

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Química

Determinação da microestrutura e relação com as propriedades dos terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas

Tese de Doutorado

Fernanda Fontanari Nunes Escher
(Engenheira Química)

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, 18 de março de 2004

*"A mente que se abre a uma nova idéia
nunca volta ao tamanho original"*

Albert Einstein

*Aos meus pais Nara e Voltaire, mesmo leigo no assunto sempre me incentivaram e apoiaram
nas minhas escolhas e na realização deste trabalho.*

Ao meu marido Carlos e a minha filhota Gabrielle pelas ausências durante este trabalho.

Ao meu irmão Maurício e a minha cunhada Andriapaula pelo incentivo

O presente trabalho foi realizado entre março de 2000 e março de 2004, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Griselda Barrera Galland.

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

Banca examinadora:

Prof. Dr. Valentin E. U. Costa

Instituto de química - UFRGS

Prof^a. Dr^a Maria Madalena de C. Forte

Engenharia de materiais - UFRGS

Prof. Dr. Marcos Lopes Dias

Instituto de macromoléculas - UFRJ

Dr^a Adriane Gomes Simanke

Braskem

Porto Alegre, 18 de março de 2004.

AGRADECIMENTOS

- À Prof^a. Dr^a. Griselda Barrera Galland pela orientação, amizade, apoio, incentivo e confiança dada para a realização deste trabalho. Especialmente pelos ensinamentos na análise de polímeros por RMN desde o tempo de mestrado e do trabalho desenvolvido junto a Ipiranga Petroquímica.
- Ao Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos pelo apoio, amizade e incentivo durante o convívio no laboratório.
- Aos Prof. Dr. Marcos Lopes Dias, Prof. Dr. Valentin E. U. Costa, Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de C. Forte por aceitarem a participar da banca examinadora.
- À amiga e Dr^a. Adriane Gomes Simanke pela amizade, por aceitar participar da banca, pela acolhida ao laboratório K 106, pelo incentivo durante os trabalhos e pelo exemplo de profissional dedicado à árdua tarefa da pesquisa.
- A todos os colegas do laboratório K 106, com os quais convivi mesmo antes de estar oficialmente vinculada ao laboratório: Paula Greco, Daniela Bianchini, Marlise Lemos, Adriana, Angélica, Silvia, Carlos Carone, Fernando Silveira, Gilvan, Luciano, Rafael, Tiago, Márcio Ferreira, Luciana Portal, Marcus, ao pessoal da PUC e a todos que passaram neste período pelo laboratório.
- Aos colegas Adriana Nicolini e Luciano Silva pelo auxílio na realização das análises de TREF e ensaios de tensão deformação.
- Ao Prof. Raul Quijada, René Rojas e seus alunos do Chile pelo auxílio nas análises de GPC e viscosidade.
- Ao Prof. Paulo Brener pelo auxílio nas análises de DSC.
- A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.
- À Capes pela bolsa de estudos.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Partes deste trabalho foram publicados em periódicos internacionais e/ou apresentados em congressos.

TRABALHOS PUBLICADOS:

1. “Carbon-13 nuclear magnetic resonance of ethylene-propylene and 1-decene terpolymer” - Escher, F. F. N.; Galland, G. B.; Ferreira, M.. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2003, 41, 2531.
2. “Carbon-13 nuclear magnetic resonance of ethylene-propylene and 1-hexene terpolymer” - Escher, F. F. N.; Galland, G. B. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry -aceito.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

1. “Estudo da Microestrutura de Terpolímeros de Etileno, Propileno e 1-Deceno por ^{13}C -NMR.” – IX International Macromolecular Colloquium e 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros- Gramado, RS, 11 à 15/11/2001.
2. “Caracterização de terpolímeros de etileno-propeno-1-deceno por ^{13}C -NMR” - 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros - Belo Horizonte, MG, 09 à 13/11/2003.
3. “Síntese de terpolímeros de etileno-propeno- α -olefinas com o sistema catalítico Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO“ - 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros - Belo Horizonte, MG, 09 à 13/11/2003.

RESUMO

Na busca por novos materiais, foram sintetizados uma série de terpolímeros de etileno-propileno – α -olefinas superiores (1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno) usando o sistema catalítico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO. A razão entre E/P foi variada e duas concentrações de termonômeros foram estudadas. Neste trabalho foram apresentados os resultados qualitativos e quantitativos da caracterização desses terpolímeros através da técnica de ressonância magnética de carbono 13 (RMN de ¹³C). Foram apresentados os deslocamentos químicos observados e devidamente identificados, assim como a análise quantitativa da distribuição das tríades, do comprimento médio de unidades consecutivas e das razões de reatividade.

O efeito da adição de uma olefina de cadeia longa ao sistema etileno-propileno foi avaliado através dos resultados obtidos da atividade catalítica, teor de incorporação, nas propriedades térmicas, na massa molar e propriedades mecânicas.

Também foi realizado um estudo da heterogeneidade de algumas amostras através do fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF).

O sistema *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO mostrou-se eficiente na terpolimerização do etileno e a técnica de RMN de ¹³C permitiu a completa caracterização de todos os terpolímeros obtidos.

Esses terpolímeros mostraram-se como um sistema complexo onde foi possível observar que, dependendo do tipo de olefina que irá coordenar no sítio ativo do *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO, haverá mudanças significativas nas atividade e nas propriedades desses materiais.

Verificou-se que as três α -olefinas superiores estudadas foram incorporadas a cadeia polimérica, sendo que na maioria dos casos a α -olefina mais incorporada foi o 1-octadeceno nas duas concentrações de termonômero analisadas. O aumento da incorporação de propeno acarreta uma diminuição no teor de termonômero incorporado.

A incorporação do propeno acarreta uma diminuição das unidades cristalizáveis de etileno, provocando um decréscimo na temperatura de fusão, com o aumento da incorporação de propeno ocorre um aumento das seqüências de propeno cristalizáveis e conseqüentemente a temperatura de fusão. A massa molecular também diminui devido ao aumento das reações de terminação por β -eliminação de hidreto.

Observou-se que os terpolímero apresentaram um módulo menor do que os copolímeros. Esses terpolímeros estudados apresentaram um comportamento elastomérico, podendo ser classificados como Elastômeros Termoplásticos.

ABSTRACT

Searching for new products, a series of ethylene-propylene- α -olefins (1-hexene, 1-decene and 1-octadecene) terpolymers was obtained using the metallocenic system *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO. In this present work the complete ¹³C NMR characterization of these terpolymers was done qualitatively and quantitatively. A detailed study of ¹³C NMR chemical shifts, triad sequence distributions, monomer average sequence lengths and reactivity ratios for these terpolymers is presented.

The effect of the addition of a long chain α -olefin to the ethene-propene system was evaluated studying the catalytic activity, comonomer contents, thermal and mechanical properties.

Temperature rising elution fractionation (TREF) was used to investigate the heterogeneity of some samples.

The *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO systems was efficient in the olefin terpolymerization and the ¹³C NMR technique allowed the complete characterization of the terpolymers obtained.

It was verified that the three α -olefins superiors studied were incorporated the chain and in most of the cases the α -olefin that incorporated the best it was the 1-octadeceno in the two concentrations of termonomer analysed. Incorporation of termonomers in the polymer chain is unfavored for high amounts of propene in the feed.

With the incorporation of the propeno, the crystallisable units of ethylene decrease and thus the melt temperature decreases too. With the increase of the propene incorporation happens an increase of the sequences of crystallizable propeno and consequently the melt temperature. The molecular mass also decreases due to the increase of the termination reactions for β -elimination.

It was observed that the terpolymers presented modulus smaller than the copolymers. Those terpolymer presented an elastomeric material behavior and it could be classified like Thermoplastic Elastomers.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 - Evolução na síntese de copolímeros e terpolímeros de etileno com catalisadores metalocênicos.....	3
2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) aplicada na análise de polímeros.....	15
2.2.1 – Introdução.....	15
2.2.2 - Aspectos gerais da técnica.....	15
2.2.2 - Caracterização de co- e terpolímeros por RMN de ¹³ C.....	20
2.3– Propriedades.....	24
2.3.1 - Propriedades Térmicas.....	24
2.3.2 - Propriedades Mecânicas.....	27
3 – OBJETIVO.....	29
4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1 - Purificação de reagentes e solventes.....	30
4.2 - Reações de Polimerização.....	31
4.3 – Caracterização.....	33
4.3.1 - Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN de ¹³ C).....	33
4.3.1.1 - Cálculos teóricos dos deslocamentos químicos para alcanos.....	34
4.3.1.2 – Nomenclatura.....	35

4.3.1.3 - Roteiro para interpretação dos espectros de RMN de ^{13}C e determinação quantitativa dos teores de incorporação de comonômeros.....	36
4.3.2 - Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	38
4.3.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	38
4.3.4 - Viscosidade Intrínseca.....	38
4.3.5 - Ensaio de tensão/deformação.....	39
4.3.6 - Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF)	40
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 - Síntese dos copolímeros e terpolímeros de etileno.....	42
5.2 - Caracterização dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas por RMN de ^{13}C	42
5.2.1 - Caracterização dos copolímeros de etileno-propileno por RMN de ^{13}C	42
5.2.2 - Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno por RMN de ^{13}C ..	45
5.2.3 - Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno por RMN de ^{13}C .	58
5.2.4 - Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno RMN de ^{13}C .	69
5.2.5 – Conclusões parciais sobre os resultados de incorporação obtidos por RMN de ^{13}C	78
5.3 - Avaliação da atividade catalítica e das propriedades dos copolímeros e terpolímeros de etileno.....	81
5.3.1 - Atividade catalítica.....	81
5.3.2 - Análise das propriedades dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno.....	87
5.4 - Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura.....	100
5.5 - Ensaio de Tensão/Deformação.....	106
6 – CONCLUSÕES.....	113

7 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	114
8 – BIBLIOGRAFIA	115
9 – ANEXOS.....	121
Anexo I: . Gráfico obtidos por Daniel Traficante.....	121
Anexo II: Estrutura das Tríades.....	122
Anexo III: Cálculo da conversão.....	133
Conversão para 1-hexeno.....	133
Conversão para 1-deceno.....	134
Conversão para 1-octadeceno.....	135
Anexo IV: Termogramas das amostras de copolímeros (EH, ED, EO) e dos terpolímero obtidos com razão E/P = 95/5 nas duas concentrações de termonômero.....	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formação do centro ativo do catalisador metallocênico Cp_2ZrCl_2	5
Figura 2: Mecanismo de polimerização proposto para o etileno por Kaminsky.....	6
Figura 3: Sítios ativos no catalisador $Et[Ind]_2ZrCl_2/MAO$	11
Figura 4: Mudança no número de coordenação.....	12
Figura 05: Ilustração esquemática da ordem de deposição das cadeias do copolímero, segundo a cristalinidade.....	25
Figura 6: Representação de uma curva de força versus alongação para polímeros semicristalinos. Figura 7: Aparelho de TREF (a)- vista interna com todos os componentes numerados e (b)- vista externa.....	28
Figura 8: Espectros de RMN de ^{13}C : a) Copolímero etileno-propileno, EP 06; E = 64,7 mol%, P = 35,3 mol %; b) Copolímero propeno-1-deceno, PD 33: P = 95,1 mol%, D = 4,9 mol%; c) Copolímero eteno-1-deceno, ED30: E = 85,6 mol%, D = 14,4 mol % e d) Homopolímero de 1-deceno, D2.....	46
Figura 9: Espectros de RMN de ^{13}C de Terpolímeros de Eteno-propeno-1-deceno: a) EPD13: E = 86,8 mol%, P = 6,3 mol %, D = 6,9; b) EPD18: E = 67,7 mol%, P = 28,9 mol%, D = 3,4 mol%; c) EPD27: E = 12,8 mol%, P = 85,9 mol% D = 1,3 mol % e d) EPD24: E = 4,4 mol%, P = 93,3 mol%, D = 2,3 mol%.....	47
Figura 10: Espectro de RMN de ^{13}C – região 24 – 25 ppm dos seguintes polímeros: a) EPD08: E = 28,9 mol%, P = 70,2 mol %, D = 0,9 mol%; b) EP06: E = 64,7 mol%, P = 35,3 mol%; c) EPD13: E = 86,8 mol%, P = 6,3 mol% D = 6,9 mol %; d) EPD12: E = 73,6 mol%, P = 9,0 mol%, D = 17,4 mol% e e) ED30: E = 85,6 mol%, D = 14,4 mol%	49
Figura 11: Espectro de RMN de ^{13}C - região de 26.8 – 27.6 ppm dos seguintes polímeros: a) EPD22: E = 22.0 mol%, P = 72.9 mol %, D = 5.1; b) EPD13: E = 86.8 mol%, P = 6.3 mol%, D = 6.9 mol %; c) EP07: E = 44.3 mol%, P = 55.7 mol%; d) ED30: E = 85.6 mol%,	

D = 14.4 mol % e e) EPD24: E = 4.4 mol%, P = 93.3 mol%, D = 2.3 mol%.....	50
Figura 12: Espectro de RMN de ^{13}C a) homopolímero de 1-hexeno, b) copolímero etileno - 1-hexeno EH 48 (E= 90,5 mol%, H= 9,5 mol %), c) copolímero propileno -1-hexeno PH 47 (P = 93,5 mol%, H = 6,5 mol %, e d) copolímero etileno-propileno EP 06 (E=64,7 mol%, P = 35,3 mol%).....	59
Figura 13: Espectro de RMN de ^{13}C dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno: a) EPH 39 (E = 87,7 mol%, P = 3,9 mol %, H = 8,4 mol %), b) EPH 40 (E = 82,6 mol%, P = 14,0 mol%, H = 3,4 mol%, c) EPH 52 (E = 53,9 mol%, P = 44,4 mol%, H = 1,6 mol %), e d) EPH 45 (E = 1.8 mol%, P = 93.7 mol%, H = 4.5 mol%).....	60
Figura 14: Espectro de RMN de ^{13}C : a) copolímero etileno -1-octadeceno EO 56 (E = 87,5 mol%, O = 12,5 mol %), b) EPO 58 (E = 88,2 mol%, P = 4,1 mol %, O = 7,7 mol %), c) EPO 62 (E = 65,8 mol%, P = 29,1 mol %, O = 5,1 mol %), d) EPO 70 (E = 8,7 mol%, P = 85,4 mol %, O = 5,9 mol %), e) copolímero propileno -1-octadeceno PO 73 (P = 87,0- mol%, O = 13,0 mol %).....	70
Figura 15: Teor de termonômero incorporado em função da vazão de propeno para terpolímeros sintetizados com 0,088M de termonômero.....	78
Figura 16: Teor de termonômero incorporado em função da vazão de propeno para terpolímeros sintetizados com 0,176 M de termonômero.....	79
Figura 17: Influência da vazão de propeno na alimentação sobre a atividade catalítica para [T] = 0,088 mol/L.....	85
Figura 18: Influência da vazão de propeno na alimentação sobre a atividade catalítica para [T] = 0,176 mol/L.....	85
Figura 19: Sítios coordenados com diferentes olefinas na posição não polimerizável.....	86
Figura 20: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-propileno.....	89

Figura 21: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-hexeno e dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno [H]= 0,088M (a) e 0,176M (b).....	92
Figura 22: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-deceno e dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno [H]= 0,088M (a) e 0,176M (b).....	95
Figura 23: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-octadeceno e dos terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno [H]= 0,088M (a) e 0,176M (b).....	97
Figura 24: Influência da incorporação de propeno na temperatura de fusão para uma concentração de termonômero igual 0,088 mol/L.....	98
Figura 25: Influência da incorporação de propeno na temperatura de fusão para uma concentração de termonômero igual 0,176mol/L.....	98
Figura 26: Influência da incorporação de propeno na massa molar para uma concentração de termonômero igual 0,088mol/L.....	99
Figura 27: Influência da incorporação de propeno na massa molar para uma concentração de termonômero igual 0,176mol/L.....	99
Figura 28: Distribuição de composição química do copolímero etileno-propileno, EP 5.....	101
Figura 29: Distribuição de composição química dos terpolímeros etileno-propileno-1-hexeno, EPH 38 e EPH 39.....	101
Figura 30: Distribuição de composição química do terpolímeros etileno-propileno-1-deceno, EPD 16 e EPD 14.....	102
Figura 31: Distribuição de composição química do terpolímeros etileno-propileno-1-octadeceno.....	103
Figura 32: Variação da temperatura de cristalização das frações em função da temperatura de eluição para os terpolímeros etileno-propileno- 1-deceno (a) e 1-octadeceno (b).....	104
Figura 33: Curva de tensão x deformação de copolímero de etileno-1-hexeno e terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno.....	108

Figura 34: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-hexeno.....	109
Figura 35: Curva de tensão x deformação de copolímero de etileno-1-deceno (a) e terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno (b).....	110
Figura 36: Curva de tensão x deformação de copolímero de etileno-1-octadeceno e terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno.....	111

:

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Concentração de eteno e propeno em solução.....	33
Tabela 2 : Constantes de deslocamento químico determinadas por Lindeman.....	35
Tabela 3: Definição dos termos utilizados para nomenclatura definidos por Usami.....	36
Tabela 4: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para copolímeros de etileno-propileno.....	43
Tabela 5: Equações para análises quantitativas de copolímeros de etileno-propileno.....	44
Tabela 6: Distribuição das tríades (em %) de copolímeros etileno-propileno obtidas por RMN de ^{13}C	44
Tabela 7: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de etileno-propileno e 1-deceno.....	48
Tabela 8: Equações para análises quantitativas de terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno...	51
Tabela 9: Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-deceno na alimentação de 0,088 M.....	52
Tabela 10: Distribuição das tríades de terpolímeros (em %) obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-deceno na alimentação de 0,176 M.....	53
Tabela 11: Percentagem molar de etileno, propileno e 1-deceno na alimentação e no terpolímero.....	53
Tabela 12: Números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C	56
Tabela 13: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de etileno-propileno e 1-hexeno.....	61
Tabela 14: Equações para análise quantitativa de terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno.....	63
Tabela 15: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-hexeno na alimentação de 0,088 M.....	63

Tabela 16: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-hexeno na alimentação de 0,176 M.....	64
Tabela 17: Percentagem molar de etileno, propileno e 1-hexeno na alimentação e no terpolímero.....	65
Tabela 18: Números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C	67
Tabela 19: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de etileno-propileno e 1-octadeceno.....	71
Tabela 20: Equações para análise quantitativa de terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno.....	72
Tabela 21: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-octadeceno na alimentação de 0,088 M.....	72
Tabela 22: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-octadeceno na alimentação de 0,176 M.....	73
Tabela 23: Percentagem molar de etileno, propileno e 1-octadeceno na alimentação e no terpolímero.....	74
Tabela 24: Números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C	76
Tabela 25: Teores de incorporação dos termonômeros nos polímeros sintetizados com 0,088M em função da vazão de propeno na alimentação.....	78
Tabela 26: Teores de incorporação dos termonômeros nos polímeros sintetizados com 0,176M em função da vazão de propeno na alimentação.....	79
Tabela 27: Atividade catalítica para EP, EPH, EPD e EPO em função da vazão de propeno na alimentação para a concentração de termonômero igual 0,088 M.....	81
Tabela 28: Atividade catalítica para EP, EPH, EPD e EPO em função da vazão de propeno na	

alimentação para a concentração de termonômero igual 0,176 M.....	83
Tabela 29: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos homopolímeros e copolímero de etileno-propileno em função da vazão de propeno.....	87
Tabela 30: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- hexeno [H]= 0,088M em função da vazão de propeno.....	89
Tabela 31: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- hexeno [H]= 0,176M em função da vazão de propeno.....	90
Tabela 32: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- deceno [D]= 0,088M em função da vazão de propeno.....	93
Tabela 33: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- deceno [D]= 0,176M em função da vazão de propeno.....	93
Tabela 34: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- octadeceno [O]= 0,088M em função da vazão de propeno.....	96
Tabela 35: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- octadeceno [O]= 0,176M em função da vazão de propeno.....	96
Tabela 36: Teor de monômero incorporado, propriedades térmicas e cristalinidade das amostras submetidas ao fracionamento.....	100
Tabela 37: Caracterização da amostras submetidas ao ensaio de tensão/deformação.....	107

Tabela 38: Comprimento médio de seqüências de monômero (n_{XY}) obtidas por RMN de ^{13}C dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno..... 111

1. INTRODUÇÃO

Desde meados dos anos 50, quando houve a descoberta de que compostos à base de titânio juntamente com compostos alquil aluminicos eram capazes de polimerizar etileno a pressão atmosférica e temperatura ambiente, que a pesquisa na área de poliolefinas tem buscado cada vez mais inovações.

As poliolefinas, tais como o polietileno e o polipropileno, vêm cada vez mais substituindo materiais tradicionais como o papel, vidro e o metal, pois são materiais que podem ser facilmente reciclados. O excesso de oferta desses materiais tem mantido o preço relativamente baixo obrigando os produtores a buscarem mercados alternativos para estes produtos, aumentando desta forma a sua área de aplicação.

Existe um trabalho constante nos centros de pesquisa para desenvolver novos catalisadores, novos processos de polimerização, testar diversos monômeros capazes de polimerizar com o propósito de obter novos materiais poliméricos com propriedades diferenciadas e custo compatível, para serem empregados na fabricação de materiais que nos auxiliam no dia a dia.

Em meados dos anos 80, uma nova família de catalisadores, os metallocênicos, proporcionou um avanço significativo na produção de polímeros com estruturas definidas, uma vez que pequenas modificações na estrutura desses catalisadores permitem obter materiais com propriedades bem definidas.

Considerando a importância atual da pesquisa na área de sistemas metallocênicos, no nosso grupo de pesquisa são desenvolvidos diversos trabalhos de síntese de catalisador metallocênico e não-metallocênicos, trabalhos que estudam diferentes tipos de suportes para esses catalisadores para que os mesmos possam ser aplicados em processos em suspensão ou fase gás e sua aplicação na polimerização com o etileno e copolímeros de etileno.

Esses polímeros, principalmente os copolímeros de etileno, são caracterizados por diversas técnicas entre as quais pode-se destacar a Ressonância Magnética de Carbono ^{13}C .

Em nosso grupo já foram realizados diversos trabalhos de caracterização por RMN de ^{13}C de copolímeros de etileno com 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-octadeceno, assim como alguns trabalhos com o polipropileno.

Com o objetivo de sintetizar novos materiais verificamos que existem na literatura poucos trabalhos de síntese de terpolímeros, onde são empregados três monômeros diferentes.

O terpolímero mais conhecido e com bastantes trabalhos já publicados é o terpolímero de etileno-propileno-dieno conhecido por EPDM.

Desta maneira, surgiu o interesse de sintetizar terpolímeros de etileno-propileno e α -olefinas superiores, como 1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno, buscando principalmente obter a caracterização completa da microestrutura desses materiais por RMN de ^{13}C e assim poder relacionar a estrutura do material com as suas propriedades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EVOLUÇÃO NA SÍNTESE DE COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS DE ETILENO E PROPILENO COM CATALISADORES METALOCÊNICOS

As poliolefinas como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) estão entre os materiais plásticos mais consumidos atualmente, sendo que sua produção tem apresentado um avanço significativo nos últimos anos, revelando-nos a importância da pesquisa nesta área. [1-2]

A produção mundial de etileno alcançou a marca de 100 milhões de toneladas em 2000. No Brasil, neste mesmo ano, foram produzidos 2,8 milhões de toneladas sendo que dessas 1,2 milhões foram produzidos em Camaçari-Bahia, 1,135 milhões de toneladas em Triunfo-Rio Grande do Sul e 0,5 milhões de toneladas em Cubatão-São Paulo. [3] Entre 1991 e 2002, a participação do polipropileno no segmento de resinas plásticas elevou-se de 19% para 26,2% [4] e em 2005 a previsão é que sejam produzidas 27,7 milhões de toneladas de polipropileno. [5]

Os polímeros à base de etileno abrangem uma extensa classe que diferem entre si nas suas estruturas e propriedades. Entre eles podemos citar o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polietileno de ultra alta densidade (PEUAD), além de copolímeros, tais como o etileno-propileno (EP) e terpolímeros, tais como o etileno-propileno-dieno (EPDM). [6]

Os copolímeros de etileno com α -olefinas, tais como : 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, etc. e sua produção obteve um crescimento em torno de 12% entre os anos de 1986-1998. [5]

Os copolímeros tanto de etileno como de propileno caracterizam-se por apresentarem na sua estrutura cadeias ramificadas provenientes da copolimerização com as α -olefinas. O tipo e o teor desses comonômeros, juntamente com o método de polimerização utilizado, afetam a microestrutura da cadeia destes copolímeros. A concentração e o tipo de comonômero utilizado irão influenciar no número e no comprimento das ramificações curtas. Já as condições de polimerização e o tipo de catalisador (Ziegler- Natta ou Metalocênico) irão influenciar na distribuição das ramificações ao longo da cadeia polimérica. [7-11]

Na sua maioria, os polímeros são materiais bastante heterogêneos uma vez que podem apresentar diferenças na distribuição de comprimentos de cadeia, diferença na composição química de uma cadeia para outra e diferença na arquitetura das cadeias, como em estruturas ramificadas ou reticuladas.

