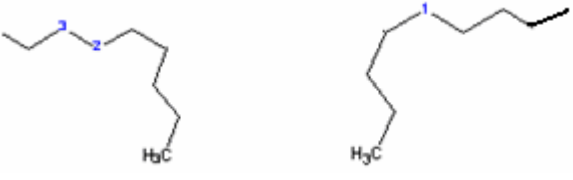
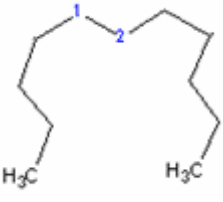
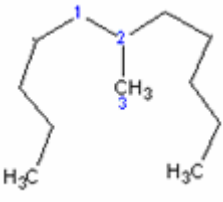

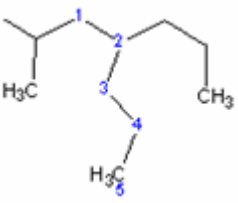


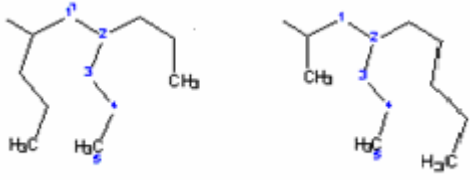
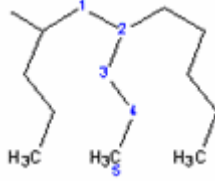
## 9. ANEXOS

### 9.1 Anexo I: Estrutura e Tríades

Estrutura e tríades de copolímeros e terpolímeros etileno-propileno-1-penteno

TRÍADE	ESTRUTURA	CARBONOS
EPE		1- $\alpha$ $\gamma$ B1 2- br B1 3- 1-B1
EPP + PPE		1- $\alpha$ B1 1'- $\alpha$ $\alpha$ B1 2- br B1 3- 1 B1
PEP		1- $\alpha$ $\gamma$ B1 2- $\beta$ $\beta$ B1
EEP + PEE		1- $\alpha$ B1 2- $\beta$ B1 3- $\gamma$ B1
EEE		1- $\delta\delta$ 2- $\delta\delta$
PPP		1- $\alpha$ $\alpha$ B1 2- br B1 3- 1 B1
EAE		1- $\alpha$ B3 2- br B3 3- 3 B3 4- 2 B3 5- 1 B3

EAA + AAE		1- $\alpha$ $\gamma$ B3 1'- $\alpha$ $\alpha$ B3 2- br B3 3- 3 B3 4- 2 B3 5- 1 B3
EEA + AEE		1- $\alpha$ B3 2- $\beta$ B3 3- $\gamma$ B3
AEA		1- $\alpha$ $\gamma$ B3 2- $\beta$ $\beta$ B3
APA		1- $\alpha$ $\alpha$ B1 2- br B1 3- 1 B1
APP + PPA		1- $\alpha$ $\alpha$ B3B1 1'- $\alpha$ $\alpha$ B1 2- br B1 3- 1 B1
PAP		1- $\alpha$ $\alpha$ B1B3 2- br B3 3- 3 B3 4- 2 B3 5- 1 B3

AAP + PAA		<p>1- <math>\alpha \alpha</math> B1B3  1'- <math>\alpha \alpha</math> B3  2- br B3  3- 3 B3  4- 2 B3  5- 1 B3</p>
AAA		<p>1- <math>\alpha \alpha</math> B3  2- br B3  3- 3 B3  4- 2 B3  5- 1 B3</p>

# 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](#)