A busca por materiais mais homogêneos tem gerado muitos trabalhos com a utilização de novas técnicas de polimerização, tais como o uso dos catalisadores metallocênicos.^[7,8,12,13]

Com esse tipo de catalisador é possível obter polímeros com estruturas bem definidas, com distribuição homogênea de monômero na cadeia e estreita distribuição de massa molar se comparados aos copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta tradicionais.^[7,12,13] Isto se deve ao fato do sistema metallocênico apresentar um único sítio ativo, permitindo assim a formação de polímeros estereoquimicamente regulares e polímeros com composição homogênea. Já os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais, por apresentarem vários sítios ativos com reatividade diferentes, produzem polímeros e copolímeros mais heterogêneos.^[7,8,13]

Os primeiros sistemas catalíticos metallocênicos estudados, Cp_2TiCl_2/AlR_xCl_{3-x} , mostraram baixas atividades para polimerização de etileno e não polimerizavam propileno.^[14]

Com a descoberta do sistema Cp_2ZrCl_2/MAO , por Kamisky e Sinn^[15], foi possível obter elevadas atividades na polimerização do etileno produzindo polímeros com estreita distribuição de massa molar, porém este sistema não era eficiente na polimerização do propileno. O uso do metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador e o uso de pontes entre os ligantes na estrutura dos catalisadores (*ansa-complexos*) foram os dois fatores que impulsionaram o emprego destes sistemas tanto para a polimerização de etileno como propileno. O MAO aumenta a atividade dos sistemas metallocênicos em várias ordens de grandeza, comparando-se com compostos organoalumínio mais convencionais, devido ao fato de prontamente formar a espécie catiônica ativa.

O mecanismo de polimerização via sistemas metallocênicos consiste primeiramente na formação do centro ativo.^[16] O MAO alquila o composto metallocênico que em excesso abstrai o íon CH_3^- formando espécies iônicas conforme Figura 1.

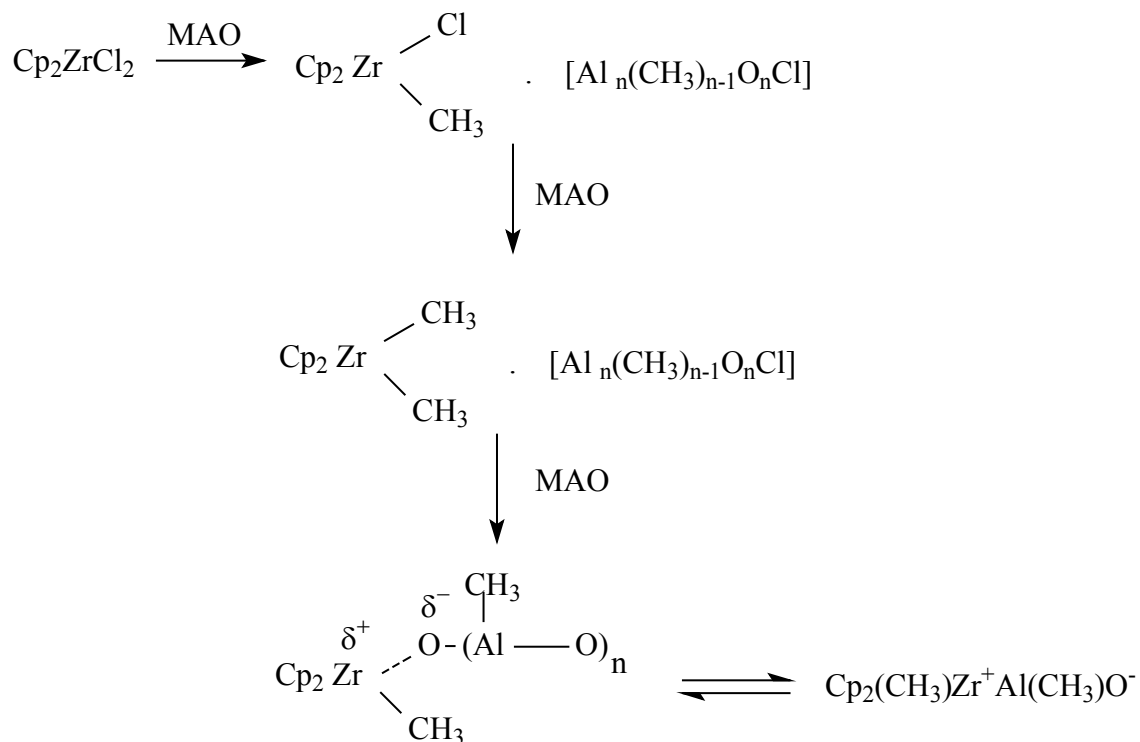


Figura 1: Formação do centro ativo do catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2 .^[16]

A reação de polimerização tem início quando ocorre 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. O monômero será inserido entre a ligação do metal e do carbono da espécie deficiente em elétrons. A nova inserção de monômero ocorrerá, então, no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago, Figura 2. Este modelo, proposto por Kaminsky, é um mecanismo bimetalico pois a espécie ativa é formada através da coordenação do MAO com o composto metalocênico. Outro modelo foi proposto por Corradini ^[17], onde o centro ativo é a ligação metal-carbono e a olefina é coordenada a este centro. Em seguida ocorre a inserção desta olefina na mesma ligação metal-carbono através de uma abertura cis.

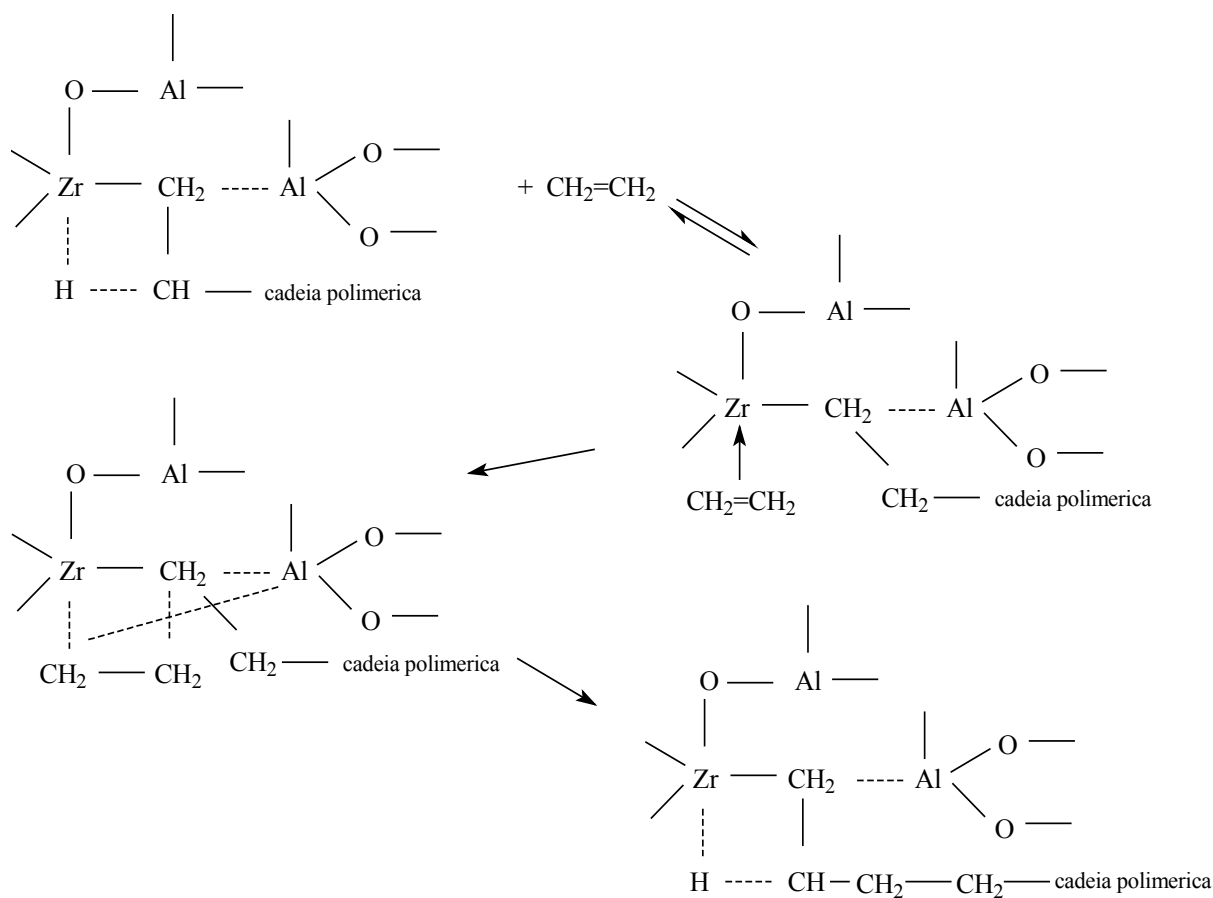


Figura 2: Mecanismo de polimerização proposto para o etileno por Kaminsky.^[16]

As reações de terminação de crescimento da cadeia polimérica podem ocorrer de várias formas. Uma delas pode ser através da transferência de cadeia por eliminação β , onde a terminação da cadeia ocorre por transferência do hidrogênio ligado ao carbono β para o metal de transição e a cadeia polimérica fica com uma insaturação terminal. Neste caso o sítio catalítico pode reiniciar uma nova cadeia de polímero pela inserção de monômero entre a ligação metal-hidrogênio. Outra forma de terminação de cadeia é através da transferência de cadeia para o monômero, onde ocorre simultaneamente a eliminação do hidrogênio do carbono β e a inserção da olefina no centro ativo não havendo a formação da ligação metal hidrogênio. Também pode ocorrer que a cadeia polimérica ligada ao centro ativo receba um grupo metila do MAO, assim ocorrerá a formação da ligação do tipo metal-metila no centro ativo e da cadeia polimérica terminada contendo Al.

A adição de substituinte que constitui a ponte permitiu que o complexo tornasse estereorrígido, fornecendo simetria C_s ao complexo sindioespecífico e simetria C_2 ao isoespecífico. [18-20]

Os metallocenos isoespecíficos como, por exemplo, o *rac*- dicloreto de etileno bis indenil zircônio (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂), são estereorrígidos, já que a ponte evita a livre rotação em torno da ligação η^5 entre o ligante indenila e o metal de transição, e pertence ao grupo que possui simetria do tipo C_2 . [21] Este sistema é um dos mais estudados na literatura para a produção de polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno e terpolímeros de EPDM. [22-24]

Os primeiros copolímeros de etileno-propileno sintetizados com catalisador metalocênico Cp₂ZrCl₂ apresentaram uma distribuição de comonômero mais randômica quando comparados aos catalisadores Ziegler-Natta, porém com menor massa molar. [25]

Chien [26] comparou diversos catalisadores metalocênicos na copolimerização do etileno e propileno e observou que para os sistemas estereorrígidos (*rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO, por exemplo) uma elevada atividade foi obtida. Esses copolímeros apresentavam composições dos comonômeros semelhantes àquelas da alimentação, massas molares mais elevadas com o aumento do teor de etileno na alimentação, incorporação randômica dos comonômeros e estreita distribuição de massa molar, indicando a existência de uma única espécie ativa. Já para os sistemas catalíticos não-estereorrígidos (Cp₂ZrCl₂, por exemplo) foi observado o favorecimento da incorporação de etileno em relação ao propileno. Nesses sistemas, a massa molar dos copolímeros diminui com o aumento do teor de etileno na alimentação. Esses polímeros apresentaram uma larga distribuição de massa molar e observaram que havia uma fração solúvel em metanol, sugerindo que estes sistemas apresentem mais de uma espécie ativa.

Lehtiren [27] realizou um estudo comparativo entre os sistemas catalíticos sem ponte Cp₂ZrCl₂, Ind₂ZrCl₂ e em particular o (n-BuCp)₂ZrCl₂ e os sistemas dotados com ponte Et[Ind]₂ZrCl₂ e Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ na copolimerização de etileno-propileno. Neste estudo foi avaliada a influência que a estrutura do catalisador exerce na incorporação do propileno na cadeia do copolímero e na sua distribuição. Com o *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO o teor de comonômero incorporado no polímero varia quase que linearmente com a mudança de composição na alimentação. Este mesmo comportamento já havia sido observado por Chien. [26] Com o Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ este comportamento foi mais pronunciado sendo que ocorreu uma maior incorporação de propileno no polímero, cerca de 28 mol %. A explicação para esta maior incorporação pode ser relacionada à ponte de Me₂Si que causa um ângulo de

abertura entre os ligantes π do indenil de $128,1^\circ$ enquanto que a ponte de etano abre em $125,8^\circ$.^[20] A abertura maior permite a entrada mais facilmente do propileno. Já os catalisadores sem ponte apresentaram uma menor incorporação do propileno sendo que o $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ apresentou cerca de 7 mol % e o Cp_2ZrCl_2 cerca de 17 mol% de incorporação de propileno. A diferença destes dois catalisadores está no ligante n-butil do ciclopentadienil. Na homopolimerização do etileno o $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ apresenta uma maior atividade do que Cp_2ZrCl_2 sendo que isto está associado ao efeito de eletro- doação do grupo alquil para o zircônio. No caso do propileno, como este apresenta um maior impedimento estérico do que o etileno, o efeito eletrônico é menos pronunciado. Outro aspecto avaliado por estes pesquisadores, foi a influencia da temperatura de reação na taxa de ativação do propeno com o $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Verificou-se que a incorporação do propeno foi maior a temperaturas mais baixas (40°C). Uma explicação pode ser devido a menor atividade do etileno nesta temperatura ou ao enfraquecimento do impedimento estérico causado pela cadeia do n-butil na inserção do propeno a baixas temperaturas uma vez que a rotação do grupo Cp torna-se mais lenta. Em relação à massa molar dos copolímeros obtidos com sistemas sem ponte, com exceção do Cp_2ZrCl_2 , estes apresentaram maior massa molar do que os copolímeros sintetizados com catalisadores com ponte. A grande diferença na massa molar dos polímeros produzidos com o $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e com o Cp_2ZrCl_2 ($M_w = 357000$ para 243000 g/mol, respectivamente) ressalta a influencia que pequenas diferenças eletrônicas e estéricas do catalisador podem acarretar no copolímero. O aumento de propeno incorporado causa um decréscimo na massa molar do polímero. Os copolímeros com maior teor de propeno apresentaram-se mais viscosos e pegajosos o que dificulta a processabilidade.

Em outro trabalho^[28] esses mesmos autores estudaram a eficiência dos catalisadores $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ na copolimerização do etileno com propileno, 1-hexeno e 1-hexadeceno. Eles verificaram que para os dois catalisadores o propileno foi o comonômero mais incorporado e que não há grande diferença de incorporação do 1-hexeno e do 1-hexadeceno na cadeia do copolímero. O $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ produziu copolímero com massa molar maior do que o $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Com o auxílio do fracionamento térmico por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e do fracionamento por cristalização (CRISTAF) foi possível verificar as diferentes incorporações do 1-hexeno na cadeia polimérica.

Quijada et al.^[29, 30] caracterizaram copolímeros de etileno com 1-hexeno sintetizados com catalisador sem ponte: Cp_2ZrCl_2 , $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ e com ponte: $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$. Os catalisadores com ponte e o Cp_2ZrCl_2 mostraram comportamento

semelhante em relação a atividade catalítica na homo e na copolimerização com o 1-hexeno, há um aumento da atividade com o aumento da concentração do 1-hexeno no meio reacional. Já com o $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ não foi observado uma mudança na atividade com o aumento da concentração do comonômero. Os copolímeros com 1-octeno foram sintetizados com catalisador sem ponte: Cp_2ZrCl_2 e com ponte: $(\text{CH}_3)_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ e foi observada uma atividade ligeiramente superior com o catalisador sem ponte. Os copolímeros obtidos com catalisador com ponte apresentaram uma maior incorporação de comonômero. A presença da ponte favoreceu o aumento da incorporação do comonômero pois facilitou as reações de transferência por eliminação β reduzindo assim, a massa molar desses copolímeros.

A busca por produtos com propriedades atrativas tem estimulado também a copolimerização do propileno com outras α -olefinas, entretanto existem poucos trabalhos na literatura. A copolimerização randômica do propileno com o etileno e α -olefinas pode ser a solução para aplicações de materiais que resistam a impactos à baixa temperatura, uma vez que, a incorporação de ramificações acarretam numa redução da temperatura de transição vítrea (T_g) do PP. ^[31] Jüngling et al. ^[32] investigaram a copolimerização do propeno com 1-octeno empregando o catalisador metalocênico $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ e observaram uma incorporação relativamente alta de α -olefinas no copolímero. Este copolímero também foi sintetizado com o catalisador metalocênico $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-BenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ e foi observado que para o teor de 1-octeno no meio reacional menor que 10 mol % na fase líquida ou 5 mol % de 1-octeno no copolímero a atividade catalítica aumentava num fator de 2. ^[33] Copolímeros de propeno com 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e com olefinas cíclicas sintetizados com $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ com diferentes ligantes no grupo indenil (Me, Benz, MeBenz) também foram estudados. ^[34-35] Em outro trabalho, Arnold et al. ^[36] copolimerizaram o propileno com 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno e 1-octadeceno com o $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{HfCl}_2$ e observou que a reatividade da α -olefina na copolimerização decresce levemente quando o comprimento da α -olefina aumenta.

A terpolimerização do etileno-propileno- α -olefinas também é uma maneira de obter produtos com propriedades diferenciadas e assim como no caso dos copolímeros de propileno existem poucos trabalhos publicados na literatura. Na década de 80, Seppälä ^[37-40] observou que na copolimerização do etileno com α -olefina superior (1-hexadeceno), usando catalisadores Ziegler-Natta, a adição de uma α -olefina curta (1-buteno) a este sistema geralmente aumentava a quantidade da α -olefina superior incorporada na cadeia. Este efeito na terpolimerização foi denominado de “Efeito Sinérgico”. Este mesmo autor publicou

trabalhos ^[41-44] de síntese de co- e terpolímeros de etileno com 1-buteno, 1-deceno e 1-octadeceno usando $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Verificou que esses polímeros eram totalmente solúveis em n-heptano, o solvente usado na polimerização, o que acarretava num aumento significativo da atividade catalítica atribuída à difusão dos monômeros. Nos copolímeros de etileno-1-buteno e de etileno-1-deceno foi observado uma diminuição na massa molar e um aumento da atividade simultaneamente, quando comparados ao homopolímero de etileno. Tendência similar também pode ser observada para os terpolímeros de etileno-1-buteno-1-deceno sendo que não houve evidências do efeito sinérgico. Na terpolimerização do etileno com 1-buteno e 1-octadeceno também não foi observado o efeito sinérgico, ou seja, observaram que à medida que a concentração de 1-buteno vai aumentando no meio reacional, menor é o teor de 1-octadeceno incorporado, tanto para reações com metallocenos com ponte como para metallocenos sem ponte.

Kaminsky e Drogemuller^[45] sintetizaram terpolímeros de etileno-propileno-dieno usando catalisadores metallocênicos (Cp_2ZrCl_2 e $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) tendo a incorporação máxima de dieno por volta de 6-7 mol % com o $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$.

Lehtiren^[28] terpolimerizou etileno-propileno com 1-hexeno e 1-hexadeceno utilizando dois sistemas catalíticos como o $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. Verificou-se neste estudo uma baixa incorporação de 1-hexadeceno e de 1-hexeno para sistema sem ponte, e razoável incorporação destes monômeros para o sistema com ponte. Foi observado que a adição de uma pequena concentração de 1-hexeno ao copolímero etileno-propileno causou um decréscimo do teor de propeno incorporado ao polímero (3,1 para 1,8 mol%). Contudo, com o aumento da concentração de 1-hexeno no meio ocorreu um efeito negativo para o 1-hexeno e a quantidade de propeno no polímero começou a aumentar sendo que apenas traços de 1-hexeno foram detectados por RMN de ^{13}C no polímero. Devido a este comportamento esses pesquisadores afirmaram que o efeito sinérgico também não fora observado para este terpolímero. Já na terpolimerização com o 1-hexadeceno usando o $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ tem-se um efeito sinérgico positivo. Para baixas concentrações de 1-hexadeceno adicionado ocorreu uma redução do teor de propeno incorporado e um aumento da incorporação do 1-hexadeceno. Entretanto com o aumento da concentração de 1-hexadeceno adicionado, o efeito sinérgico é negativo, sendo que há baixas incorporações de 1-hexadeceno no terpolímero. As massas molares desses terpolímeros variam de 250.000 a 129.000 g/mol sendo que não há diferença significativa para os terpolímeros com 1-hexeno e com 1-hexadeceno. Com $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ verificou-se que tanto 1-hexeno como 1-hexadeceno foram incorporados na cadeia do terpolímero. O efeito sinérgico não foi verificado e sim o oposto: o teor de propeno no

terpolímero reduziu em dez e em cinco vezes (para os terpolímeros com 1-hexeno e 1-hexadeceno, respectivamente) comparados ao copolímero de etileno-propileno obtido nas mesmas condições. Esses terpolímeros apresentaram massas molares variando entre 260.000 e 82.500 g/mol, sendo que os terpolímeros com 1-hexadeceno foram os que apresentaram menores massas moleculares.

Ferreira et. al. ^[46] sintetizaram copolímeros de propileno-etileno e terpolimerizaram propileno-etileno com 1-octeno e 1-deceno, sendo empregados duas razões de propileno e etileno, respectivamente, 88/12 e 60/40 mol % na alimentação. A concentração inicial de termonômero foi de 2 mol% na fase líquida. Os terpolímeros em geral apresentaram atividade superior aos copolímeros sendo que os terpolímeros com 1-octeno e 88 mol% de propeno na fase gás apresentaram atividade superior a dos terpolímeros com 1-deceno sintetizados nas mesmas condições. Entretanto quando a concentração de etileno no meio reacional aumenta (40 mol%) a atividade obtida com os dois terpolímeros é praticamente a mesma sendo superior a dos terpolímeros sintetizados com 12 mol% de etileno.

Este comportamento na atividade foi explicado por esses autores com base nos fatores estéricos de cada olefina e fatores eletrônicos que essas olefinas podem causar no metal do sistema catalítico Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO. Ferreira ^[46] propôs que o sistema Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO pode apresentar os sítios ativos esquematizados na Figura 3.

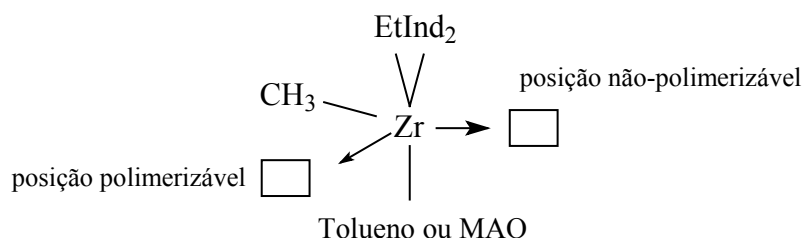


Figura 3: Sítios ativos no catalisador Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO.

Nesta representação são mostradas duas posições onde a olefina poderá coordenar: uma é denominada de polimerizável e a outra de não-polimerizável. Segundo estes autores, a olefina poderá coordenar na posição não-polimerizável interagindo diretamente com o metal catiônico. Nesta situação, não ocorre nenhuma mudança no número de coordenação do Zr, assim, um sítio vazio é ocupado. A próxima olefina será coordenada na posição polimerizável

mas, para isto ocorrer, número de coordenação do zircônio deve mudar em mais uma unidade (Figura 4).

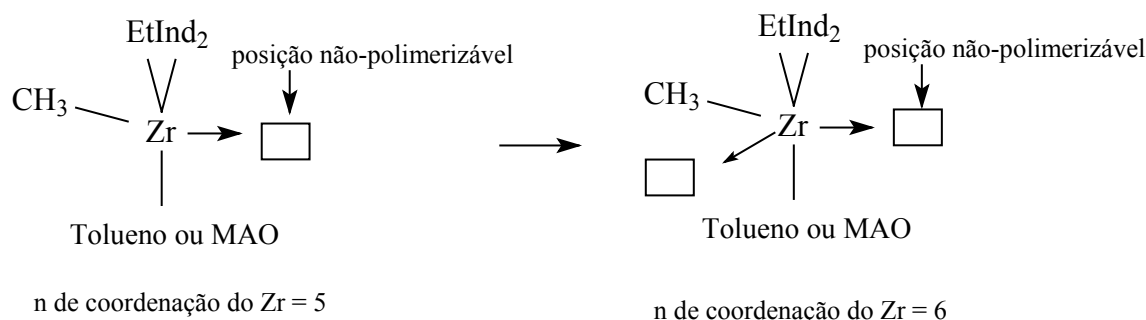


Figura 4: Mudança no número de coordenação.

Desta forma, foi observado que dependendo do tipo de olefina que irá coordenar tanto na posição polymerizável como na não polymerizável haverá mudanças no efeito eletrônico sobre o zircônio. O efeito eletrônico causado no zircônio irá depender da polarizabilidade, da basicidade (em termos do efeito indutivo do substituinte R do C=C) e do impedimento estérico das olefinas coordenadas. A ordem de polaridade aumenta ao mesmo tempo em que aumenta o impedimento estérico (no caso deste trabalho a ordem é a seguinte: etileno < propileno < 1-octeno < 1-deceno). Já a ordem de basicidade, em termos do efeito indutivo do substituinte R, é a seguinte: propileno > 1-octeno > 1-deceno > etileno e é praticamente inalterada para cadeias com ramificações maiores do que 10 carbonos.

Segundo esses autores, o efeito estérico é um dos fatores que exerce maior influência na coordenação da olefina na posição polymerizável. Já o efeito eletrônico pode ser considerado para avaliar as mudanças produzidas quando diferentes olefinas são coordenadas na posição não polymerizável.

Com base em cálculos obtidos por mecanismos quânticos (citados neste trabalho), Ferreira ^[46] propôs que a coordenação de uma segunda molécula de etileno aumenta a carga positiva do átomo de Zr. Este aumento pode ser maior quando o propileno ou uma olefina superior for coordenada na posição não polymerizável. Assim pode-se verificar que a polarizabilidade tem se mostrado mais importante do que a basicidade para a mudança no caráter eletrofílico do metal de transição. Isto acarreta uma mudança na cinética de polymerização porque, quanto maior for a polarizabilidade da olefina coordenada na posição não polymerizável maior será a carga positiva do zircônio e, conseqüentemente, maior será a

constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável. O aumento na constante de propagação é possível se o impedimento estérico não for um problema.

Foi verificado que as α -olefinas longas causam um aumento de consumo do propeno não havendo evidências da incorporação dessas α -olefinas longas na cadeia polimérica (RMN de ^{13}C).^[47]

Com base nessas afirmações Ferreira ^[46] ressalta dois pontos importantes que devem ser considerados na análise do comportamento da atividade obtida com os terpolímeros com 1-octeno e 1-deceno (os primeiros apresentaram os melhores valores de atividade) com diferentes vazões de propeno e eteno no meio reacional. O primeiro ponto destacado está relacionado ao efeito estérico. Assim se uma α -olefina superior for coordenada na posição polimerizável esta ocasionará um afastamento maior dos ligantes do zirconoceno, diminuindo assim o impedimento estérico para a inserção de novas olefinas. Já o segundo ponto destacado diz respeito a basicidade e a polarizabilidade. Considerando a 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 pois este é mais básico que o 1-octeno. Os sítios coordenados com o 1-octeno terão maior constante de propagação para o etileno e propileno e conseqüentemente a produtividade irá aumentar especialmente quando há menos etileno na fase gás. Este aumento só não é maior com o 1-deceno porque o etileno e o 1-deceno apresentam basicidade semelhantes. Sabe-se que a polarizabilidade aumenta com o tamanho da olefina. Desta forma, uma olefina de maior polarizabilidade irá deslocar da posição não polimerizável uma olefina de menor polarizabilidade aumentando também a carga positiva do zircônio e conseqüentemente a constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável. Já quando a concentração do etileno é maior, a atividade nos dois terpolímeros é praticamente a mesma, uma vez que há poucos sítios disponíveis para a coordenação das α -olefinas longas.

Assim o resultado final obtido é um balanço entre a basicidade e a polarizabilidade pela disputa do sítio vazio.

Em relação à massa molar os terpolímeros apresentaram valores inferiores aos obtidos com os respectivos copolímeros. O decréscimo na massa molar é mais significativo para a série com 1-octeno do que com 1-deceno. Os terpolímeros sintetizados com maior teor de etileno (40 mol%) apresentaram maior polidispersão do que os sintetizados com 12 mol%. A tendência no decréscimo da massa molar do terpolímero com respeito ao correspondente copolímero pode estar relacionado à transferência de cadeia, no caso para o comonômero.

Quando o etileno é adicionado, há um decréscimo na massa molar porque é possível que ocorra terminações de cadeia através da transferência de cadeia para o etileno ao lado da reações de terminação por eliminação β da polimerização com o propeno. Com o 1-octeno as reações de transferência de cadeia são mais evidentes. O etileno pode reativar sítios dormentes e transferir para o propileno após uma segunda inserção.

Em ambas as séries os terpolímeros apresentaram temperaturas de fusão de 10 a 30⁰C maior do que os copolímeros sendo que com 1-octeno os terpolímeros apresentaram os maiores valores de T_m e cristalinidade do que com 1-deceno. O aumento da temperatura de fusão pode estar associado ao aumento das seqüências de etileno na cadeia.

2.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) APLICADA NA ANÁLISE DE POLÍMEROS

2.2.1 Introdução

Os primeiros estudos com a aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) aplicada a polímeros ocorreram por volta dos anos 60 com o RMN de ^1H . Com o avanço da técnica que primeiramente utilizava espectrômetros de onda contínua para equipamentos que operam no modo pulsado com transformada de Fourier, foi possível avaliar com melhor precisão e sensibilidades outros núcleos magnéticos, como por exemplo o carbono-13 (^{13}C). Isto proporcionou um avanço da utilização desta técnica para a caracterização de polímeros.^[48-50]

Atualmente a espectroscopia de RMN de alta resolução é a técnica que proporciona um maior número de informações, tanto qualitativas quanto quantitativas, sobre a microestrutura dos polímeros. Os últimos desenvolvimentos da técnica permitem realizar estudo de polímeros tanto em solução, como em gel ou no estado sólido.

É amplamente utilizada na caracterização de copolímeros de etileno e no estudo de taticidade do propileno.

Pela análise dos resultados obtidos por esta técnica é possível estabelecer correlações entre estrutura e propriedades dos materiais. Através da interpretação dos espectros é possível identificar os monômeros presentes; a maneira como estão distribuídos e quantificá-los. Os resultados obtidos através da análise quantitativa auxiliam na compreensão do mecanismo de polimerização e como a distribuição dos monômeros irá influenciar nas propriedades térmicas, viscosas e mecânicas.

Existem diversos trabalhos na literatura utilizando esta técnica para a caracterização de copolímeros de etileno. Entretanto, como cada vez mais cresce o número de pesquisas com diferentes tipos de catalisadores e diferentes tipos de copolímeros, faz-se necessário o emprego cada vez maior desta técnica a fim de buscar o maior número de informações possíveis da estrutura desses materiais e relacioná-las com as propriedades dos mesmos.

2.2.2 Aspectos gerais da técnica

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é um estudo experimental do nível de energia do núcleo atômico quando este é submetido a presença de um campo magnético. Todo núcleo atômico possui carga. Em alguns casos a carga gira em torno do eixo nuclear

gerando um dipolo magnético ao longo do eixo. O momento angular de spin do núcleo que gira em torno do eixo pode ser descrito pelo número quântico de spin (I), que pode assumir os valores de $0, 1/2, 1, 3/2$ etc. A magnitude do dipolo gerado pode ser expressa pelo momento magnético nuclear (μ). Os núcleos de ^1H e ^{13}C apresentam número quântico de spin igual a $1/2$ e, portanto, apresentam uma distribuição de carga esférica e uniforme. O número de spin determina o número de orientações diferentes que um núcleo pode assumir quando colocado em um campo magnético uniforme. Para os núcleos com $I = 1/2$, há duas orientações possíveis que o núcleo pode assumir ou seja, o momento magnético do núcleo pode ser alinhado no sentido do campo externo ou no sentido oposto a este. Quando o núcleo é alinhado com o campo magnético, sua energia é menor do que quando é alinhado no sentido contrário ao campo magnético. Há uma diferença entre a população de núcleos alinhada a favor e contra o campo magnético aplicado, obedecendo a distribuição de Boltzmann. Para que um núcleo passe de um estado de menor energia (sentido do campo) para o estado de maior energia (oposto ao campo) é necessário que ocorra a absorção de energia de um pulso de radiofrequência apropriada. Quando esta absorção ocorre, o sistema está em ressonância e esta absorção de energia é o fenômeno de ressonância. ^[51-56]

Na ressonância, a energia é transferida da radiação de radiofrequência para o núcleo. Desta forma, há uma mudança na orientação do spin do núcleo, ou seja, muda a população de spin nos vários níveis de energia.

Como a absorção de energia afeta a população de spin nuclear, um fator importante de ser analisado é como ocorre o retorno do núcleo excitado ao estado de equilíbrio. Se após a absorção de energia o núcleo não voltasse ao estado fundamental haveria um excesso de núcleos no estado de energia mais alto. Existem duas formas pelas quais o núcleo no estado de energia mais alta passa retorna ao seu estado fundamental. Uma das formas é definida como processo de relaxação longitudinal ou de spin-rede (T_1). Em muitos casos, o retorno ao equilíbrio é exponencial e dependente do tempo. Se o tempo for muito longo o mecanismo de retorno é ineficiente, e a saturação é mais provável, contudo para tempos menores o mecanismo para restabelecer a condição de equilíbrio é eficiente.

Há muitos mecanismos de relaxação spin-rede que um núcleo de carbono-13 pode assumir: relaxação dipolo-dipolo, relaxação spin-rotação, deslocamento químico anisotrópico e relaxação escalar.

Para polímeros o mecanismo dipolo-dipolo é o mais importante. A relaxação ocorre a partir da flutuação dos campos devido a interação dipolo-dipolo entre os núcleos magnéticos vizinhos. Como a abundância natural de carbono-13 é baixa, é raro ocorrer a interação dipolo-

dipolo entre os núcleos de carbono-13 (^{13}C - ^{13}C). Já a interação dipolo-dipolo entre ^1H e ^{13}C ocorre sendo que este tipo de relaxação entre ^1H - ^{13}C é o mecanismo predominante em polímeros.

Outra forma, é o da relaxação transversa ou spin-spin e envolve a transferência de energia de um núcleo para o outro. Este processo é definido como tempo de relaxação spin-spin (caracterizado por T_2). Não há perda de energia no processo mas sim o espalhamento (ou defasagem) da energia entre os núcleos. Isto gera uma perda de sinal e um alargamento do pico de absorção.

O tempo de relaxação é o tempo que o núcleo retorna a sua distribuição de equilíbrio e este pode ser de vários segundos ou minutos, dependendo do núcleo.

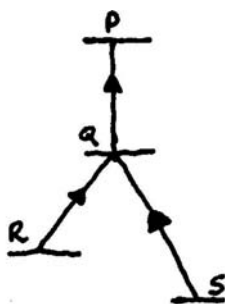
No RMN de hidrogênio, os núcleos sofrem o mesmo grau de relaxação, assim a intensidade dos sinais é diretamente proporcional ao número de núcleos presentes na molécula analisada. Desta maneira uma análise quantitativa é facilmente obtida. Já para o RMN de ^{13}C esta relação não é necessariamente correta uma vez que os núcleos de ^{13}C não sofrem o mesmo grau de relaxação e conseqüentemente a área de cada pico obtido num espectro não é proporcional ao número de núcleos que eles representam. Para o ^{13}C os tempos de relaxação (T_1) variam numa ampla faixa (cerca de 7s para CH_3 nas extremidades das cadeias e de 1 a 4s para CH_2 na cadeia principal e da ramificação). Para que o valor da integral obtida num espectro de ^{13}C seja o mais representativo possível, intervalos mais longos entre os períodos de aquisição de sinal são utilizados. [54-56]

Os efeitos de blindagem associados ao efeito dos outros núcleos magnéticos na molécula causam um desdobramento do pico. Este fenômeno é denominado como acoplamento spin-spin. A separação é chamada de constante de acoplamento J.

O desdobramento da linha está de acordo com os núcleos vizinhos aos quais este núcleo está ligado. Como os prótons apresentam uma abundância natural de 99,9%, a probabilidade de dois prótons ^1H estarem ligados a carbonos diferentes é grande, desta forma é observado o acoplamento spin-spin entre os ^1H . Já como dito anteriormente a abundância do ^{13}C é de 1,1% o que diminui significativamente a probabilidade de ocorrer o acoplamento spin-spin entre dois átomos de ^{13}C . Entretanto, ocorre o acoplamento entre ^{13}C - ^1H . Os espectros de ^{13}C não desacoplado (isto é acoplado com os hidrogênios) apresentam, usualmente, sobreposições complexas de vários picos (multipletes), o que dificulta a interpretação dos mesmos. Desta forma os espectros de ^{13}C são geralmente obtidos desacoplados dos ^1H .

O desacoplamento spin, consiste na aplicação de um forte campo magnético oscilatório secundário, perpendicular ao campo externo e paralelo ao campo "de observação", mas oscilando com frequência diferente, o efeito do campo secundário neste caso é o de irradiar seletivamente todo um conjunto de núcleos, ou apenas um grupo de núcleos, ou mesmo apenas uma das transições do espectro de apenas um núcleo da molécula sendo observada pelo campo externo, de forma a saturar a população sendo irradiada e não permitir o desdobramento daquela população com níveis de energia, causando assim o desacoplamento daquela população com quaisquer outros núcleos sendo observados.^[56]

Os efeitos de um experimento de dupla ressonância podem ser mais bem compreendidos pelo exame de um experimento de transferência seletiva de população. Se a amplitude do campo secundário é suficientemente pequena e sua frequência corresponde a uma transição do sistema de spins, o espectro desacoplado vai apresentar linhas espectrais nas mesmas frequências que o espectro acoplado porém com diferentes intensidades. Isto pode ser observado no esquema abaixo, onde P, Q, R e S são níveis de energia de spins nucleares, e com transições permitidas de R a Q, S a Q e de Q a P. Assim, se a transição de R a Q é saturada pelo fraco campo secundário, a população de Q é aumentada e a de R é diminuída. Como a intensidade de transição de Q a P depende da população de Q, ou melhor, da diferença de população de P e Q, a linha espectral devida a esta transição vai aumentar, devido à maior população de Q. Pela mesma razão a intensidade da transição de S a Q é reduzida. As transições R – Q e Q – P são então ditas serem progressivas, enquanto que S – Q é regressiva. Isto significa dizer que se uma transição relacionada a um dos pares for sujeita à transferência seletiva de população, a intensidade da sua companheira é aumentada ou diminuída.



Os espectros de RMN de ^{13}C geralmente são obtidos irradiando-se a região dos prótons para eliminar o acoplamento $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$. Isto gera um espectro de ^{13}C desacoplado. Entretanto este desacoplamento gera um efeito secundário nos espectros de RMN - o efeito

NOE (*Overhauser Nuclear Effect*). Este efeito consiste em um aumento da intensidade dos sinais e é diretamente proporcional a relaxação dipolo-dipolo ou seja, quando dois núcleos estão perto o suficiente, eles podem interagir através do espaço por um mecanismo do tipo dipolo-dipolo. A irradiação de um tipo de núcleo no caso ^1H pode então modificar a distribuição dos níveis de energia do núcleo de ^{13}C , o que resulta numa modificação da intensidade da linha de ressonância do núcleo ^{13}C . O efeito NOE depende da intensidade do campo e da mobilidade em solução da molécula em estudo. Para elevada intensidade e grande mobilidade das moléculas o efeito NOE será mais pronunciado neste caso o processo de relaxação predominante é o spin-rede. Já para moléculas com menor mobilidade o processo de relaxação predominante é o spin-spin e o efeito NOE é menos pronunciado. Assim alguns autores afirmam que em polímeros a diferença entre o NOE de cada carbono é pouco significativa. [49,54-56]

Para eliminar o efeito NOE, utiliza-se a técnica de “*Inverse Gated Decoupling*” onde o desacoplador é ligado durante o tempo de aquisição e desligado durante o tempo de relaxação (intervalo entre pulsos), o que produz um espectro desacoplado sem NOE.

Desta forma, para melhorar a resolução e a sensibilidade do espectro é necessária uma otimização dos parâmetros instrumentais tais como: tempo de aquisição, ângulo de pulso, tempo de relaxação.

Para que a intensidade do sinal seja proporcional ao número de núcleos é necessário então que o tempo entre pulso deve ser $5xT_1$ (tempo de relaxação) com o objetivo de garantir que todos os núcleos voltem ao estado fundamental. Entretanto esses tempos longos acarretam num aumento do tempo total de análise. Com o objetivo de diminuir esse tempo de análise e garantir que a integral obtida seja bastante precisa e apresente uma boa sensibilidade Traficante [59-60] relacionou os ângulos de pulso e o tempo entre pulso com a precisão da integral. Para amostras com baixas concentrações ou quando a diferença entre os tempos de relaxação dos núcleos for muito grande, o sinal pode ser perdido como ruído. Assim, foi verificado que uma pequena diminuição da precisão da integral pode proporcionar um aumento na razão sinal/ruído a fim de obter um resultado final melhor. Desta forma, é possível verificar qual é o melhor T_1 para uma dada precisão da integral e ângulo de pulso (Anexo I).

A preparação das amostras também requer certos cuidados para que se possa obter um espectro bem definido e representativo. Quanto mais concentrada for a solução mais fortes serão os sinais de RMN. Entretanto este aumento da concentração acarreta no alargamento dos picos, os quais podem encobrir ressonâncias de núcleos pouco abundantes. Às vezes é

melhor concentrar menos para obter linhas mais finas ou melhor resolução, e acumular mais para obter linhas mais fortes. Para a preparação das amostras, os polímeros devem ser dissolvidos em um solvente adequado, preferencialmente com uma substância de referência para o deslocamento químico. Os solventes devem ser deuterados, pois a frequência do deutério serve como uma referência interna para o ajuste da homogeneidade da fixação da frequência do campo magnético. Os benzenos clorados são os melhores solventes para poliolefinas que se dissolvem a altas temperaturas (aproximadamente 120 °C), desta forma utiliza-se o benzeno deuterado como co-solvente em torno de 15 a 20% em volume para obter-se o sinal de deutério.

2.2.3 Caracterização de co- e terpolímeros por RMN de ^{13}C

A identificação das ramificações por RMN de ^{13}C auxilia na identificação das estruturas formadas uma vez que é possível determinar como estas ramificações aparecem distribuídas ao longo da cadeia. Diversos autores têm publicado trabalhos empregando esta técnica para identificar os tipos de ramificações e sua distribuição permitindo assim quantificar a concentração de comonômero incorporado.

Carman ^[61] foi um dos primeiros pesquisadores que realizou um estudo detalhado de copolímeros de etileno-propileno. Os copolímeros foram obtidos com catalisadores Ziegler-Natta a base de vanádio e apresentaram na sua estrutura seqüências isotáticas e sindiotáticas de propileno distribuída na cadeia. Neste trabalho, os copolímeros foram tratados como terpolímeros pois o propileno podia ser inserido na forma cabeça primeiro ou cauda primeiro atuando como dois monômeros diferentes o que acarretaria num material com diferentes propriedades. Os efeitos da taticidade, da inversão da seqüência de propileno ^[62] e da distribuição do comonômero na cadeia influenciam na ressonância dos diferentes tipos de carbono. Cheng ^[63], apresentou um extenso trabalho de copolímeros de etileno-propileno analisado por RMN de ^{13}C . As estruturas formadas pela seqüência de etileno seguida da inserção do propileno do tipo meso ou racêmico geraram espectros bastante complexos. Randall ^[64] empregou a técnica de RMN de ^{13}C para fazer uma análise quantitativa da porcentagem de comonômero distribuída ao longo da cadeia. Tritto e Locatelli ^[65] publicaram um estudo de RMN de ^{13}C de copolímeros de etileno-propileno sintetizados com catalisadores metalocênicos e fizeram novos assinalamentos corrigindo alguns deslocamentos químicos. Estas correções foram feitas usando os resultados obtidos nas análises dos espectros de alta resolução dos homopolímeros sintetizados com os mesmos catalisadores ou usando o programa desenvolvido por Cheng.

A caracterização dos copolímeros de etileno-1-buteno por RMN de ^{13}C foi amplamente detalhada por Hsieh e Randall ^[66], Lee e Jho ^[67], Hansen ^[68] e Cheng. ^[69-70]

Randall ^[71] apresentou um estudo detalhado de RMN de ^{13}C para os copolímeros de etileno-1-hexeno. Em outro trabalho Galland ^[72] estudou a influência da concentração de comonômero na microestrutura dos copolímeros de etileno-1-hexeno obtidos com diferentes sistemas metalocênicos.

Kimura ^[73] e Cavagna ^[74] detalharam os assinalamentos de copolímeros de etileno-1-octeno. Um método de análise da composição em copolímeros de polietileno comerciais foi estabelecido por Pooter et al. ^[75]. O método é válido para produtos contendo 1-10 mol% de α -olefinas. A distribuição de díades e tríades de copolímeros de etileno- α -olefinas (4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno e 1-hexadeceno) foram investigadas por Uozumi ^[76].

Vários artigos tratam da análise de propileno por RMN de ^{13}C onde a maioria desses estudos se concentram em avaliar a taticidade das amostras de propileno, especialmente através das análises das pêntades referentes às ressonâncias das metilas. Zambelli e Locatelli ^[77-78] usaram compostos orgânicos de cadeias longas como o 2,4,6,8,10 e 12 hexametiltridecano (HMTD) e o 2,4,6,8,10,12,14 e 16 octameilheptadecano (OMHD) como modelos de uma cadeia de polipropileno para avaliar a ressonância dos CH_2 distribuídos ao longo da cadeia e a influência das metilas no deslocamento desses carbonos. Os deslocamentos encontrados para estes compostos auxiliaram no assinalamento das ressonâncias nas amostras de PP sindiotático e atático ^[79]. Poucos artigos tratam com detalhes da inversão das seqüências de PP. Muitos sistemas catalíticos são conhecidos por não serem regioespecífico. Desta forma as seqüências com formação cabeça-cabeça ou cauda-cauda invariavelmente ocorre com alguma extensão na estrutura do polímero. Asakura e Doi foram os primeiros pesquisadores a detalhar nos espectros de RMN de ^{13}C a regioirregularidade dos PP. ^[80-82] Posteriormente, Cheng ^[83] realizou algumas correções as atribuições feitas por Asakura, proporcionando um maior número de informações sobre a inversão e taticidade do polipropileno. A estereoirregularidade e regioirregularidade do PP pode ser que seja produto de uma possível copolimerização binária do tipo primeiro-cabeça ou primeiro-cauda. A inclusão da configuração citada anteriormente gera estruturas com diferentes taticidades. A irregularidade na cadeia estrutural do PP pode ser vista como um copolímero com unidades 1,2 e 2,1, onde o tratamento estatístico aplicado ao copolímero pode ser utilizado neste caso. A maior deficiência na indicação realizada por Asakura é que o efeito da taticidade não é considerado na seqüência de regioirregularidade. A maior discrepância entre os assinalamentos feitos por Cheng e Asakura foi encontrada para a região dos metilenos (CH_2).

Recentemente, Busico realizou vários estudos de interpretação dos espectros de propileno obtidos com catalisadores metallocênicos detalhando a região das metilas e dos metilenos em amostras de PP isotático, sindiotático e hemiisotático. [84-86]

Os copolímeros de propileno têm recebido menor atenção dos que os copolímeros de etileno e alguns trabalhos foram publicados recentemente. Soga et. al. [87] mostraram o efeito da estereo especificidade do catalisador na copolimerização do propeno com 1-hexeno. A composição e as razões de reatividade dos copolímeros foram calculadas por RMN de ^{13}C e a distribuição de massa molar e de composição foram determinadas por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e por fracionamento por eluição de temperatura (TREF). Kim [88] sintetizou copolímeros de propeno-1-hexeno usando três tipos de catalisadores do tipo metallocênicos com amina na sua estrutura e determinou a incorporação de comonômero nos copolímeros obtidos por RMN de ^{13}C . Sacchi et al. detalharam o efeito da polaridade do solvente [89] e da coordenação do solvente [90] na síntese do copolímero de propeno-1-hexeno. Graef et al. [91] realizaram a síntese e caracterização de copolímeros randômicos de propileno sindiotáticos com 1-hexeno, 1-dodeceno e 1-octadeceno. A microestrutura, as propriedades térmicas e o fracionamento por diferença de cristalinidade foram avaliados por espectroscopia de RMN de ^{13}C , DSC e CRYSTAF, respectivamente. De Rosa et al. [92] caracterizou as estruturas dos copolímeros sindiotáticos de propileno-1-buteno por espectroscopia de Raio X. A cristalização isotérmica dos copolímeros sindiotáticos de propileno- α -olefinas (α -olefinas = etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno) foi estudada por Naga et al. [93] Toshinobu [94] realizou um trabalho de caracterização estrutural de copolímero de propileno-1-buteno. Neste trabalho foi empregada a técnica de TREF com o objetivo de entender a solubilidade das partes cristalinas numa larga faixa de composição dos copolímeros. As frações obtidas foram caracterizadas por RMN de ^{13}C .

Em relação aos terpolímeros alguns pesquisadores já caracterizaram terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) [95-97] por RMN de ^{13}C . Contudo há poucos trabalhos de caracterização de terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas por RMN de ^{13}C . Cristel [98] estudou o efeito da adição de uma α -olefina de cadeia longa no sistema eteno-propeno avaliando a atividade, o teor de comonômero, as propriedades térmicas e mecânicas, mas não realizou um estudo detalhado de RMN de ^{13}C . Uma série de terpolímeros de etileno-propileno-1-octeno preparadas com catalisador Zigler-Natta ($\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2/(\text{iso-Bu})_3\text{Al}$) com diferentes composições foi examinada por Ye [99] mas este trabalho foi realizado num instrumento de NMR de baixa resolução fazendo com que muitas seqüências não possam ser

detectadas. Ferreira ^[47] fez uma análise de terpolímeros de propileno-etileno-1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno, sintetizados com catalisadores metallocênicos usando baixas concentrações de α -olefinas longas (menos que 5 mol%) e alta concentração de propileno. Recentemente, Galland realizou um estudo sobre a caracterização de terpolímeros de etileno-propileno-1-buteno. ^[100]

2.3 PROPRIEDADES

As propriedades térmicas, mecânicas e viscoelásticas são fortemente influenciadas pelo tipo e teor de ramificações dos polímeros. As ramificações das cadeias poliméricas perturbam a cinética de cristalização, dando origem a polímeros com propriedades diferentes. O teor total de ramificação afeta a cristalinidade e a morfologia dos mesmos uma vez que cada ponto de ramificação e terminação de cadeia interrompem a ordem local durante a cristalização e reduz o grau de cristalinidade. [7,26,101-106]

2.3.1 Propriedades Térmicas

O estudo da relação entre a estrutura dos polímeros e suas propriedades finais são de fundamental importância para direcionar a sua aplicabilidade. Para isto é necessário avaliar o comportamento térmico (fusão e cristalização) desses materiais.

O processo de cristalização dos polímeros e sua influência nas propriedades e morfologia são assuntos de várias pesquisas. [107-112] Os copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metallocênicos estão entre os polímeros mais estudados. Isto se deve ao fato desses copolímeros apresentarem uma estreita distribuição de massa molar e uma distribuição mais homogênea de comonômero na cadeia quando comparados aos copolímeros obtidos com os catalisadores Ziegler-Natta. Sabe-se que a distribuição do comonômero ao longo da cadeia, a concentração de comonômero e o comprimento das ramificações são determinantes no comportamento de cristalização e na determinação das propriedades macroscópicas. [108,113,114]

Tanto nos copolímeros de etileno como nos copolímeros de propeno, o teor de comonômero incorporado nesses copolímeros exerce uma forte influência nas propriedades de cristalização e fusão. [110, 115-116]

Existem estudos relacionando as propriedades térmicas e morfológicas dos copolímeros de etileno e de propileno com α -olefinas sintetizados tanto com catalisadores metallocênicos como Ziegler-Natta. [112,117,118] Os processos de fusão e de cristalização desses copolímeros são complexos devido às variações de distribuição das ramificações na cadeia. Esta complexidade é devida à correlação entre as ramificações, o comprimento da seqüência de unidades cristalizáveis e da distribuição de massa molar.

A distribuição de ramificações ao longo da cadeia pode ser avaliada através da técnica de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF). [119] Esta técnica está baseada na relação entre a estrutura molecular, a cristalinidade e a temperatura de dissolução das diferentes frações que constituem o copolímero. Neste processo, o polímero dissolvido em

um solvente adequado, é depositado sobre a superfície de um suporte inerte, que se encontra dentro de uma coluna, cuja temperatura é controlada. Esta coluna, na qual se dá a cristalização e a eluição da amostra, encontra-se inicialmente à temperatura suficientemente alta para manter o polímero em solução, é resfriada lentamente até a temperatura ambiente, fazendo com que as frações se depositem sobre o suporte. Com a lenta e gradual elevação da temperatura, e sob a ação de um fluxo de solvente puro, as frações menos cristalinas (as mais externas, pois foram as últimas a cristalizarem) eluem inicialmente, seguindo-se as demais em ordem crescente de cristalinidade. A Figura 5 mostra a ordem de deposição das cadeias, segundo os níveis de cristalinidade, do interior para o exterior.

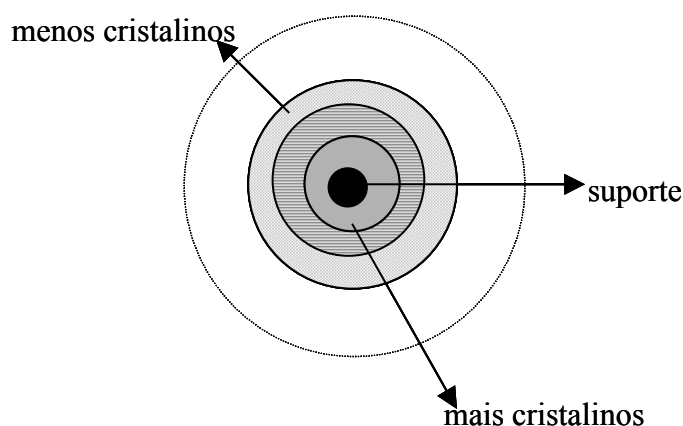


Figura 05: Ilustração esquemática da ordem de deposição das cadeias do copolímero, segundo a cristalinidade.

A interpretação dos perfis de solubilidade-temperatura gerados pelo TREF se dá pela avaliação da largura da distribuição, a qual expressa a variedade cristalina, que, por sua vez, reflete o grau relativo de modificação das cadeias. Portanto a largura do intervalo da relação solubilidade-temperatura reflete a distribuição composicional. Outro aspecto a ser observado nos diagramas de TREF é o quanto cada fração representa em termos de massa em relação ao total, ou seja, o quanto determinada fração cristalina representa em relação ao total cristalizável. [120-123]

O mecanismo de separação das frações por TREF se baseia na capacidade de cristalização destas e está baseado na teoria de equilíbrio de cristalização descrita pela expressão Flory [124], que indica o abaixamento de temperatura de fusão do copolímero causado pela presença do comonômero (unidade não cristalizável).

A influência da dimensão da ramificação (ou seja, da α -olefina) nas propriedades dos copolímeros não é consensual. Existem divergências na literatura sobre como estas

ramificações são incorporadas no retículo cristalino.^[125] Alguns autores propõem a exclusão total das ramificações enquanto outros a exclusão parcial, onde o grau de exclusão pode variar com o tipo de ramificação. Algumas discussões são causadas pela maior concentração de comonômero na região amorfa ou na interface cristal amorfa. Estudos realizados com copolímeros de etileno com α -olefinas, com tipos de comonômeros variados (desde propeno até 1-octadeceno) afirmam que as ramificações estão concentradas em uma fase móvel, a fase amorfa. Neste estudo através do RMN de ^{13}C em estado sólido indicaram que não houve incorporação de segmentos com grupos laterais na fase cristalina. Foi observado que alguns grupos metilas entretanto poderiam ser incorporados no retículo cristalino. Grupos laterais maiores impedem a inserção de segmentos de cadeia no retículo cristalino.^[125-126]

O reflexo da incorporação de diferentes α -olefinas no comportamento de fusão e na cristalinidade estão sendo estudados intensamente.^[127-130] A temperatura de fusão reflete a fusão dos cristais mais perfeitos presentes na amostra. Estes cristais são gerados pelas maiores seqüências cristalizáveis de etileno livres de ramificações. As ramificações, originadas pela incorporação da α -olefina à cadeia polimérica, agem interrompendo o crescimento da lamela no sentido do aumento da espessura ou criando defeitos na estrutura cristalina. Quanto maior o número de ramificações, as lamelas serão menos espessas e mais baixas serão as temperaturas de fusão e cristalização das frações correspondentes. Da mesma forma, a cristalinidade da fração também decresce.

O grau de cristalinidade que pode ser atingido em uma determinada temperatura de cristalização irá depender da regularidade estrutural da cadeia e da massa molar. A introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia irá ocasionar uma redução no grau de cristalinidade. Se a ramificação for incorporada à lamela em crescimento, está será mais extensa do que no caso de exclusão total da ramificação. A possibilidade de incorporação de uma ramificação à lamela cristalina é função da dimensão desta (mantendo-se constante a velocidade de resfriamento). Como dito anteriormente, ramificações mais volumosas tem maior probabilidade de serem excluídas. Vários trabalhos relatam que ramificações metilas sejam completamente incorporadas às lamelas. Já para as ramificações etilas e butilas a probabilidade de serem incorporadas às lamelas é bem menor. As hexilas já são completamente excluídas do retículo cristalino.^[131-136]

2.3.2 Propriedades Mecânicas

Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico uma vez que quando submetidos à ação de uma força externa apresentam comportamento intermediário entre os sólidos elásticos ideais e os líquidos viscosos. Os sólidos elásticos quando submetidos a uma força externa se deformam atingindo uma nova condição de equilíbrio. Quando esta força é removida voltam à forma original de equilíbrio. Este comportamento é descrito pela Lei de Hooke onde em pequenas deformações, a tensão é diretamente proporcional à deformação, sendo independente da velocidade de deformação.^[135-137] Já os líquidos viscosos quando submetidos a uma força externa, escoam irreversivelmente e o trabalho mecânico realizado para deformar o material é dissipado instantaneamente. Este comportamento é descrito pela lei de Newton.

Assim, 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 o inicial e o final. Porém parte da energia é dissipada na forma de calor devido às alterações conformacionais ocorridas na cadeia polimérica durante o processo de deformação.

O comportamento mecânico desses materiais está associado à maneira como as moléculas do polímero se movem umas em relação às outras quando submetida à tensão. As condições de cristalização da amostra assim como as condições de ensaio (velocidade de deformação, temperatura, espessura da amostra, comprimento da amostra, etc.) são fatores importantes na avaliação das propriedades mecânicas destes materiais.^[138-141] Como vários fatores podem afetar o comportamento mecânico de um polímero semicristalino, é possível afirmar que diferentes tipos de curvas de força/elongação podem ser obtidas para os mesmos. Cada região destas curvas pode ser influenciada por variáveis estruturais diferentes, tornando complexa a interpretação dos resultados.^[139,142]

Numa curva característica de polímeros semicristalinos (Figura 6) a porção linear inicial da curva (até 2-3% de elongação) é geralmente reversível (deformação elástica). Esta primeira parte da curva, onde a σ (tensão) e a ϵ (deformação) são proporcionais está relacionada à dureza do material e através da tangente desta reta é possível determinar o módulo do material. A amostra continua deformando até que o ponto de escoamento é atingido e é observada uma diminuição da força. A partir deste ponto, inicia-se a deformação plástica ou não homogênea e pode ser observada, em alguns casos, a formação de pescoços na amostra. As moléculas neste ponto começam a escoar e a deformação passa a ser irreversível.

Nesta região a força se mantém praticamente constante. Na parte final, ocorre um aumento acentuado da força, isto se deve à orientação das cadeias, atingindo um valor máximo até que a amostra se rompe.

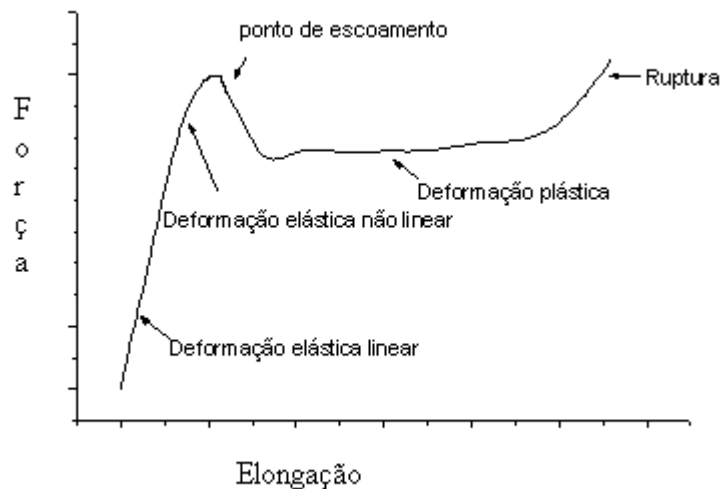


Figura 6: Representação de uma curva de força *versus* alongamento para polímeros semicristalinos.

Em geral, tem sido estipulado que nas regiões de pequena deformação (geralmente menores que 10%) o comportamento (ou as propriedades) dos polietilenos é governado pela região cristalina e regiões associadas ao cristal. Por sua vez, as propriedades associadas às regiões de deformação maiores são governadas basicamente pela estrutura da região amorfa. Desta maneira é possível concluir que o grau de cristalinidade e a espessura do cristal exercem grande influência na região inicial e que depois do ponto de escoamento, o fator chave é a massa molar das amostras.^[143]

Nos copolímeros as propriedades mecânicas são muito influenciadas pela concentração de comonômero presente nos mesmos.^[143-145] Quanto maior o teor de comonômero, menor é 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: a cristalinidade, estrutura lamelar, espessura da região interlamelar e estrutura supermolecular.^[146-147] Estes fatores, por sua vez são controlados pela massa molar, concentração de ramificações e pelas condições de cristalização.

3. OBJETIVO

O trabalho teve como objetivo caracterizar por Ressonância Magnética de Carbono 13 (RMN de ^{13}C) os terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas (1-hexeno, 1-deceno, 1-octadeceno) sintetizados com o sistema metalocênico *rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$ /MAO e, verificar a distribuição desses monômeros ao longo das cadeias poliméricas. A distribuição destes monômeros nas cadeias também foi avaliada com o auxílio do fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF) permitindo assim avaliar a influência do tipo e teor do termonômero nas propriedades térmicas e mecânicas desses materiais.

As propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as mecânicas através de ensaios de tensão x deformação. Também foram caracterizados as massa molares e suas distribuições por viscosimetria e por Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

O trabalho foi desenvolvido segundo as seguintes etapas:

1. Copolimerizações de etileno com propileno utilizando o sistema catalítico *rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$ /MAO, variando a vazão de alimentação dos monômeros;
2. Terpolimerização do etileno/propileno/ α -olefinas (1-hexeno, 1-deceno, 1-octadeceno) com o mesmo sistema catalítico dos copolímeros, variando a vazão de alimentação dos monômeros (etileno e propileno) e a quantidade de termonômero adicionado;
3. Caracterização da microestrutura e determinação do percentual de monômeros incorporados de todos os produtos obtidos pela técnica de RMN de ^{13}C ;
4. Avaliação da heterogeneidade molecular através do fracionamento das amostras empregando a técnica de TREF;
5. Determinação das temperaturas de fusão e de cristalização e do teor de cristalinidade por DSC;
6. Determinação dos pesos moleculares dos polímeros por viscosimetria e distribuição de massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC);
7. Estudo das propriedades mecânicas (tensão/deformação) dos polímeros sintetizados, determinando a influência do tipo e teor de comonômero incorporado.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os principais solventes e reagentes utilizados neste trabalho foram:

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

Ácido clorídrico: LabSynth, concentração 99%, usado como recebido.

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

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

Benzofenona: Aldrich, usado como recebido.

Catalisador *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂: Witco, usado na forma de uma solução em tolueno destilado.

orto-diclorobenzeno: Merck, grau de pureza PA, usado como recebido.

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

Metilaluminoxana (MAO): Witco, grau de pureza PA, concentração 5,2 % m/m de Al em tolueno, usado como recebido.

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

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

1-deceno: Acros organics, grau de pureza PA, foi refluxado com sódio metálico na presença de benzofenona e destilado sob argônio.

1-hexeno: Acros organics, grau de pureza PA, foi refluxado com sódio metálico e destilado sob argônio.

1-octadeceno: Acros organics, grau de pureza PA, foi refluxado com sódio metálico e destilado à vácuo sob argônio.

Os gases utilizados neste trabalho foram:

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 Copesul. 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.

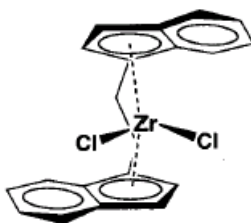
Alguns reagentes e solventes utilizados nas polimerizações devem ser previamente purificados:

1-Hexeno e 1-Deceno: termonômeros empregados na síntese dos terpolímeros também refluxados com sódio metálico e destilado sob argônio. A benzofenona foi utilizada somente para o 1-hexeno pois é degradada à alta temperatura.

1-Octadeceno: termonômero empregado na síntese dos terpolímeros refluxado com sódio metálico e destilado sob vácuo.

4.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os copolímeros e terpolímeros foram sintetizados com catalisador metallocênico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ (1).



Et(Ind)₂ZrCl₂(1)

As reações de polimerização foram realizadas em reator de vidro de 1L, contendo uma camisa externa para controle de temperatura (40^oC) e agitação mecânica (600 rpm). O controle de temperatura foi realizado por um banho termostaticado.

Todo o material utilizado nas reações foi mantido em estufa à 120^oC. O reator foi montado à quente, sob atmosfera de argônio. 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 com 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 as α -olefinas (1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno) foram adicionadas por meio de seringas sob argônio antes do reator ser purgado com os monômeros eteno e propeno. Foram utilizadas duas concentrações de termonômero: 0,088 e 0,176 mol/L. Após a saturação da mistura reacional, foi adicionada a solução de catalisador Et[Ind]₂ZrCl₂ em tolueno (2x10⁻⁵ mol). Após 30 minutos, foi cessada a alimentação dos gases e a mistura foi transferida para

um recipiente contendo etanol acidificado (1,0 % v/v). A mistura 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 constantes em todos os experimentos.

Cada reação foi repetida no mínimo três vezes para obter a reprodutibilidade.

A mistura dos gases na alimentação foi variada da seguinte maneira: E/P (% em volume) = 100/0, 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90, 5/95 e 0/100. Sob essas condições a concentração dos monômeros (Tabela 1) foi determinada da seguinte forma: a concentração de etileno em solução foi estimada usando a equação proposta por Kissin :^[149]

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

onde K_M é a constante de Henry para o eteno $1,74 \times 10^{-3}$ mol/(L.atm) e Q é o calor de solução para o eteno 10,63 kJ/mol. Estas constantes foram obtidas em tolueno.^[150]

Já a concentração de propeno em tolueno durante a reação de polimerização foi calculada usando as correlações obtidas por Ferreira et. al..^[46,47]

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

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

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 a pressão parcial, e a relação pe/pp foi substituída pela razão entre o fluxo de gases.

Os homopolímeros de 1-hexeno, 1-deceno, e 1-octadeceno utilizados na análise de RMN de ^{13}C já haviam sido sintetizados anteriormente, com o mesmo catalisador, pelo grupo da prof. Griselda.

Tabela 1: Concentração de eteno e propeno em solução

Pressão eteno (atm)	razão de fluxo (pe/pp)	[E]^(eq. 1) (mol/L)	Pressão propeno (atm)	[P] (mol/L)
1,00	-	0,103	0,00	0,000 ^(eq.2)
0,95	19,00	0,098	-	0,016 ^(eq. 3)
0,90	9,00	0,093	-	0,032 ^(eq. 3)
0,75	3,00	0,078	-	0,079 ^(eq. 3)
0,50	1,00	0,052	-	0,158 ^(eq. 3)
0,25	0,33	0,026	-	0,237 ^(eq. 3)
0,10	0,11	0,010	-	0,285 ^(eq. 3)
0,05	0,05	0,005	-	0,301 ^(eq. 3)
0,00	-	0,000	1,00	0,471 ^(eq.2)

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN de ¹³C)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 foi empregada para identificar as estruturas formadas e quantificar o teor de incorporação dos comonômeros. O equipamento utilizado foi um Varian Inova 300 operando 75 MHz. As soluções das amostras foram feitas em ortodichlorobenzene (ODCB) grau espectroscópico em tubos de 5 mm com a adição de 20% em volume de benzeno deuterado (C₆D₆) para possibilitar a fixação de frequência do campo. O ângulo de pulso utilizado foi de 74⁰ com tempo de aquisição de 1,5 s e 4 s de tempo de relaxação. A temperatura utilizada para análise variou de 80 a 120 °C, dependendo do ponto de fusão da amostra. O tempo de acumulação foi de no mínimo 8 horas. Os deslocamentos químicos foram obtidos fixando a ressonância dos carbonos δδ das seqüências de etileno a 30,00 ppm.

A interpretação dos espectros de ¹³C foi feita primeiramente na procura dos deslocamentos químicos dos carbonos, onde são utilizadas regras empíricas. Posteriormente foi feita a pesquisa na literatura para auxiliar na atribuição correta dos sinais. 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 do mecanismo da incorporação.

4.3.1.1 Cálculos teóricos dos deslocamentos químicos para alcanos

Existe na literatura várias regras para calcular o deslocamento químico de alcanos [55, 151]. Uma dessas maneiras foi desenvolvido por Lindeman [151] e colaboradores 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 distância. O deslocamento químico induzido sobre um átomo de carbono pelos seus vizinhos é aditivo. Este deslocamento é determinado para cada carbono, em ppm, pela equação abaixo, onde os valores das constantes encontram-se listados na Tabela 2. O erro padrão observado é de 1,4 ppm.

$$\delta_c(k) = B_s + \sum D_{SM} A_{SM} + \gamma_s N_{Kp} + \delta_s N_{kp}$$

$\delta_c(K)$ = deslocamento químico do carbono K.

B_s = deslocamento relativo ao carbono tipo de S (onde S = 1-C primário; 2- C secundário; 3- C terciário; 4- C quaternário).

D_{SM} = número de carbonos do tipo M

A_{SM} = deslocamento relativo ao carbono do tipo M (onde M = 1-C primário; 2- C secundário; 3- C terciário; 4- C quaternário) ligados a carbonos do tipo S (onde S = 1-C primário; 2- C secundário; 3- C terciário; 4- C quaternário).

γ_s = deslocamento do carbono na posição γ do carbono do tipo S.

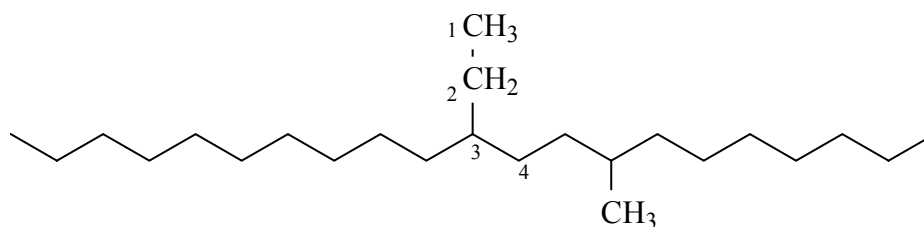
δ_s = deslocamento do carbono na posição δ do carbono do tipo S.

N_{kp} = números de átomos de carbono na posição p (γ e δ , respectivamente) em relação ao carbono do tipo K.

Tabela 2 : Constantes de deslocamento químico determinadas por Lindeman ^[151] .

Carbono	Deslocamento (ppm)	Carbono	Deslocamento (ppm)
B1	6,80	B3	23,46
A12	9,56	A32	6,60
A13	17,83	A33	11,14
A14	25,48	A34	14,70
γ_1	-2,99	γ_3	-2,07
δ_1	0,49		
B2	15,34	B4	27,77
A22	9,75	A42	2,26
A23	16,70	A43	3,96
A24	21,43	A44	7,35
γ_2	-2,69	γ_4	0,86
δ_2	0,25		

Exemplo:



$$\text{carbono 1} = B1 + A12 + 2\gamma_1 + 2\delta_1 = 6,80 + 9,56 - (2 \times 2,99) + (2 \times 0,49) = 11,36$$

$$\text{carbono 2} = B2 + A23 + 2\gamma_2 + 2\delta_2 = 15,34 + 9,75 - (2 \times 2,69) + (2 \times 0,25) = 27,16$$

$$\text{carbono 3} = B3 + 3A32 + 2\gamma_3 = 23,46 + (3 \times 6,60) - (2 \times 2,07) = 39,12$$

$$\text{carbono 4} = B2 + A23 + A22 + 4\gamma_2 + 2\delta_2 = 15,34 + 16,70 + 9,75 - (3 \times 2,69) + (2 \times 0,25) = 31,53$$

4.3.1.2 Nomenclatura

A nomenclatura para os carbonos aplicada foi proposta por Usami e Takayama ^[152], e definida na Tabela 3 (ver anexo II).

Tabela 3: Definição dos termos utilizados para nomenclatura definidos por Usami^[152]

Definição dos termos	Exemplos
Carbonos da cadeia lateral: $x\text{Bn}$	
n: comprimento da ramificação	n=1: ramificação metila n=2: ramificação etila n=3: ramificação propila
x: posição do carbono na cadeia lateral	x=1 metila terminal para n=3 x=2 metileno interno x=3 metileno próx. da cadeia
Carbonos da cadeia principal: $x\text{Bn}$	
x: posição do carbono na cadeia em relação ao carbono terciário.	α - carbono secundário ligado ao carbono terciário β - carbono secundário ligado ao carbono secundário γ - carbono secundário ligado ao carbono secundário δ - carbono secundário ligado ao carbono secundário.
x = $\alpha\gamma$, $\beta\beta$, etc	$\alpha\gamma$ - posição do carbono secundário na cadeia em relação aos carbonos terciários (α e γ); $\beta\beta$ - posição do carbono secundário na cadeia em relação aos carbonos terciários (β e β).

4.3.1.3 Roteiro para interpretação dos espectros de RMN de ^{13}C e determinação quantitativa dos teores de incorporação de comonômeros.

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

Definidas estas estruturas são determinados os deslocamentos químicos, conforme descrito no item 4.3.1.1, dos carbonos que representam estas tríades. Para os copolímeros de etileno- α -olefina 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 de 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:

$$[C] = [CCC] + [ECC] + [ECE]$$

$$[E] = [EEE] + [CEC] + [CEE]$$

onde o percentual de comonômero incorporado no copolímero é dado por:

$$\text{Em mol:} \quad \% C = \frac{[C] \times 100}{[E] + [C]}$$

$$\text{Em massa:} \quad \% C = \frac{[C] \times \overline{M} \text{ de C} \times 100}{[E] M \text{ de E} + [C] M \text{ de C}}$$

onde: $[C]$ - fração molar de comonômero $[E]$ - fração molar de etileno

M: massa molar

Com a concentração molar da alimentação e a obtida nos produtos por RMN de ^{13}C é possível determinar os números médios de unidades consecutivas de comonômero, n_{XY} (Ex. n_{EP} número médio de seqüências de etileno entre seqüências de propeno) e suas razões de reatividade ^[74, 153], 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 terminada com uma unidade de E).

As razões de reatividade dos monômeros são usadas normalmente para descrever a habilidade dos comonômeros de se adicionar 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;

se $r_1.r_2 = 1$, o copolímero é aleatório (“random”);

se $r_1.r_2 \gg 1$ e $r_1 \gg 1$ e $r_2 \gg 1$, o copolímero é em bloco.

Para cada série de terpolímero estudado foram determinadas às equações e realizado os cálculos de teor de monômeros incorporados assim como os números médios de unidades consecutivas de comonômero e as razões de reatividade.

4.3.2 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A determinação das médias e distribuição de massas moleculares das amostras foi obtida através da técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPC 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI). O equipamento é equipado com três colunas do tipo HT6E (2 colunas) e HT3 (1 coluna). As análises foram obtidas a 135 °C com fluxo 1mL/min de solvente (1,2,4 triclorobenzeno), com volume de injeção 250 µL e concentração da amostra de 2mg/mL. A curva de calibração universal foi obtida através da injeção de padrões monodispersos de poliestireno variando de 1.200 até 3.900.000 em massa molar).

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para avaliar as propriedades térmicas das amostras foi utilizado um analisador térmico da Perkin-Elmer modelo DSC-4. Por meio desta técnica é possível obter a temperatura de fusão (T_m) e o calor de fusão (ΔH_f) de cada amostra. Para a determinação da T_m e do calor de fusão, cerca de 3-6 mg de amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 160 °C, à velocidade de 10 °C/min, em dois ciclos de aquecimento/resfriamento. Os valores da T_m e do ΔH_f foram obtidos no segundo aquecimento.

O grau de cristalinidade dos co- e terpolímeros obtidos pode ser obtido pela equação [151].

$$X_c = \Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^0$$

onde:

X_c: grau de cristalinidade

ΔH_f: calor de fusão da amostra

ΔH_f⁰: calor de fusão do polietileno 100% cristalino (69,4 cal/g) [154], usado para os cálculos nas amostras sintetizadas com 100, 95 e 90 % de vazão de etileno na fase gás.

ΔH_f⁰: calor de fusão do polipropileno 100% cristalino (49,9 cal/g) [155], usado para os cálculos nas amostras sintetizadas com 100, 95 e 90 % de vazão de propileno na fase gás.

4.3.4 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca foi determinada usando um viscosímetro Viscosimatic-Sofica, onde as amostras foram dissolvidas em decahidronaftaleno (decalina) a 135 °C,

temperatura na qual foi realizada a medida. Para obter a medida da viscosidade de um polímero a partir de uma única concentração em solvente de viscosidade conhecida foi utilizada a equação de Martin rearranjada ^[156]

$$(t - k/t)/(t - k/t_0) = c [\eta] \exp(k_5[\eta]c) + 1$$

onde

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

$k_5 = 0,35$ para decalina (valor obtido na “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, vol. 4)

$k = B/A$ (constantes de calibração do viscosímetro)

t_0 = tempo de escoamento do solvente

t = tempo de escoamento da solução de polímero

c = concentração da solução que, por sua vez, pode ser calculada pela fórmula:

$$c = (M \times 100)/(V \times 1,107)$$

onde:

M = massa da mostra

V = volume de decalina a 20 °C

1,107 = fator de correção do volume

O viscosímetro foi calibrado com água destilada, a várias temperaturas, obtendo-se assim as constantes A e B.

A viscosidade intrínseca está relacionada a massa molar pela equação de Mark-Houwink ^[157-159]

$$[\eta] = K.M_v^\alpha$$

M_v = massa molar viscosimétrica média

K e α são constantes empíricas que dependem do sistema. Para o polietileno linear em TCB à 140 °C é de $k = 0,000395$ mL/g e $a = 0,726$ e para o propileno $k = 0,000137$ mL/g e $a = 0,750$ (valores fornecidos pela empresa Ipiranga Petroquímica).

4.3.5 Ensaio de tensão/deformação

Os ensaios de tensão/deformação foram realizados em uma máquina de ensaios universal à 50 mm/min à temperatura ambiente. No mínimo cinco amostras de cada polímero foram testadas. As amostras, na forma de filmes, apresentaram 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessura na faixa de 0,2-0,3 mm (ASTM D882-91).

Os filmes foram obtidos prensando as amostras a uma temperatura 30-35 °C acima da sua temperatura de fusão, em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM. A espessura dos filmes foi controlada na faixa de (0,20 – 0,30mm).

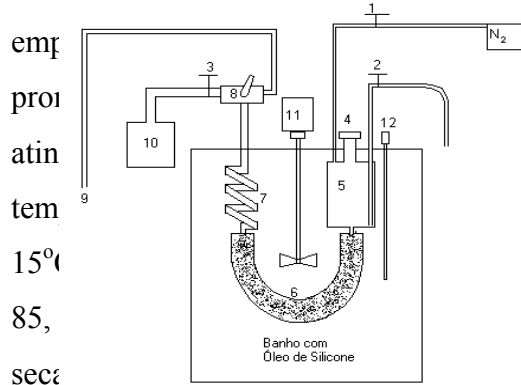
4.3.6 Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF)

TREF (Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura) é uma técnica muito eficiente para estudar a heterogenidade da composição das poliolefinas [160]. Através desta técnica é possível fracionar uma amostra polimérica com base na cristalinidade, a qual é influenciada pelo teor de comonômero incorporado, pelo grau de taticidade e pelo comprimento de seqüências cristalizáveis.

O experimento de fracionamento está baseado na relação solubilidade-temperatura [120] e pode ser dividido em duas etapas, chamadas de cristalização e eluição. O polímero presente em uma solução diluída é submetido a um lento abaixamento de temperatura fazendo com que as frações mais cristalinas cristalizem antes das menos cristalinas. É nesta etapa que o verdadeiro fracionamento acontece. Em uma segunda etapa, as frações já cristalizadas são eluídas por um solvente em temperaturas crescentes. A forma como são conduzidas estas etapas levam a uma diferenciação da técnicas de TREF: o fracionamento preparativo (p-TREF) e o fracionamento analítico (A-TREF). [160]

O fracionamento preparativo (p-TREF) foi utilizado para obter frações com diferença de cristalinidade para posteriormente serem analisados por DSC, RMN de ¹³C e SEC. Cerca de 1,5 g de polímeros foram dissolvidas em 180 ml of ODCB a 140°C por 1 h. Após a solubilização a solução foi transferida para uma coluna de aço (100 x 20 mm ID) (Figura 7)

em a) e ODCB a alta temperatura. Em seguida, foi temperatura a uma taxa que varia de 0,1-6 °C/h até de cristalização) 25°C. Na etapa de eluição a tinuamente a uma taxa de 20 °C/h em intervalos de as, durante 40 min., nas temperaturas de 40, 55, 70, usando uma solução de etanol acidificado, filtradas, da.



1. válvula de Nitrogênio

7. serpentina (b)

- | | |
|------------------------------------|----------------------|
| 2. válvula de saída da amostra | 8. válvula de 3 vias |
| 3. válvula controladora de fluxo | 9. saída por fora |
| 4. tampão de alimentação de teflon | 10. bomba |
| 5. reservatório | 11. agitador |
| 6. coluna de aço inox | 12. termopar |

Figura 7: Aparelho de TREF (a)- vista interna com todos os componentes numerados e (b)- vista externa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS DE ETILENO

Foram sintetizados copolímeros de etileno-propileno (EP) e os terpolímeros de etileno-propileno com 1-deceno (EPD), 1-hexeno (EPH) e 1-octadeceno (EPO) empregando-se diferentes concentrações de monômeros no meio reacional. Estes polímeros foram sintetizados utilizando-se o sistema catalítico metalocênico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO. Todas as reações foram repetidas no mínimo três vezes a fim de obter reprodutibilidade.

Parâmetros como temperatura de reação, tipo e concentração de catalisador, razão cocatalisador/catalisador e solvente utilizado são parâmetros que influenciam nas reações de polimerização e na estrutura dos polímeros. Como neste trabalho o objetivo principal foi a caracterização dos terpolímeros por RMN de ¹³C, buscou-se variar o menor número de parâmetros possível a fim de minimizar a quantidade de variáveis que pudessem influenciar na estrutura e propriedades desses polímeros.

Escolheu-se variar os tipos e as concentrações dos diferentes monômeros e a verificar a sua incorporação nos polímeros e a influência causada nas propriedades.

Primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização dos copolímeros de etileno-propileno e dos terpolímeros sintetizados por RMN de ¹³C.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS ETILENO-PROPILENO – α -OLEFINAS POR RMN DE ¹³C

5.2.1 Caracterização dos copolímeros de etileno-propileno por RMN de ¹³C

Conforme já mencionado anteriormente, existem diversos trabalhos sobre caracterização de copolímeros de etileno-propileno por RMN de ¹³C.^[83-86] Como neste trabalho o objetivo era caracterizar terpolímeros, foi realizada a síntese dos copolímeros de etileno-propileno obtidos nas mesmas condições empregadas na síntese dos terpolímeros. Os assinalamentos feitos para esses copolímeros de etileno-propileno serviram de base para a identificação do deslocamento químico dos carbonos nos terpolímeros. Os copolímeros de etileno-propileno foram sintetizados variando a razão na vazão de gás na alimentação de E/P: 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90 e 5/95. Os assinalamentos dos deslocamentos

químicos são mostrados na Tabela 4. A nomenclatura usada para os carbonos foi a de Usami e Takayama ^[152].

Tabela 4: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para copolímeros de etileno-propileno.

pico n ^o .	desloc. quim. exp, (ppm)	desloc. calc. (ppm)	seqüências	assinalamentos
1	19,50-20,30	20,61	PPP (rr)	1B1
	19,58		PPP(mrrm)	
2	19,90	19,63	EPE	1B1
3	20,57	20,12	EPP+PPE	1B1
4	20,30-21,00	20,61	PPP(mr+rm)	1B1
	20,88		PPP (mmrr)	
5	21,00-21,50	20,61	PPP(mmmr+rmmm + rmmr)	1B1
	21,39		PPP(mmmr+rmmm)	
6	21,70	20,61	PPP(mmmm)	1B1
7	24,40-24,85	24,58	PEP	$\beta\beta$ B1
7a	24,44		PPEPP	
7b	24,60		EPEPE(m)	
7c	24,66		PPEPE+EPEPP	
7d	24,82		EPEPE(r)	
8	27,18-27,43	27,27	EEP+PEE	β B1
8a	27,18		PPEE+EEPP(r)	
8b	27,24		PPEE+EEPP(m)	
8c	27,41		EPEE+EEPE	
9	28,10-28,60	28,38	PPP	brB1
10	30,00	29,96	EEE	$\delta\delta$
11	30,36	30,21	EEP	γ B1
12	30,63-30,67	30,45	EPP+PPE	brB1
13	30,70-30,96	30,46	PEEP	$\gamma\gamma$ B1
14	33,13	32,52	EPE	brB1
15	37,14-37,27	37,41	PPEP	$\alpha\gamma$ B1
			PEPP	
16	37,46	36,91	EPE EPEE	α B1
17	37,55-37,90	37,16	EPEP	$\alpha\gamma$ B1
			EEPP PPEE	
18	45,6-46,5	43,86	PPE EPPE	$\alpha\alpha$ B1
		44,11	PPPE + EPPP	$\alpha\alpha$ B1

Esses assinalamentos estão de acordo com os publicados na literatura ^[84-86] e nos serviram de base para a análise quantitativa. As equações usadas para as análises quantitativas dos copolímeros de etileno-propileno são mostradas na Tabela 5. Sempre que possível foram usados picos isolados.

Tabela 5: Equações para análises quantitativas de copolímeros de etileno-propileno.

Equações das tríades centradas em E	Equações das tríades centradas em P
$[EEE] = k I_{10}/2$	$[EPE] = k I_{14}$
$[EEP+PEE] = k I_8$	$[EPP+PPE] = k I_{12}$
$[PEP] = k I_7$	$[PPP] = k I_9$

onde : k = constante de normalização

As distribuições das seqüências de monômero calculadas pelas equações acima são mostradas nas Tabela 6. Nos copolímeros a quantidade máxima de propileno incorporado foi de 93,6%. O E 11 e o P 10 são copolímeros com baixíssima incorporação de comonômero e serão tratados neste trabalho como homopolímeros uma vez que se considerou uma vazão de gás na alimentação do reator de 100% de etileno e de propileno, respectivamente. Esta baixíssima incorporação pode ser atribuída a algum tipo de contaminação possível na linha de alimentação dos gases, já que os dois gases eram alimentados simultaneamente na mesma entrada do reator.

Tabela 6: Distribuição das tríades (em %) de copolímeros etileno-propileno obtidas por RMN de ¹³C.

	E 11	EP 5	EP 3	EP 6	EP 7	EP 8	EP 2	EP 9	P 10
[EEE]	89,0	82,6	67,0	25,4	5,2	2,9	0,9	0,0	0,6
[EEP+PEE]	9,9	9,2	19,2	30,6	20,9	10,4	2,1	0,2	0,0
[PEP]	0,8	0,7	1,6	8,6	18,2	16,6	10,3	6,2	0,0
[EPE]	0,3	5,1	10,6	19,8	18,6	9,7	2,2	0,3	0,0
[EPP+PPE]	0,0	2,4	1,5	14,1	22,3	23,5	20,1	13,6	2,1
[PPP]	0,0	0,0	0,0	1,5	14,8	37,0	64,4	79,7	97,3
[E]	99,7	92,5	87,8	64,7	44,3	29,8	13,3	6,4	0,6

[P]	0,3	7,5	12,2	35,3	55,7	70,2	86,7	93,6	99,4
-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------

Esses resultados serão melhores discutidos na análise das propriedades, quando verificou-se o efeito da adição de um termonômero no copolímero.

A seguir será detalhada a interpretação dos espectros dos terpolímeros sintetizados e faremos as análises quantitativas para obtermos os teores de incorporação e cálculos de reatividade.

5.2.2 Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno por RMN de ^{13}C

Na Figura 8 é mostrado um espectro de cada copolímero (EP, ED, PD) e do homopolímero de 1-deceno. Os assinalamentos feitos nestes espectros foram usados para auxiliar na identificação do deslocamento químico dos carbonos nos terpolímeros. Uma série de terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno com uma razão na vazão de gás de E/P: 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90 e 5/95 e com uma concentração de 1-deceno na solução de 0,088 e 0,176 mol/L foram preparadas como citado anteriormente (item 4.2). A Figura 9 mostra quatro espectros de terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno com diferentes quantidades de comonômero. Os assinalamentos dos deslocamentos químicos são mostrados na Tabela 7. A nomenclatura usada para os carbonos foi a de Usami e Takayama ^[152].

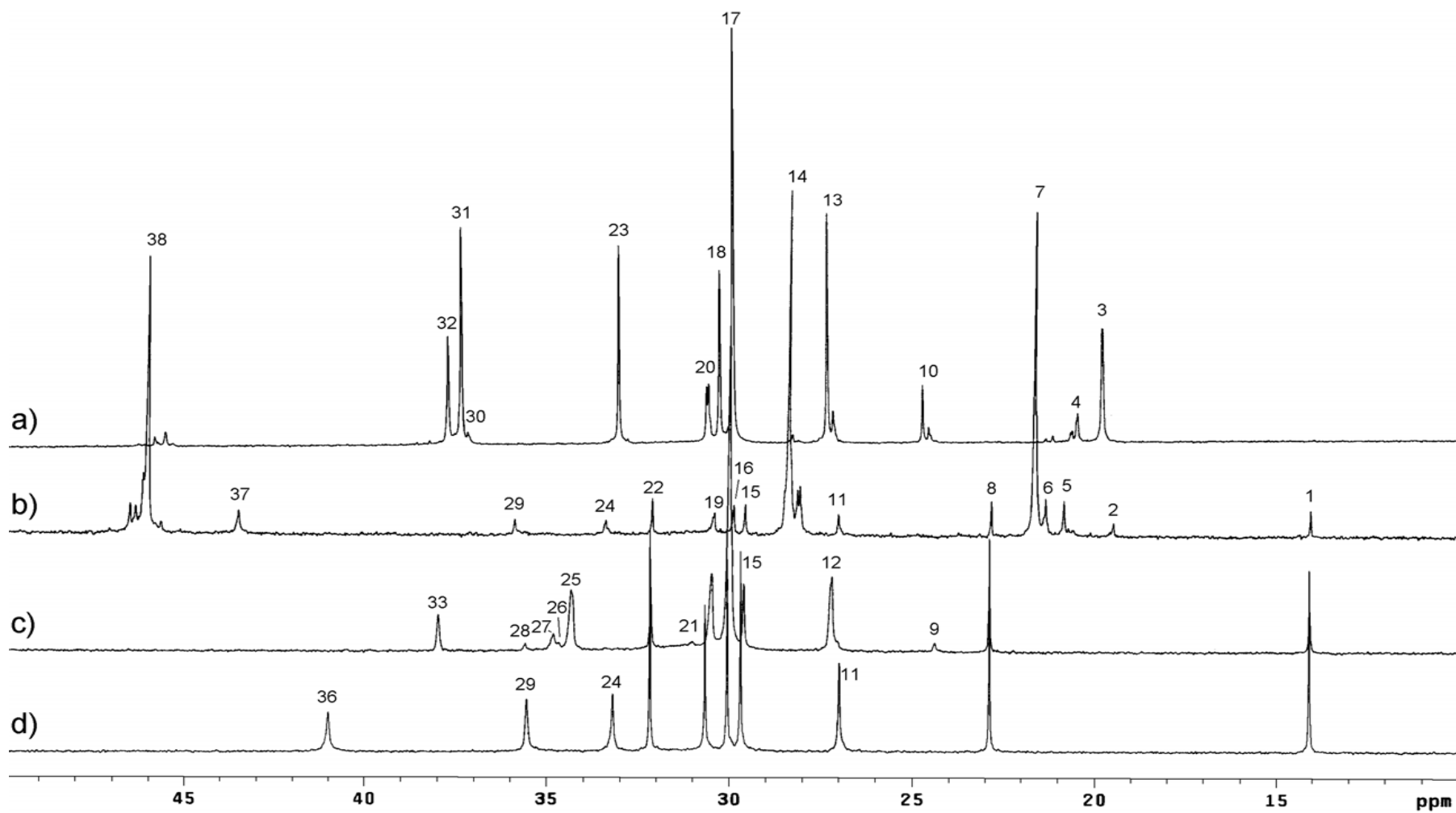


Figura 8: Espectros de RMN de ^{13}C : a) Copolímero etileno-propileno, EP 06; E = 64,7 mol%, P = 35,3 mol %; b) Copolímero propeno-1-deceno, PD 33: P = 95,1 mol%, D = 4,9 mol%; c) Copolímero eteno-1-deceno, ED30: E = 85,6 mol%, D = 14,4 mol % e d) Homopolímero de 1-deceno, D2.

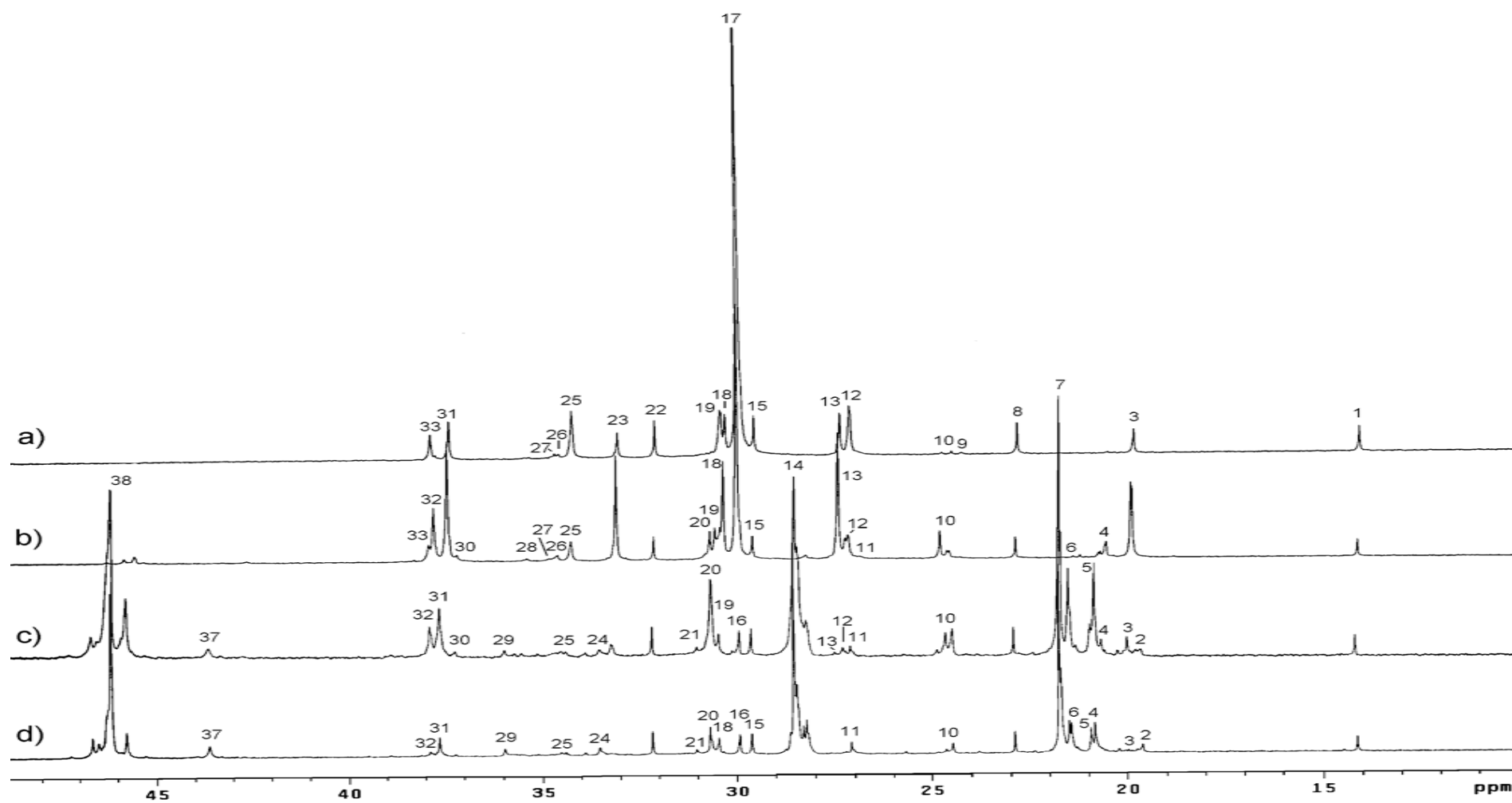


Figura 9: Espectros de RMN de ^{13}C de Terpolímeros de Eteno-propeno-1-deceno: a) EPD13: E = 86,8 mol%, P = 6,3 mol %, D = 6,9; b) EPD18: E = 67,7 mol%, P = 28,9 mol%, D = 3,4 mol%; c) EPD27: E = 12,8 mol%, P = 85,9 mol% D = 1,3 mol % e d) EPD24: E = 4,4 mol%, P = 93,3 mol%, D = 2,3 mol%.

Tabela 7: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de etileno-propileno e 1-deceno.

pico n°.	desloc. quim. exp, (ppm)	desloc. calc. (ppm)	sequências	assinalamentos
1	14,13	13,86	EDE EDD+DDE DDD PDP PDD+DDP	1B8
2	19,40-20,30 19,58	20,61	PPP (rr) PPP(mrrm)	1β1
3	19,87	19,63	EPE	1β1
4	20,55	20,12	EPP+PPE	1β1
5	20,30-21,00 20,90	20,61	PPP(mr+rm) PPP (mmrr)	1β1
6	21,00-21,50 21,40	20,61	PPP(mmmr+rmmm + rmmr) PPP(mmmr+rmmm)	1β1
7	21,71	20,61	PPP(mmmm) DPD PPD+DPP	1β1
8	22,88	22,65	DDP+PDD PDP DDD EDE EDD+DDE	2β8
9	24,30	25,08	DED	ββB8
10	24,35-24,85	24,58	PEP	ββB1
10a	24,40		PPEPP	
10b	24,57		EPEPE(m)	
10c	24,63		PPEPE+EPEPP	
10d	24,80		EPEPE(r)	
11	26,9-27,1	27,52	PDP PDD+DDP DDD	7B8
11a	26,97		PDP(r)	
11b	27,03		PDP(m)	
12	27,15	27,52	EDE EDD+DDE DEE+EED	7B8 βB8
13	27,18-27,43	27,27	EPP+PEE	βB1
13a	27,18		PPEE+EEPP(r)	
13b	27,24		PPEE+EEPP(m)	
13c	27,41		EPEE+EEPE	
14	28,16 -28,53	28,38	PPP DPD DPP+PPD	brB1
15	29,60	29,71	EDE EDD+DDE DDD PDP PDD+DDP	4B8
16	29,91	29,96	PDP PDD+DDP	5B8
17	30,00	29,96	EEE DDD EDE EDD+DDE	δδ 5B8
18	30,36	30,21	EPP	γB1
19	30,48-30,58	30,21	EDE EDD+DDE DDD EED+DEE PDD+DDP PDP	6B8 γB8 6B8
20	30,68	30,45	EPP+PPE	brB1
21	30,72-31,03	30,46	DEED PEEP	γγB8 γγB1
22	32,15	32,4	EDE EDD+DDE DDD PDP PDD+DDP	3B8
23	33,11	32,52	EPE	brB1
24	33,52	32,91	DDD PDP PDD+DDP	brB8
25	34,30	34,47	EDE EDE DEE	8B8 αB8
26	34,64	34,98	EDD+DDE	brB8
27	34,78	34,72	DED EDD EDD+DDE	αγB8 αB8 8B8
28	35,54	34,97	DDEDD	αγB8
29	35,96	34,00	PDP PDD+DDP DDD	8B8
30	37,21	37,41	PPEPP PEPP(EP)	αγB1
31	37,45	36,91	EPE PEE	αB1
32	37,80	37,16	EPEPE EPP	αγB1 αB1
33	37,94	37,05	EDE	brB8
34	39,36	39,48	PDD+DDP	ααB8
35	39,78	38,98	DDE+EDD	ααB8
36	41,00	39,48	DDD	ααB8
37	43,54	41,92	PDP PDD+DDP DPD DPP+PPD	ααB8 ααB1
38	45,6-46,7	46,16	EPEPE EPPPE PPPPP (E)PPD (P)PPD	ααB1 ααB1 ααB1 ααB1 ααB1

A região de 19,40-21,71 ppm é bastante complexa e como já mencionada e estudada em outros trabalhos está relacionada a taticidade do polipropileno ^[86]. A região entre 24,30 – 24,85 ppm correspondente às tríades DED e PEP é mostrada com mais detalhes na Figura 10. A tríade PEP deve aparecer com deslocamento químico menor do que a tríade DED de acordo com o deslocamento químico calculado 24,58 e 25,08 ppm, respectivamente, mas como é mostrado nas Figuras 8 e 9, essa posição está invertida. A ressonância correspondente à tríade DED aparece, em todos os terpolímeros, como um único pico a 24,30 ppm (pico 9). A amostra EPD 12 que é mostrada na Figura 10 foi sintetizada com uma concentração de 1-deceno diferente das estudadas neste trabalho ([D] = 0,5mol/L). Entretanto esta amostra nos auxiliou na identificação do pico 9. Considerando que a quantidade máxima de 1-deceno incorporado nos terpolímeros foi de 8,5 mol% e que esta ressonância está ausente para quantidades menores de etileno (< 14mol%) é razoável pensar que esta tríade corresponde à seqüência do tipo EDEDE(m). A tríade PEP pode aparecer com uma ou quatro ressonâncias, dependendo da quantidade de propeno da amostra.

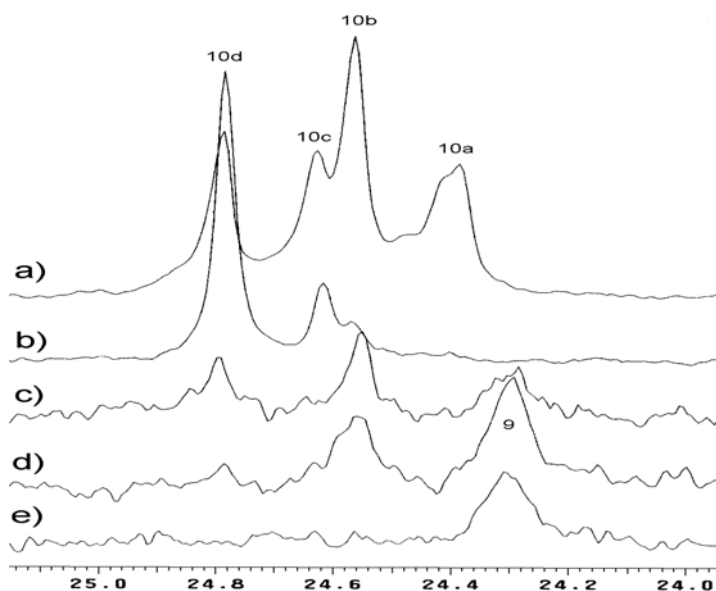


Figura 10: Espectro de RMN de ¹³C – região 24 – 25 ppm dos seguintes polimeros: a) EPD08: E = 28,9 mol%, P = 70,2 mol %, D = 0,9 mol%; b) EP06: E = 64,7 mol%, P = 35,3 mol%; c) EPD13: E = 86,8 mol%, P = 6,3 mol% D = 6,9 mol %; d) EPD12: E = 73,6 mol%, P = 9,0 mol%, D = 17,4 mol% e e) ED30: E = 85,6 mol%,D = 14,4 mol% .

Para quantidades de propeno abaixo de 6,1 mol%, como é o caso das amostras EPD 14, 15 e 16, existe somente um pico devido à tríade PEP e esta aparece a 24,57 ppm (pico 10b).

Quando existe somente pentades EPEPE como na amostra 13 (E 86,8%, P 6,3% e D 6,9%) (não há quase seqüência PP, devido à baixa quantidade de P), aparecem somente dois picos um para a seqüência EPEPE (m) a 24,57 ppm (pico 10b) e outra correspondente à seqüência EPEPE (r) a 24,80 ppm (pico 10d). Nas amostras onde a quantidade de propeno é maior como nas amostras 20 (E 47,2, P 51,7%) e 19 (E 40,5, P 52,5%) outros picos aparecem devido à seqüência PPEPE+EPEPP a 24,63 ppm (pico 10c) e PPEPP a 24,40 ppm (pico 10a).

A proximidade do pico 10a a 24,40 ppm do pico 9 a 24,30 ppm não interfere na integral do pico 9 (DED), porque é muito difícil ter uma quantidade grande de D, quando há grandes quantidades de P. No caso dos terpolímeros, não foram detectadas tríades PEP para quantidades menores do que 2,5 mol%.

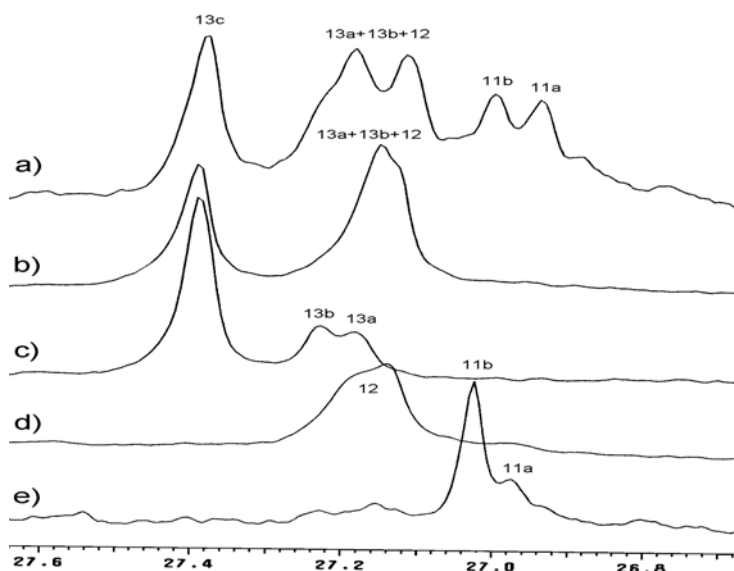


Figura 11: Espectro de RMN de ^{13}C - região de 26.8 – 27.6 ppm dos seguintes polímeros: a) EPD22: E = 22.0 mol%, P = 72.9 mol %, D = 5.1; b) EPD13: E = 86.8 mol%, P = 6.3 mol%, D = 6.9 mol %; c) EP07: E = 44.3 mol%, P = 55.7 mol%; d) ED30: E = 85.6 mol%, D = 14.4 mol % e e) EPD24: E = 4.4 mol%, P = 93.3 mol%, D = 2.3 mol%.

A ressonância 11 a 26,9-27,1 ppm (Figura 11) correspondente às tríades PDP, PDD+DDP e DDD está somente presente para quantidades razoáveis de P e D (exemplo: para a amostra 13 com baixa quantidade de P = 6,3 mol% e D=6,9 mol% este pico está ausente). Para grandes quantidades de P (exemplo, amostra 22 onde P=72,9%) aparecem dois picos o

11a (provavelmente devido a presença de tríades sindiotáticas PDP) e o 11b devido a tríade PDP isotática. A ressonância 12 correspondente aos carbonos 7B₈ das tríades EDE e EDD+DDE, em alguns casos aparece sobreposta a ressonância 13 correspondente os carbonos βB1 da seqüência EEP+PEE. De fato, a ressonância 13 a 27,18-27,43 ppm é complexa devido a taticidade. O espectro do copolímero 7, mostrado na Figura 11c mostra três picos: 13c, o principal corresponde a tétrede EPEE+EEPE e os dois menores 13b e 13a correspondente a PPEE+EEPP com diferentes taticidades. Este último pico está presente somente nos copolímeros com elevadas quantidades de P (superiores a 50 mol%). A avaliação da tríade EEP+PEE, dada pela integral I₁₃ (Tabela 5) é prejudicada para terpolímeros com grandes quantidades de P (superiores a E), quando os picos 13a e b estão presentes.

De fato quando estes picos 13a e b aparecem sobrepostos com o pico 12 o valor desta integral pode ser mal avaliada. Isto é especialmente verdadeiro para as amostras EPD 19, 21 e 23. Apesar deste problema de sobreposição do pico 12 e parte do 13, no caso de grandes quantidades de propeno os resultados quantitativos mostraram ser bastante razoáveis. Isto pode ser avaliado pelas equações $[EPE] + \frac{1}{2} [PPE+EPP] = [PEP] + \frac{1}{2} [EEP+PEE]$ e $[EDE] + \frac{1}{2} [DDE+EDD] = [DED] + \frac{1}{2} [EED+DEE]$ e $[PDP]+1/2[DDP+PDD]=[DPD]+1/2[PPD+DPP]$ ^[64] que na maioria dos casos apresentam resultados razoáveis. As equações usadas para as análises quantitativas dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno são mostradas na Tabela 8. Sempre que possível foram usados picos isolados.

Tabela 8: Equações para análises quantitativas de terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno.

Equações das tríades centradas em E	Equações das tríades centradas em P	Equações das tríades centradas em D
$[EEE] = k (I_{16}+I_{17}-I_{22})/2$	$[EPE] = k I_{23}$	$[PDP] = k (I_{29}-I_{34}-I_{36})$
$[EEP+PEE] = k I_{13}$	$[EPP+PPE] = k I_{20}$	$[DDD] = k I_{36}$
$[PEP] = k I_{10}$	$[PPP] = k (I_{14}-I_{37}+I_{29}-I_{36})$	$[DDP+PDD] = k I_{34}$
$[EED+DEE] = k (I_{12}-I_{22}+I_{11})$	$[DPP+PPD]+[DPD]= k (I_{37}-I_{29}+I_{36})$	$[EDE] = k I_{33} \quad \text{ou} = k (I_{25}-(I_{12}-I_{22}+I_{11})/2)/2$
$[DED] = k I_9$		$[EDD+DDE]= k (2*(I_{26}+I_{27}-I_9))/5$

onde: k = constante de normalização

As distribuições das seqüências de monômero calculadas pelas equações acima são mostradas nas Tabela 9 e 10. Nos terpolímeros a quantidade máxima de etileno incorporado

foi de 92%. O ED 26 e ED 30 são copolímeros de etileno-1-deceno com concentração de 1-deceno de 0,088 e 0,176 mol/L, respectivamente.

Tabela 9: Distribuição das tríades de terpolímeros obtidas por RMN de ^{13}C usando a concentração de 1-deceno na alimentação de 0,088 M.

Amostra	ED 26	EPD 16	EPD 15	EPD 18	EPD 20	EPD 23	EPD 27	EPD 25	PD 32
Tríades									
[EEE]	80,7	77,8	70,5	27,6	6,8	2,4	1,5	0,4	0,0
[EEP+PEE]	0,0	4,7	10,4	29,1	22,8	9,8	2,6	0,6	0,0
[PEP]	0,0	0,2	1,0	7,9	16,9	15,2	8,8	8,0	0,0
[EED+DEE]	12,2	8,9	8,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
[DED]	0,0	0,4	0,2	0,6	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
[EPE]	0,0	2,5	5,4	20,2	19,5	9,2	3,4	0,6	0,0
[EPP+PPE]	0,0	0,0	0,8	6,5	20,1	24,5	19,0	15,1	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	2,3	12,1	37,5	61,5	72,4	93,5
[DPP+PPD]+[DPD]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,0	2,0	1,6	2,1
[PDP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,3	0,7	3,9
[DDD]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[DDP+PDD]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6
[EDE]	6,4	5,0	3,5	2,3	0,3	0,0	0,0	0,5	0,0
[EDD+DDE]	0,6	0,5	0,2	1,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	92,9	92,0	90,1	67,7	47,2	27,4	12,8	9,1	0,0
[P]	0,0	2,5	6,1	28,9	51,7	72,2	85,9	89,7	95,6
[D]	7,1	5,5	3,8	3,4	1,1	0,5	1,3	1,2	4,4

Tabela 10: Distribuição das tríades de terpolímeros (em %) obtidas por RMN de ¹³C usando a concentração de 1-deceno na alimentação de 0,176 M.

Amostra	ED 30	EPD 14	EPD 13	EPD 17	EPD 19	EPD 21	EPD 28	EPD 24	PD 33
Triádes									
[EEE]	57,9	69,7	64,1	24,0	5,7	3,2	1,2	0,3	0,0
[EEP+PEE]	0,0	4,5	9,3	27,1	12,4	9,7	4,1	0,0	0,0
[PEP]	0,0	0,3	1,0	8,5	14,6	16,6	9,1	4,1	0,0
[EED+DEE]	23,9	14,2	12,0	6,5	7,0	1,7	0,0	0,0	0,0
[DED]	3,8	0,6	0,4	0,9	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
[EPE]	0,0	2,3	5,1	19,3	17,5	11,7	1,5	1,5	0,0
[EPP+PPE]	0,0	0,0	1,2	5,3	23,6	24,8	16,9	4,9	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	2,9	9,8	27,0	64,3	82,3	92,3
[DPP+PPD]+[DPD]	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	2,6	2,1	4,6	2,8
[PDP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,9	0,8	2,3	4,9
[DDD]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[DDP+PDD]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EDE]	12,3	7,7	6,1	3,6	4,7	1,7	0,0	0,0	0,0
[EDD+DDE]	2,1	0,7	0,8	1,8	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	85,6	89,3	86,8	67,1	40,5	31,3	14,5	4,4	0,0
[P]	0,0	2,3	6,3	27,6	52,5	66,1	84,8	93,3	95,1
[D]	14,4	8,4	6,9	5,4	7,0	2,6	0,8	2,3	4,9

A Tabela 11 mostra a percentagem molar de etileno, propileno e 1-deceno na alimentação e no terpolímero. As percentagens estão em ordem decrescente de etileno para as duas concentrações de 1-deceno 0,088 M e 0,176 M.

Tabela 11: Percentagem molar de etileno, propileno e 1-deceno na alimentação e no terpolímero.

[D] = 0,088 M na fase líquida

	E	P	D	E	P	D
	mol % na alimentação			mol % no polímero		
ED 26	54,0	0,0	46,0	92,9	0,0	7,1
EPD16	48,6	7,8	43,6	92,0	2,5	5,5
EPD15	43,7	14,9	41,4	90,1	6,1	3,8
EPD18	31,7	32,3	36,0	67,7	28,9	3,4
EPD20	17,3	53,1	29,5	47,2	51,7	1,1
EPD23	7,4	67,6	25,1	27,3	72,2	0,5
EPD27	2,7	74,3	23,0	12,8	85,9	1,3
EPD25	1,3	76,3	22,3	9,1	89,7	1,2
PD32	0,0	84,2	15,8	0,0	95,6	4,4

[D] = 0,176 M na fase líquida						
	E	P	D	E	P	D
	mol % na alimentação			mol % no polímero		
ED 30	37,0	0,0	63,0	85,6	0,0	14,4
EPD14	33,9	5,5	60,7	89,3	2,3	8,4
EPD13	30,9	10,5	58,5	86,8	6,3	6,9
EPD17	23,3	23,8	52,9	67,1	27,6	5,4
EPD19	13,4	41,0	45,6	40,5	52,5	7,0
EPD21	5,9	54,0	40,1	31,3	66,1	2,6
EPD 28	2,2	60,5	37,4	14,5	84,8	0,8
EPD24	1,1	62,4	36,5	4,4	93,3	2,3
PD 33	0,0	72,8	27,2	0,0	95,1	4,9

Os números médios de unidades consecutivas de comonômero, n_{XY} (Ex. n_{EP} número médio de seqüências de etileno entre seqüências de propeno) e suas razões de reatividade, 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 terminada com uma unidade de E) nos terpolímeros foram determinadas pelas relações abaixo. ^[64,86] Estas equações podem ser utilizadas para baixas conversões de monômero (<5%). Neste trabalho, a alimentação de etileno e propileno foi mantida constante ao longo da reação, assim somente a concentração de termonômero variou ao longo da reação. Nos terpolímeros com 1-deceno a conversão máxima de 1-deceno foi de 0,8% (Anexo III).

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

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

$$n_{ED} = \frac{[EEE] + [EED + DEE] + [DED]}{[DED] + \frac{1}{2} [EED + DEE]}$$

$$n_{DE} = \frac{[DDD] + [EDD + DDE] + [EDE]}{[EDE] + \frac{1}{2} [EDD + DDE]}$$

$$n_{PD} = \frac{[PPP] + [DPP + PPD] + [DPD]}{[DPD] + \frac{1}{2} [DPP + PPD]}$$

$$n_{DP} = \frac{[DDD] + [PDD + DDP] + [PDP]}{[PDP] + \frac{1}{2} [DDP + PDD]}$$

As razões de reatividade, r_{XY} , foram obtidas por:

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

$$X_1 [EP]$$

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

$$[PE]$$

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEP+PEE]$$

$$[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EPP+PPE]$$

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

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

$X_1 = [E]/[P]$ na alimentação

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

$$X_2 [ED]$$

$$r_{DE} = \frac{2 X_2 [DD]}{[DE]}$$

$$[DE]$$

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EED+DEE]$$

$$[DD] = [DDD] + \frac{1}{2} [EED+DEE]$$

$$[ED] = [DED] + \frac{1}{2} [EED+DEE]$$

$$[DE] = [EDE] + \frac{1}{2} [EDD+DDE]$$

$X_2 = [E]/[D]$ na alimentação

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

$$X_3 [PD]$$

$$r_{DP} = \frac{2 X_3 [DD]}{[DP]}$$

$$[DP]$$

onde:

$$[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EDD+DDE]$$

$$[DD] = [DDD] + \frac{1}{2} [PPD+DPP]$$

$$[PD] = [DPD] + \frac{1}{2} [DPP+PPD]$$

$$[DP] = [PDP] + \frac{1}{2} [DDP+PDD]$$

$X_3 = [P]/[D]$ na alimentação

Como as tríades $[DPP+PPD] + [DPD]$ não foram possíveis de serem obtidas individualmente foram feitas algumas suposições: como em todos terpolímeros há maiores quantidades de propeno do que de 1-deceno, a pequena quantidade de tríades $[DPP+PPD] + [DPD]$ obtidas em alguns casos foi considerada como sendo devida somente a presença da tríade $[DPP+PPD]$, já a tríade $[DPD]$ foi considerada igual a zero.

A Tabela 12 mostra os valores dos números médios de unidades consecutivas de comonômero e suas razões de reatividade.

Tabela 12: Números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C .

[D] = 0,088 M na fase líquida															
	n_{EP}	n_{PE}	r_{EP}	r_{PE}	$r_{EP}r_{PE}$	n_{ED}	n_{DE}	r_{ED}	r_{DE}	$r_{ED}r_{DE}$	n_{PD}	n_{DP}	r_{PD}	r_{DP}	$r_{PD}r_{DP}$
ED26	-	-	-	-	-	30,50	1,05	24,28	0,11	2,6	-	-	-	-	-
EPD16	32,84	1,00	10,22	0,00	0,0	35,75	1,05	30,27	0,11	3,3	-	-	-	-	-
EPD15	13,15	1,07	8,29	0,38	3,1	37,71	1,03	33,83	0,07	2,3	-	-	-	-	-
EPD18	2,87	1,23	3,82	0,46	1,7	33,69	1,19	35,99	0,33	11,8	-	-	-	-	-
EPD20	1,64	1,75	3,95	0,49	1,9	20,31	1,61	31,22	0,72	22,4	-	-	-	-	-
EPD23	1,36	3,32	6,56	0,51	3,3	-	-	-	-	-	75,76	1,00	55,52	0,00	0,0
EPD27	1,27	6,49	15,06	0,40	6,0	-	-	-	-	-	62,85	1,00	38,29	0,00	0,0
EPD 25	1,09	10,80	10,93	0,33	3,6	-	-	-	-	-	90,45	1,00	52,29	0,00	0,0
PD32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90,35	1,07	33,53	0,70	23,5

[D] = 0,176 M na fase líquida															
	n_{EP}	n_{PE}	r_{EP}	r_{PE}	$r_{EP}r_{PE}$	n_{ED}	n_{DE}	r_{ED}	r_{DE}	$r_{ED}r_{DE}$	n_{PD}	n_{DP}	r_{PD}	r_{DP}	$r_{PD}r_{DP}$
ED30	-	-	-	-	-	10,85	1,08	15,08	0,09	1,4	-	-	-	-	-
EPD14	28,90	1,00	9,05	0,00	0,0	22,05	1,05	35,90	0,05	1,9	-	-	-	-	-
EPD13	13,11	1,10	8,23	0,61	5,0	24,09	1,07	41,82	0,07	2,9	-	-	-	-	-
EPD17	2,70	1,25	3,47	0,50	1,7	15,12	1,20	29,80	0,18	5,4	-	-	-	-	-
EPD19	1,57	1,74	3,51	0,48	1,7	6,32	1,17	14,71	0,10	1,4	14,31	1,00	29,60	0,00	0,0
EPD21	1,38	2,63	6,88	0,36	2,5	11,69	1,00	65,89	0,00	0,0	22,93	1,00	32,57	0,00	0,0
EPD28	1,30	8,33	16,35	0,53	8,7	-	-	-	-	-	64,00	1,00	77,89	0,00	0,0
EPD24	1,06	22,32	7,34	0,75	5,5	-	-	-	-	-	37,92	1,00	43,19	0,00	0,0
PD33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	68,00	1,00	50,07	0,00	0,0

A análise da razão de reatividade dos monômeros leva a seguintes observações descritas a seguir.

A homopolimerização do etileno é favorecida em todos os casos em relação a copolimerização do etileno-propileno para as cadeias em crescimento terminadas em etileno (os valores de r_{EP} são todos elevados).

Esta homopolimerização é ainda mais favorecida para grandes quantidades de etileno na alimentação (Tabela 11) de 30 a 48 mol % (amostras EPD 16, 15, 14 e 13) onde r_{EP} varia entre 8,2 e 10,3 e o número médio de unidades consecutivas (n_{EP}) indica que o etileno aparece como homosequência entre unidades de propeno isoladas (Tabela 12). Para concentrações médias de etileno de 13 – 32 mol % (amostras EPD 18, 20, 17 e 19) na alimentação a razão de reatividade r_{EP} permanece constante 3,5 – 3,9 e o n_{EP} é próximo a 2, mostrando um comportamento randômico. Para baixos teores de etileno na alimentação (1 – 7 mol%) (amostras EPD 23, 27, 25, 21, 28 e 24), a inserção de propeno na cadeia em crescimento terminada por etileno torna-se mais difícil ainda (r_{EP} são elevados), e o propeno aparece como uma homosequência entre unidades de etileno isoladas.

Quando a cadeia em crescimento termina em propeno, a copolimerização com o etileno é favorecida como é esperado para um monômero mais impedido. Todos os valores de r_{PE} permanecem próximos a 0,5. A relação $r_{EP} \cdot r_{PE}$ mostra que a copolimerização do etileno com o propeno apresenta um comportamento randômico para quantidades razoáveis de ambos comonômeros na solução. Quando um destes comonômeros começa a predominar este comonômero tem a tendência de formar blocos.

A homopolimerização do etileno é ainda mais favorecida sobre a copolimerização quando 1-deceno é o comonômero ($r_{ED} = 30 - 40$). A copolimerização do etileno com 1-deceno torna-se ainda mais difícil de ocorrer em presença de grandes quantidades de propeno. (Ex.: para 54.0 mol % de propeno na alimentação (EPD 21) r_{ED} é 66.0 e para $[P] > 60$ mol% (EPD 23, 27, 28 e 24) a copolimerização não ocorre (veja ausência de tríades ED na Tabela 9 e 10). O comprimento médio das seqüências de comonômero mostra que em todos os casos aparecem blocos de etileno entre unidades isoladas de 1-deceno.

Quando a cadeia em crescimento é terminada por uma unidade de 1-deceno, a copolimerização com o etileno é favorecida sobre a homopolimerização do 1-deceno, como é esperado para um grande monômero (r_{DE} são todos <1).

Para cadeias em crescimento terminadas em propeno, a homopolimerização do propeno é favorecida sobre a copolimerização com 1-deceno. Para pequenas quantidades de propeno, inferior a 40mol% na alimentação não há reação entre o propeno e 1-deceno. Acima desta quantidade a homopolimerização do propeno é favorecida sobre a copolimerização com 1-deceno. r_{PD} varia de 35-55 para a concentração de 1-deceno 0,088 M e de 23-42 (exceto

para EDP 21 no qual o valor fica fora do esperado) para maiores concentrações de 1-deceno na alimentação, mostrando que com maiores concentrações de 1-deceno a copolimerização com o propeno é favorecida. O comprimento médio das seqüências de comonômero mostra que em todos os casos aparecem blocos de propeno entre unidades isoladas de 1-deceno.

5.2.3 Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno por RMN de ^{13}C

Na Figura 12 é mostrado um espectro de cada copolímero (EP, EH e, PH) e do homopolímero de 1-hexeno. Os assinalamentos feitos nestes espectros foram usados para auxiliar na identificação do deslocamento químico dos carbonos nos terpolímeros. Uma série de terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno com uma razão na vazão de gás de E/P: 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90 e 5/95 e com uma concentração de 1-hexeno na solução de 0,088 e 0,176 mol/L foram preparadas como citado no item 4.2. A Figura 13 mostra quatro espectros de terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno com diferentes quantidades de comonômero. Os assinalamentos dos deslocamentos químicos são mostrados na Tabela 13. A nomenclatura usada para os carbonos foi a de Usami e Takayama. ^[152]

A região de 19,50 – 21,70 ppm como já mencionada anteriormente se refere a taticidade do propeno. Assim como já descrito para o terpolímero com 1-deceno, a tríade HEH (24,38 ppm) também aparece com deslocamento químico menor do que a tríade PEP (24,40 – 24,85 ppm), embora o deslocamento químico calculado seja de 25,08 e 24,58 ppm, respectivamente. Nos terpolímeros com elevados teores de eteno e propeno (EPH 52), a tríade PEP aparece com vários picos devido à diferença de taticidade (Figura 13). Esta região juntamente com a região a 27,28 – 27,43 ppm foram detalhadas no item 5.2.2.

Algumas ressonâncias apresentam um pico como um multiplete (vários desdobramentos do pico) devido a diferença de taticidade dos carbonos nas mesmas tríades, é o caso dos picos 24 a 34,60-34,90 ppm, pico 25 a 35,53 ppm, pico 26 a 34,50-35,55 ppm, pico 27 a 37,14-37,27 ppm e pico 29 a 37,55-37,90 ppm.

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

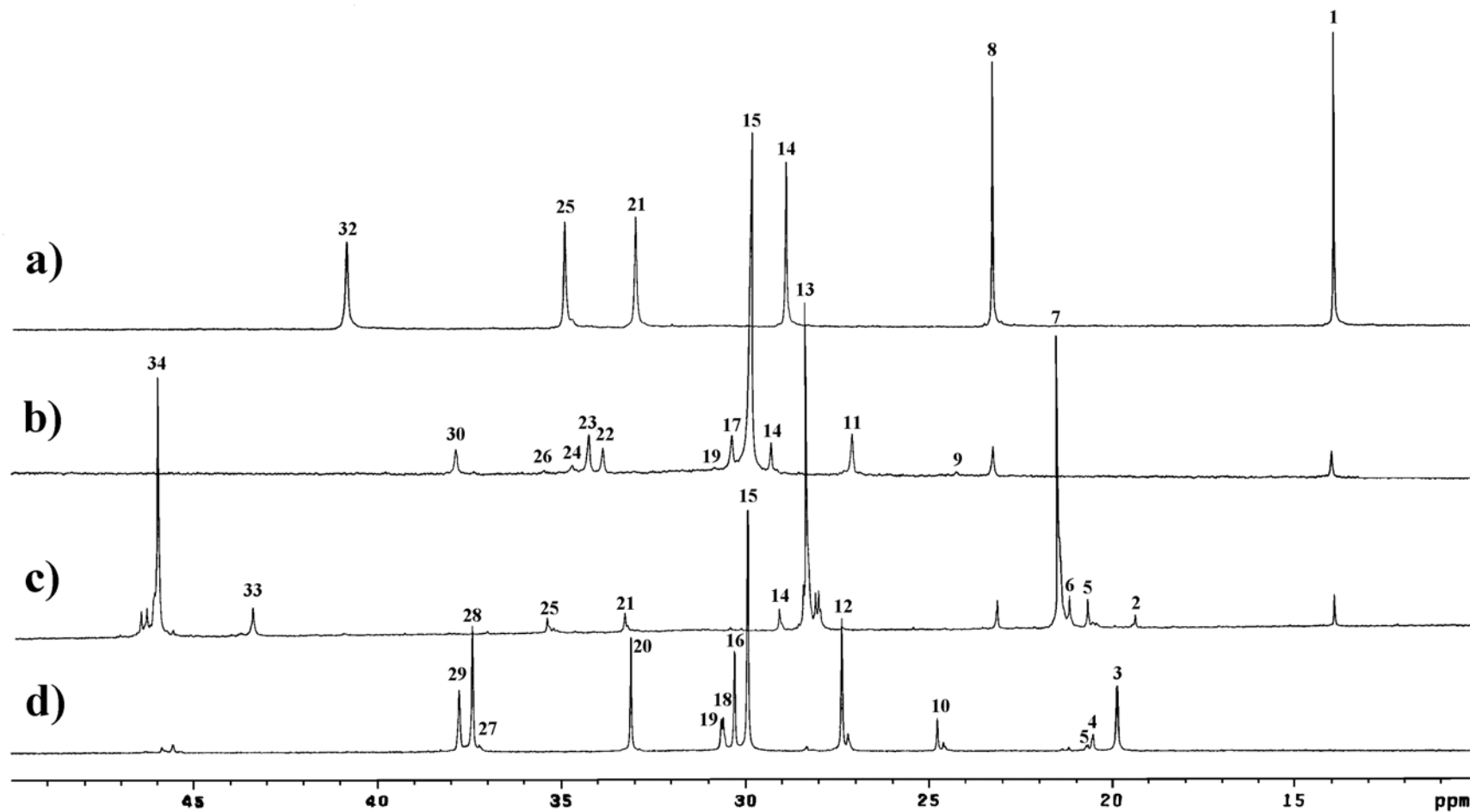


Figura 12: Espectro de RMN de ^{13}C a) homopolímero de 1-hexeno, b) copolímero etileno -1-hexeno EH 48 (E= 90,5 mol%, H= 9,5 mol %), c) copolímero propileno -1-hexeno PH 47 (P = 93,5 mol%, H = 6,5 mol %, e d) copolímero etileno-propileno EP 06 (E=64,7 mol%, P = 35,3 mol%).

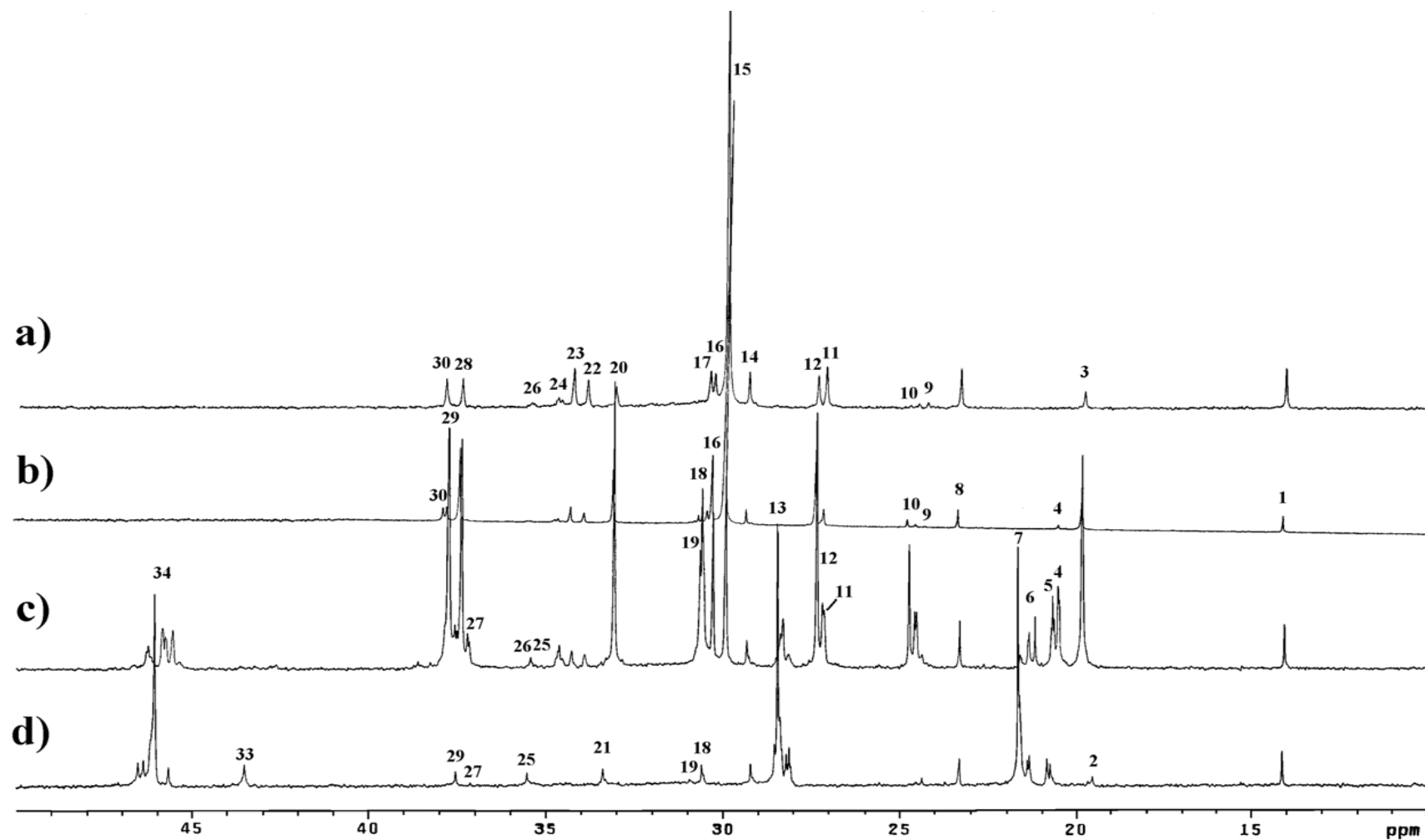


Figura 13: Espectro de RMN de ^{13}C dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno: a) EPH 39 (E = 87,7 mol%, P = 3,9 mol %, H = 8,4 mol %), b) EPH 40 (E = 82,6 mol%, P = 14,0 mol%, H = 3,4 mol%), c) EPH 52 (E = 53,9 mol%, P = 44,4 mol%, H = 1,6 mol %), e d) EPH 45 (E = 1.8 mol%, P = 93.7 mol%, H = 4.5 mol%).

Tabela 13: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de etileno-propileno e 1-hexeno.

pico n ^o .	desloc. quim. exp, (ppm)	desloc. calc. (ppm)	seqüências	assinalamentos
1	14,16	13,86	EHE EHH+HHE HHH PHP PHH+HHP	1B4
2	19,50-20,30 19,58	20,61	PPP (rr) PPP(mrrm)	1B1
3	19,90	19,63	EPE	1B1
4	20,57	20,12	EPP+PPE	1B1
5	20,30-21,00 20,88	20,61	PPP(mr+rm) PPP (mmrr)	1B1
6	21,00-21,50 21,39	20,61	PPP(mmmr+rmmm + rmmr) PPP(mmmr+rmmm)	1B1
7	21,70	20,61	PPP(mmmm) HPH PPH+HPP	1B1
8	23,30-23,39	22,90	EHE EHH+HHE PHP HHP+PHH HHH	2B4
9	24,38	25,08	HEH	ββB4
10	24,40-24,85	24,58	PEP	ββB1
10a	24,44		PPEPP	
10b	24,60		EPEPE(m)	
10c	24,66		PPEPE+EPEPP	
10d	24,82		EPEPE(r)	
11	27,20	27,52	EEH+HEE	βB4
12	27,18-27,43	27,27	EPP+PEE	βB1
12a	27,18		PPEE+EEPP(r)	
12b	27,24		PPEE+EEPP(m)	
12c	27,41		EPEE+EEPE	
13	28,10-28,60	28,38	PPP HPH PPH+HPP	brB1
14	29,39-29,41	29,96	EHE EHH+HHE PHP PHH+HHP HHH	3B4
15	30,00	29,96	EEE	δδ
16	30,36	30,21	EEP	γB1
17	30,48	30,21	EEH+HEE	γB4
18	30,63-30,67	30,45	EPP+PPE	brB1
19	30,70-30,96	30,46	PEEP+HEEH	γγB1
20	33,13	32,52	EPE	brB1
21	33,30-33,57	32,91	HHH PHP PHH+HHP	brB4
22	33,96	34,22	EHE	4B4
23	34,33	34,47	EHEE EHEE EHH+HHE	αB4 4B4
24	34,60-34,90	34,72	HEHE EHEH EEHH HHEE	αγB4 αB4
25	35,53	34,72	HHH PHP PHH+HHP	4B4
26	34,50-35,55	34,97 34,98	HEHH HHEH EHH+HHE	αγB4 brB4
27	37,14-37,27	37,41	PPEP PEPP	αγB1
28	37,46	36,91	EPE EPEE	αB1
29	37,55-37,90	37,16	EPEP EEPP PPEE	αγB1 αB1
30	37,94	37,05	EHE	brB4
31	38,6	38,98	HHE	ααB4
32	40,97-41,40	39,48	PHH+HHP HHH	ααB4
33	43,53	41,92	PHP HPH HPP	ααB4 ααB1
34	45,6-46,5	43,86 44,11 44,36	PPE EPPE PPPE + EPPP PPPP PPH	ααB1 ααB1 ααB1

Feitas as devidas atribuições partimos para a análise quantitativa. As equações abaixo podem ser obtidas facilmente com base nas atribuições mostradas na Tabela 13. Os valores

quantitativos das tríades centradas em E foram facilmente obtidos utilizando a intensidade do pico que representam estas tríades.

$$[EEE] = I_{15}/2$$

$$[EEP+PEE] = I_{12}$$

$$[PEP] = I_{10}$$

$$[EEH+HEE] = I_{11}$$

$$[HEH] = I_9$$

Já os valores quantitativos das tríades centradas em P e H nem sempre foram obtidos utilizando a intensidade de um único pico. Isto pode ser observado nas equações abaixo:

$$[EPE] = I_{20}$$

$$[EPP+PPE] = I_{18}$$

$$[PPP] + [PPH] = I_{13}-I_{33}+I_{25}$$

$$[HPP]+ [HPH] = I_{33}-I_{25}$$

$$[PHP] = I_{25}$$

$$[HHH] + [HHP+PHH] = I_{32}$$

$$[EHE] = I_{22}$$

$$[EHH+HHE]= I_{26}$$

Como para a análise quantitativa devemos trabalhar, preferencialmente, com os valores das tríades isoladas, algumas considerações puderam ser feita com a análise de todos os espectros desses terpolímeros. Nos espectros analisados não há ressonância a 40,97 – 41,40 ppm. Assim, podemos afirmar que não há formação das seqüências [HHP+PHH] e [HHH]. Assim [HHP+PHH] = $I_{32} = 0$ e [HHH] = $I_{32} = 0$.

Da mesma forma, não há formação da seqüência HHPHH o que nos permite afirmar que a tríade HPH também não é formada. Logo [HPH] = 0

O pico a 35,53 ppm (I_{25}) é atribuído ao carbono 4B₄ das tríades [HHH], [PHP] e [HHP+ PHH] (ver Tabela 13). Como visto anteriormente as tríades [HHP+PHH] e [HHH] não são formadas assim a intensidade do pico 25 é referente somente dos carbonos da tríade [PHP]. Assim [PHP] = I_{25} . Com essas observações a tríade [HPP] pode ser quantificadas através da equação:

$$[HPP] = I_{33}-I_{25} , \quad \text{pois } [HPH] = 0.$$

Como normalmente as tríades [HPP] e [PPH] são iguais temos que:

$$[HPP +PPH] = 2(I_{33}-I_{25})$$

Desta forma, a tríade [PPP] fica representada pela equação:

$$[PPP] = I_{13}-I_{33}+I_{25}(-I_{33}+I_{25}) = I_{13}-2I_{33}+2I_{25}$$

A Tabela 14 mostra as equações finais empregadas nas análises quantitativas.

Tabela 14: Equações para análise quantitativa de terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno.

Equações das tríades centradas em E	Equações das tríades centradas em P	Equações das tríades centradas em D
$[EEE] = k I_{15}/2$	$[EPE] = k I_{20}$	$[PHP] = k I_{25}$
$[EEP+PEE] = k I_{12}$	$[EPP+PPE] = k I_{18}$	$[HHH] = 0$
$[PEP] = k I_{10}$	$[PPP] = k (I_{13}-2I_{33}+2I_{25})$	$[HHP+PHH] = 0$
$[EEH+HEE] = k I_{11}$	$[HPP + PPH] = k 2(I_{33}-I_{25})$	$[EHE] = k I_{30}$
$[HEH] = k I_9$	$[HPH] = 0$	$[EHH+HHE]= k I_{26}$

k= constante de normalização

As distribuições das seqüências de monômero calculadas pelas equações acima são mostradas nas Tabela 15 e 16.

Tabela 15: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ¹³C usando a concentração de 1-hexeno na alimentação de 0,088 M.

Amostra Tríades	EH 48	EPH 38	EPH 40	EPH 50	EPH 52	EPH 54	EPH 42	EPH 44	PH 46
[EEE]	71,3	70,6	53,9	31,1	8,3	6,3	0,0	0,0	0,0
[EEP+PEE]	0,0	10,6	20,4	28,8	22,9	8,1	0,7	0,0	0,0
[PEP]	0,0	1,2	2,9	8,7	17,9	11,6	6,8	3,3	0,0
[EEH+HEE]	17,0	5,9	5,0	5,0	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0
[HEH]	2,2	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EPE]	0,0	6,8	11,8	19,3	21,1	7,8	0,8	0,0	0,0
[EPP+PPE]	0,0	1,1	2,2	4,9	14,3	22,3	13,2	7,4	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	0,6	5,9	36,9	74,8	83,5	93,9
[HPP+PPH]	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	5,4	2,6	3,3	3,0
[HPH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[PHP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,6	1,3	2,5	3,1
[HHH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[HHP+PHH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EHE]	8,9	3,3	2,9	1,4	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
[EHH+HHE]	0,6	0,1	0,5	0,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	90,5	88,6	82,6	73,4	53,9	26,0	7,5	3,6	0,0
[P]	0,0	8,0	14,0	24,9	44,4	72,4	91,3	94,0	96,9
[H]	9,5	3,4	3,4	1,7	1,6	1,6	1,3	2,5	3,1

Tabela 16: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ¹³C usando a concentração de 1-hexeno na alimentação de 0,176 M.

Amostra Tríades	EH 49	EPH 39	EPH 41	EPH 51	EPH 53	EPH 55	EPH 43	EPH 45	PH 47
[EEE]	69,3	64,2	50,7	26,5	5,4	2,7	0,0	0,0	0,0
[EEP+PEE]	0,0	8,7	17,1	29,0	18,6	5,1	0,5	0,1	0,0
[PEP]	0,0	1,6	3,2	8,3	18,4	14,0	5,3	1,7	0,0
[EEH+HEE]	18,6	12,0	8,8	5,6	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0
[HEH]	2,0	1,2	1,4	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EPE]	0,0	3,5	10,9	18,8	18,4	4,7	1,4	0,0	0,0
[EPP+PPE]	0,0	0,5	1,8	6,9	20,8	24,6	13,2	5,6	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	0,5	10,9	42,8	74,7	77,1	84,8
[HPP+PPH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	5,0	2,5	11,1	8,7
[HPH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[PHP]	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	1,1	2,5	4,5	6,5
[HHH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[HHP+PHH]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[EHE]	9,6	7,1	4,9	2,8	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
[EHH+HHE]	0,4	1,3	1,3	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[E]	90,0	87,7	81,2	70,0	46,1	21,8	5,7	1,8	0,0
[P]	0,0	3,9	12,7	26,2	50,8	77,1	91,8	93,7	93,5
[H]	10,0	8,4	6,1	3,8	3,1	1,1	2,5	4,5	6,5

Com os valores obtidos nas Tabelas 15 e 16, verifica-se que em geral o teor de 1-hexeno incorporado tende a decrescer no terpolímero quando o teor de propeno incorporado aumenta. Isto foi observado para as duas concentrações de 1-hexeno utilizadas. Este comportamento já foi observado nos terpolímeros com 1-deceno. Já para os terpolímeros com altas concentrações de propeno e baixas de etileno observa-se que o teor de 1-hexeno incorporado aumenta. Há uma competição entre o propileno e o 1-hexeno para a coordenação no sítio ativo e como o propeno é menor, há uma preferência por sua coordenação no sítio.

A Tabela 17 mostra a percentagem molar de etileno, propileno e 1-hexeno na alimentação e no terpolímero. As percentagens estão em ordem decrescente de etileno para as duas concentrações de 1-hexeno 0,088 M e 0,176 M.

Tabela 17: Percentagem molar de etileno, propileno e 1-hexeno na alimentação e no terpolímero.

[H] = 0,088 M na fase líquida

	E	P	H	E	P	H
	mol % na alimentação			mol % no polímero		
EH 48	54,0	0,0	46,0	90,5	0,0	9,5
EPH 38	48,6	7,8	43,6	88,6	8,0	3,4
EPH 40	43,7	14,9	41,4	82,6	14,0	3,4
EPH 50	31,7	32,3	36,0	73,4	24,9	1,7
EPH 52	17,3	53,1	29,5	53,9	44,4	1,6
EPH 54	7,4	67,6	25,1	26,0	72,4	1,6
EPH 42	2,7	74,3	23,0	7,5	91,3	1,3
EPH 44	1,3	76,3	22,3	3,6	94,0	2,5
PH 46	0,0	84,2	15,8	0,0	96,9	3,1

[H] = 0,176 M na fase líquida

	E	P	D	E	P	D
	mol % na alimentação			mol % no polímero		
EH 49	37,0	0,0	63,0	90,0	0,0	10,0
EPH 39	33,9	5,5	60,7	87,7	3,9	8,4
EPH 41	30,9	10,5	58,5	81,2	12,7	6,1
EPH 51	23,3	23,8	52,9	70,0	26,2	3,8
EPH 53	13,4	41,0	45,6	46,1	50,8	3,1
EPH 55	5,9	54,0	40,1	21,8	77,1	1,1
EPH 43	2,2	60,5	37,4	5,7	91,8	2,5
EPH 45	1,1	62,4	36,5	1,8	93,7	4,5
PH 47	0,0	72,8	27,2	0,0	93,5	6,5

Como feito para o terpolímero etileno-propileno-1-deceno, os números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e as razões de reatividade (r_{XY}) nos terpolímeros foram determinadas pelas equações abaixo. ^[64,86] Como mencionado anteriormente, essas equações podem ser utilizadas para baixas conversões de monômero (<5%). Nos terpolímeros com 1-hexeno a conversão máxima de 1-hexeno foi de 0,5% (Anexo III).

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

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

$$n_{EH} = \frac{[EEE] + [EEH + HEE] + [HEH]}{[HEH] + \frac{1}{2} [EEH + HEE]}$$

$$n_{HE} = \frac{[HHH] + [EHH + HHE] + [EHE]}{[EHE] + \frac{1}{2} [EHH + HHE]}$$

$$n_{PH} = \frac{[PPP] + [HPP + PPH] + [HPH]}{[HPH] + \frac{1}{2} [HPP + PPH]}$$

$$n_{HP} = \frac{[HHH] + [PHH + HHP] + [PHP]}{[PHP] + \frac{1}{2} [HHP + PHH]}$$

As razões de reatividade, r_{XY} , foram obtidas por:

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

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

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEP + PEE]$$

$$[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EPP + PPE]$$

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

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

$X_1 = [E]/[P]$ na alimentação

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

$$r_{HE} = \frac{2 X_2 [HH]}{[HE]}$$

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEH + HEE]$$

$$[HH] = [HHH] + \frac{1}{2} [EHH + HHE]$$

$$[EH] = [HEH] + \frac{1}{2} [EEH + HEE]$$

$$[HE] = [EHE] + \frac{1}{2} [EHH + HHE]$$

$X_2 = [E]/[H]$ na alimentação

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

$$X_3 [PH]$$

$$r_{HP} = \frac{2 X_3 [HH]}{[HP]}$$

$$[HP]$$

onde:

$$[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EHH+HHE]$$

$$[HH] = [HHH] + \frac{1}{2} [PPH+HPP]$$

$$[PH] = [HPH] + \frac{1}{2} [HPP+PPH]$$

$$[HP] = [PHP] + \frac{1}{2} [HHP+PHH]$$

$X_3 = [P]/[H]$ na alimentação

Os valores obtidos pelos números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C .

[H] = 0,088 M na fase líquida

	n_{EP}	n_{PE}	r_{EP}	r_{PE}	$r_{EP}r_{PE}$	n_{EH}	n_{HE}	r_{EH}	r_{HE}	$r_{EH}r_{HE}$	n_{PH}	n_{HP}	r_{PH}	r_{HP}	$r_{PH}r_{HP}$
EH 48	-	-	-	-	-	16,95	1,03	12,73	0,08	1,0	-	-	-	-	-
EPH 38	12,70	1,07	3,77	0,93	3,5	47,28	1,02	40,57	0,05	1,9	-	-	-	-	-
EPH 40	5,88	1,08	3,32	0,50	1,7	40,92	1,08	36,82	0,17	6,3	-	-	-	-	-
EPH 50	2,97	1,14	4,02	0,28	1,1	29,10	1,08	30,76	0,14	4,4	-	-	-	-	-
EPH 52	1,67	1,46	4,13	0,30	1,2	10,87	1,24	15,09	0,29	4,3	5,85	1,00	5,40	0,00	0,0
EPH 54	1,67	3,53	12,22	0,55	6,7	-	-	-	-	-	15,55	1,00	10,79	0,00	0,0
EPH 42	1,05	12,05	2,73	0,80	2,2	-	-	-	-	-	60,17	1,00	36,56	0,00	0,0
EPH 44	1,05	22,16	5,24	0,73	3,8	-	-	-	-	-	52,47	1,00	30,13	0,00	0,0
PH 46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64,16	1,00	23,62	0,00	0,0

continuação tabela 18:

[H] = 0,176 M na fase líquida

	n_{EP}	n_{PE}	r_{EP}	r_{PE}	$r_{EP}r_{PE}$	n_{EH}	n_{HE}	r_{EH}	r_{HE}	$r_{EH}r_{HE}$	n_{PH}	n_{HP}	r_{PH}	r_{HP}	$r_{PH}r_{HP}$
EH 49	-	-	-	-	-	15,90	1,02	23,66	0,02	0,6	-	-	-	-	-
EPH 39	12,50	1,06	3,71	0,76	2,8	21,52	1,08	34,99	0,09	3,2	-	-	-	-	-
EPH 41	6,03	1,08	3,42	0,45	1,5	20,99	1,12	35,92	0,12	4,4	-	-	-	-	-
EPH 51	2,80	1,18	3,67	0,35	1,3	18,97	1,14	38,53	0,12	4,8	-	-	-	-	-
EPH 53	1,53	1,74	3,25	0,48	1,6	9,84	1,00	26,68	0,00	0,0	32,23	1,00	69,47	0,00	0,0
EPH 55	1,32	4,23	5,79	0,70	4,1	-	-	-	-	-	19,08	1,00	26,82	0,00	0,0
EPH 43	1,04	11,21	2,26	0,74	1,7	-	-	-	-	-	60,86	1,00	73,98	0,00	0,0
EPH 45	1,02	29,70	2,08	0,99	2,1	-	-	-	-	-	15,93	1,00	17,48	0,00	0,0
PH 47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,38	1,00	15,25	0,00	0,0

Com os resultados apresentados na Tabela 18 foi possível fazer uma análise da microestrutura desses polímeros. Para os terpolímeros com elevadas concentrações de etileno (>30 mol%) na alimentação (ver Tabela 17) (EPH 38, 40, 39, e 41), é observado que ocorre a formação de blocos de etileno entre unidades de propileno ($n_{EP} = 5,9 - 12,7$ e $n_{PE} \approx 1,1$). Quando a quantidade de propeno começa a ser superior à quantidade de etileno na alimentação (EPH 54, 42, 44, 55, 43 e 45) tem-se a formação de blocos de propeno entre unidades de etileno ($n_{PE} = 3,5 - 29,7$). Os valores de razões de reatividade r_{EP} estão próximos a 4 e $r_{PE} = 0,3 - 0,9$, mostrando que em todos os casos a homopolimerização do etileno é favorecida em relação a copolimerização com o propeno. A relação $r_{EP}r_{PE}$ mostra que a copolimerização entre o etileno e o propileno é randômica ($r_{EP}r_{PE} \approx 1$) somente em alguns casos onde a quantidade de etileno e propileno na alimentação não é muito diferenciada (EPH 50, 52, 51, 53). Em todos os casos, o 1-hexeno é incorporado como unidades isoladas entre blocos de etileno ($n_{EH} = 10 - 47$ e $n_{HE} = 1$) ou blocos de propileno ($n_{PH} = 6 - 61$ e $n_{HP} = 1$). A homopolimerização do etileno e do propileno é sempre favorecida sobre a copolimerização com o 1-hexeno ($r_{EH} = 15 - 40$ e $r_{HE} = 0,05 - 0,2$ e $r_{PH} = 5 - 74$ e $r_{HP} = 0$).

5.2.4 Caracterização dos terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno por RMN de ^{13}C

Na Figura 14 são mostrados os espectros dos copolímeros (EO e PO) e terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno (EPO) sintetizados, como os demais terpolímeros já apresentados neste trabalho. Os assinalamentos dos deslocamentos químicos são mostrados na Tabela 19. A nomenclatura usada para os carbonos foi a de Usami e Takayama. ^[152]

As regiões de 19,50 – 21,70 ppm e a região de 27,28 – 27,43 ppm já foram detalhadas nos itens 5.2.2 e 5.2.3.

A mudança que ocorre nos assinalamentos para os terpolímeros com o 1-octadeceno em relação aos terpolímeros com 1-deceno está na contribuição dos carbonos 5-13 B_{16} que apresentam ressonância na região de 29,91 – 30 ppm.

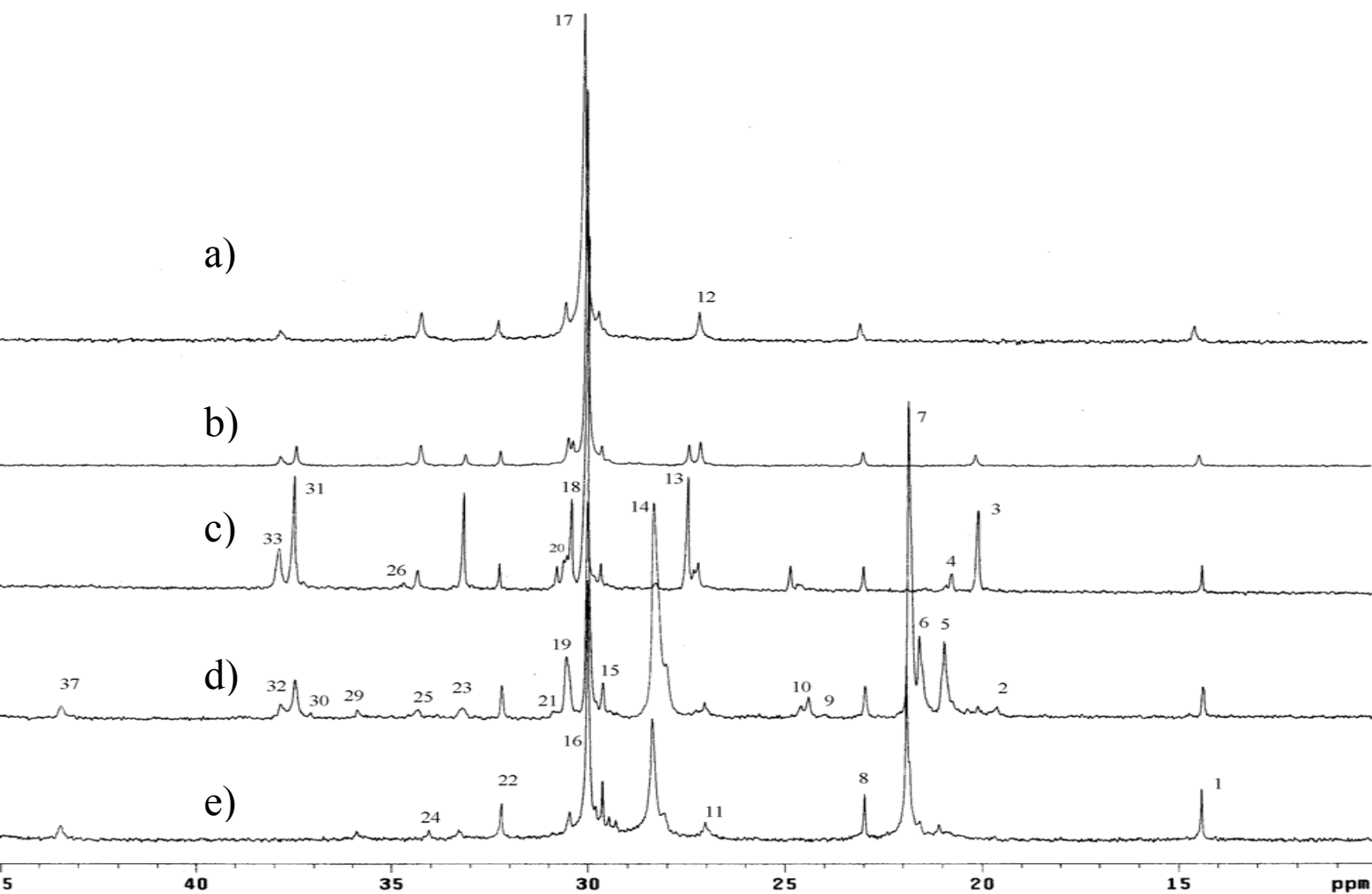


Figura 14: Espectro de RMN de ^{13}C : a) copolímero etileno -1-octadeceno EO 56 (E = 87,5 mol%, O = 12,5 mol %), b) EPO 58 (E = 88,2 mol%, P = 4,1 mol %, O = 7,7 mol %), c) EPO 62 (E = 65,8 mol%, P = 29,1 mol %, O = 5,1 mol %), d) EPO 70 (E = 8,7 mol%, P = 85,4 mol %, O = 5,9 mol %), e) copolímero propileno -1-octadeceno PO 73 (P = 87,0- mol%, O = 13,0 mol %)

Tabela 19: Assinalamentos e deslocamentos químicos calculados e observados para terpolímeros de etileno-propileno e 1-octadeceno.

pico n.º	desloc. quim. exp, (ppm)	desloc. calc. (ppm)	Tríades	Assinalamentos
1	14,13	13,86	EOE EOO/OOE OOO POP POO/OOP	1B16
2	19,40-20,30 19,58	20,61	PPP (rr) PPP(mrrm)	1β1
3	19,87	19,63	EPE	1β1
4	20,55	20,12	EPP+PPE	1β1
5	20,30-21,00 20,9	20,61	PPP(mr+rm) PPP (mmrr)	1β1
6	21,00-21,50 21,4	20,61	PPP(mmmr+rmmm + rmmr) PPP(mmmr+rmmm)	1β1
7	21,71	20,61	PPP(mmmm) OPO PPO+OPP	1β1
8	22,88	22,65	EOE EOO/OOE OOO POP POO/OOP	2β16
9	24,3	25,08	OEO	ββB16
10	24,35-24,85	24,58	PEP	ββB1
10a	24,4		PPEPP	
10b	24,57		EPEPE(m)	
10c	24,63		PPEPE+EPEPP	
10d	24,8		EPEPE(r)	
11	26,9-27,1	27,52	POP POO+OOP OOO	15B16
11a	26,97		POP(mr)	
11b	27,03		POP(mm)	
12	27,038	27,52	EOE EOO+OOE OEE+EEO	15B16 βB16
13	27,18-27,43	27,27	EPP+PEE	βB1
13a	27,18		PPEE+EEPP(r)	
13b	27,24		PPEE+EEPP(m)	
13c	27,41		EPEE+EEPE	
14	28,16 -28,53	28,38	PPP OPO OPP+PPO	brB1
15	29,2-29,6	29,71	EOE EOO+OOE OOO POP POO+OPP	4B16
16	29,91	29,96	POP POO+OOP	5-13B16
17	30	29,96	EEE OOO EOE EOO+OOE	δδ 5-13B16
18	30,36	30,21	EEP	γB1
19	30,48-30,58	30,21	EOE EOO+OOE OOO EEO+OEE POO+OOP POP	14B16 γB16 14B16
20	30,68	30,45	EPP+PPE	brB1
21	30,72-31,03	30,46	OEEO PEEP	γγB16 γγB1
22	32,15	32,4	EOE EOO+OOE OOO POP POO+OOP	3B16
23	33,11	32,52	EPE	brB1
24	33,52	32,91	OOO POP POO+OOP	brB16
25	34,3	34,47	EOE EOE OEE	16B16 αB16
26	34,64	34,98	EOO+OOE	brB16
27	34,78	34,72	OEO EOO EOO+OOE	αγB16 αB16 16B16
28	35,54	34,97	OEOEO	αγB16
29	35,96	34,97	POP POO+OOP OOO	16B16
30	37,21	37,41	PPEPP PEPP(EP)	αγB1
31	37,45	36,91	EPE PEE	αB1
32	37,80	37,16	EPEPE EPP	αγB1 αB1
33	37,94	37,05	EOE	brB16
34	39,36	39,48	POO+OOP	ααB16
35	39,78	38,98	OOE+EOO	ααB16
36	41,00	39,48	OOO	ααB16
37	43,54	41,92	POP POO+OOP OPO OPP+PPO	αB16 ααB1
38	45,6-46,7	43,86 44,11 44,36	PPE EPPE PPPE +EPPP PPPP PPO	ααB1 ααB1 ααB1

Tabela 20: Equações para análise quantitativa de terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno.

Equações das tríades centradas em E	Equações das tríades centradas em P	Equações das tríades centradas em O
$[EEE] = k (I_{16}+I_{17}-9I_{22})/2$	$[EPE] = k I_{23}$	$[POP] = k (I_{29}-I_{34}-I_{36})$
$[EEP+PEE] = k I_{13}$	$[EPP+PPE] = k I_{20}$	$[OOO] = k I_{36}$
$[PEP] = k I_{10}$	$[PPP] = k (I_{14}-I_{37}+I_{29}-I_{36})$	$[OOP+POO] = k I_{34}$
$[EEO+OEE] = k (I_{12}-I_{22}+I_{11})$	$[OPP+PPO]+[OPO]= k (I_{37}-I_{29}+I_{36})$	$[EOE] = k (I_{22} - I_{35} - I_{29} - I_{36})$
$[OEO] = k I_9$		$[EOO+OOE]= k I_{35}$

onde: k = constante de normalização

As distribuições das seqüências de monômero calculadas pelas equações acima são mostradas nas Tabela 21 e 22.

Tabela 21: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ¹³C usando a concentração de 1-octadeceno na alimentação de 0,088 M.

Triádes	Amostra	EO 56	EPO 58	EPO 60	EPO 62	EPO 64	EPO 66	EPO 68	EPO 70	PO 72
	[EEE]	81,7	74,1	63,2	23,7	35,5	11,3	2,7	1,2	0,0
[EEP+PEE]	0,0	9,4	18,0	30,5	22,0	11,2	4,3	2,5	0,0	
[PEP]	0,0	0,0	1,3	7,4	4,0	22,6	8,2	5,7	0,0	
[EEO+OEE]	9,2	7,9	5,7	4,3	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	
[OEO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
[EPE]	0,0	4,2	9,7	20,2	13,2	8,3	2,0	2,9	0,0	
[EPP+PPE]	0,0	0,0	0,0	4,7	14,2	11,3	2,6	1,3	0,0	
[PPP]	0,0	0,0	0,0	4,2	4,7	31,2	77,0	80,4	94,9	
[OPP+PPO]+[OPO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,3	0,9	
[POP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,5	3,6	
[OOO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
[OOP+POO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
[EOE]	9,1	4,4	2,1	5,1	2,7	4,1	0,9	2,3	0,5	
[EOO+OOE]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
[E]	90,9	91,4	88,3	65,8	65,1	45,1	15,2	9,4	0,0	
[P]	0,0	4,2	9,7	29,1	32,1	50,8	83,7	86,8	95,8	
[O]	9,1	4,4	2,1	5,1	2,7	4,1	1,1	3,8	4,2	

Tabela 22: Distribuição das tríades (em %) de terpolímeros obtidas por RMN de ¹³C usando a concentração de 1-octadeceno na alimentação de 0,176 M.

Amostra	EO 57	EPO 59	EPO 61	EPO 63	EPO 65	EPO 67	EPO 69	EPO 71	PO 73
Triádes									
[EEE]	75,6	69,3	56,3	19,2	12,2	-	0,0	1,3	0,0
[EEP+PEE]	0,0	7,1	17,6	27,3	28,9	-	6,4	0,0	0,0
[PEP]	0,0	0,0	0,0	8,4	15,0	-	5,0	3,8	0,0
[EEO+OEE]	14,2	10,8	7,1	5,2	0,5	-	0,7	3,7	0,0
[OEO]	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
[EPE]	0,0	3,3	10,3	18,8	22,3	-	2,5	1,4	0,0
[EPP+PPE]	0,0	0,0	0,0	9,3	9,3	-	0,0	2,0	0,0
[PPP]	0,0	0,0	0,0	3,9	8,1	-	76,2	76,1	84,0
[OPP+PPO]+[OPO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	3,8	5,3	3,0
[POP]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	5,2	3,4	4,4
[OOO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
[OOP+POO]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
[EOE]	10,2	8,2	8,7	8,2	3,7	-	0,4	2,9	8,6
[EOO+OOE]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
[E]	89,8	88,5	81,0	59,9	56,6	-	12,0	8,9	0,0
[P]	0,0	3,3	10,3	31,9	39,7	-	82,4	84,8	87,0
[O]	10,2	8,2	8,7	8,2	3,7	-	5,6	6,4	13,0

[-] não foi possível caracterizá-lo.

Com os valores obtidos nas Tabelas 21 e 22 é possível verificar que em geral o teor de 1-octadeceno incorporado tende a decrescer no terpolímero quando o teor de propeno incorporado aumenta. Isto foi observado para as duas concentrações de 1-octadeceno utilizadas. Este comportamento já foi observado nos terpolímeros com 1-deceno e 1-hexeno. Já para os terpolímeros com altas concentrações de propeno e baixas de etileno, observa-se que o teor de 1-octadeceno incorporado aumenta. Há uma competição entre o propileno e o 1-octadeceno para a coordenação no sítio ativo e como o octadeceno é muito longo ocorrerá o impedimento estérico, limitando a incorporação deste monômero.

A Tabela 23 mostra a percentagem molar de etileno, propileno e 1-octadeceno na alimentação e no terpolímero. As percentagens estão em ordem decrescente de etileno para as duas concentrações de 1-octadeceno 0,088 M e 0,176 M.

Tabela 23: Percentagem molar de etileno, propileno e 1-octadeceno na alimentação e no terpolímero.

[O] = 0,088 M na fase líquida

	E	P	O	E	P	O
	mol % na alimentação			mol % no polímero		
EO 56	54,0	0,0	46,0	90,9	0,0	9,1
EPO 58	48,6	7,8	43,6	91,4	4,2	4,4
EPO 60	43,7	14,9	41,4	88,3	9,7	2,1
EPO 62	31,7	32,3	36,0	65,8	29,1	5,1
EPO 64	17,3	53,1	29,5	65,1	32,1	2,7
EPO 66	7,4	67,6	25,1	45,1	50,8	4,1
EPO 68	2,7	74,3	23,0	15,2	83,7	1,1
EPO 70	1,3	76,3	22,3	9,4	86,8	3,8
PO 72	0,0	84,2	15,8	0,0	95,8	4,2

[O] = 0,176 M na fase líquida

	E	P	O	E	P	O
	mol % na alimentação			mol % no polímero		
EO 57	37,0	0,0	63,0	89,8	0,0	10,2
EPO 59	33,9	5,5	60,7	88,5	3,3	8,2
EPO 61	30,9	10,5	58,5	81,0	10,3	8,7
EPO 63	23,3	23,8	52,9	59,9	31,9	8,2
EPO 65	13,4	41,0	45,6	56,6	39,7	3,7
EPO 67	5,9	54,0	40,1	-	-	-
EPO 69	2,2	60,5	37,4	12,0	82,4	5,6
EPO 71	1,1	62,4	36,5	8,9	84,8	6,4
PO 73	0,0	72,8	27,2	0,0	87,0	13,0

Os números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e as razões de reatividade (r_{XY}) nos terpolímeros foram determinadas pelas equações abaixo. ^[64,86] Nos terpolímeros com 1-octadeceno a conversão máxima de 1-octadeceno foi de 0,3%, mostrando que as equações citadas abaixo podem ser utilizadas (Anexo III).

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

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

$$n_{EO} = \frac{[EEE] + [EEO + OEE] + [OEO]}{[OEO] + \frac{1}{2}[EEO + OEE]}$$

$$n_{PO} = \frac{[PPP] + [OPP + PPO] + [OPO]}{[OPO] + \frac{1}{2}[OPP + PPO]}$$

$$n_{OE} = \frac{[OOO] + [EOO + OOE] + [EOE]}{[EOE] + \frac{1}{2}[EOO + OOE]}$$

$$n_{OP} = \frac{[OOO] + [POO + OOP] + [POP]}{[POP] + \frac{1}{2}[OOP + POO]}$$

As razões de reatividade, r_{XY} , foram obtidas por:

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

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

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEP + PEE]$$

$$[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EPP + PPE]$$

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

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

$X_1 = [E]/[P]$ na alimentação

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

$$r_{OE} = \frac{2 X_2 [OO]}{[OE]}$$

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2} [EEO + OEE]$$

$$[OO] = [OOO] + \frac{1}{2} [EEO + OEE]$$

$$[EO] = [OEO] + \frac{1}{2} [EEO + OEE]$$

$$[OE] = [EOE] + \frac{1}{2} [EEO + OEE]$$

$X_2 = [E]/[O]$ na alimentação

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

$$r_{OP} = \frac{2 X_3 [OO]}{[OP]}$$

onde:

$$[PP] = [PPP] + \frac{1}{2} [EPP + PPE]$$

$$[OO] = [OOO] + \frac{1}{2} [PPO + OPP]$$

$$[PO] = [OPO] + \frac{1}{2} [OPP + PPO]$$

$$[OP] = [POP] + \frac{1}{2} [OOP + POO]$$

$X_3 = [P]/[O]$ na alimentação

Os valores obtidos pelos números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24: Números médios de unidades consecutivas de comonômero (n_{XY}) e suas razões de reatividade (r_{XY}) calculadas por RMN de ^{13}C .

[O] = 0,088 M na fase líquida

	n_{EP}	n_{PE}	r_{EP}	r_{PE}	$r_{EP}r_{PE}$	n_{EO}	n_{OE}	r_{EO}	r_{OE}	$r_{EO}r_{OE}$	n_{PO}	n_{OP}	r_{PO}	r_{OP}	$r_{PO}r_{OP}$
EO 56	-	-	-	-	-	39,31	1,00	31,79	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 58	17,78	1,00	5,39	0,00	0,0	41,75	1,00	35,66	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 60	8,02	1,00	4,79	0,00	0,0	48,14	1,00	43,71	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 62	2,72	1,29	3,50	0,57	2,0	26,26	1,00	27,55	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 64	4,10	1,58	19,02	0,38	7,2	42,46	1,00	69,00	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 66	1,60	3,63	10,96	0,58	6,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPO 68	1,47	25,10	26,05	1,75	45,6	-	-	-	-	-	74,30	1,00	45,38	0,00	0,0
EPO 70	1,35	24,06	40,76	0,79	32,2	-	-	-	-	-	73,38	1,00	42,31	0,00	0,0
PO 72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	207,77	1,00	77,60	0,00	0,0

[O] = 0,176 M na fase líquida

	n_{EP}	n_{PE}	r_{EP}	r_{PE}	$r_{EP}r_{PE}$	n_{EO}	n_{OE}	r_{EO}	r_{OE}	$r_{EO}r_{OE}$	n_{PO}	n_{OP}	r_{PO}	r_{OP}	$r_{PO}r_{OP}$
EO 57	-	-	-	-	-	25,27	1,00	39,62	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 59	21,62	1,00	6,69	0,00	0,0	24,11	1,00	39,58	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 61	8,41	1,00	5,03	0,00	0,0	35,74	1,00	63,87	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 63	2,49	1,36	3,05	0,71	2,2	18,84	1,00	38,22	0,00	0,0	-	-	-	-	-
EPO 65	1,91	1,47	5,55	0,31	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPO 67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPO 69	1,39	31,98	21,54	2,25	48,5	4,00	1,00	34,00	0,00	0,0	42,23	1,00	50,98	0,00	0,0
EPO 71	1,34	33,92	38,71	1,16	44,9	5,40	1,00	112,74	0,00	0,0	30,64	1,00	34,68	0,00	0,0
PO 73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57,32	1,00	42,09	0,00	0,0

Com os resultados apresentados na Tabela 24 foi possível fazer uma análise da microestrutura desses polímeros. Para os terpolímeros com elevadas concentrações de etileno

(>75 mol%) na alimentação (ver Tabela 21 e 22) (EPO 58, 59, 60,61), observa-se a formação de blocos de etileno entre unidades de propileno ($n_{EP} = 8 - 21,6$ e $n_{PE} = 1$). Quando a quantidade de propeno começa a ser superior a quantidade de etileno na alimentação (EPO 68, 69, 70, 71), tem-se a formação de blocos de propeno entre unidades de etileno (n_{PE} acima de 24). Os valores de razões de reatividade r_{EP} são todos muito maiores que r_{PE} , mostrando que em todos os casos a homopolimerização do etileno é favorecida em relação a copolimerização com o propeno. Em todos os casos o 1-octadeceno é incorporado como unidades isoladas entre blocos de etileno ($n_{EO} > 5$ e $n_{OE} = 1,0$) ou blocos de propileno ($n_{PO} > 27$ e $n_{OP} = 1$). A homopolimerização do etileno e do propileno é sempre favorecida sobre a copolimerização com o 1-octadeceno ($r_{EO} > 27$ e $r_{OE} = 0$ e $r_{PO} > 33$ e $r_{OP} = 0$).

5.2.5 Conclusões parciais sobre os resultados de incorporação obtidos por RMN de ^{13}C

As Tabelas 25 e 26 e as Figuras 15 e 16 apresentam os teores de incorporação dos termonômeros nos polímeros sintetizados em função da vazão de propeno na alimentação.

Tabela 25: Teores de incorporação dos termonômeros nos polímeros sintetizados com 0,088M em função da vazão de propeno na alimentação.

Vazão de propeno (%volume)	Teor de termonômero incorporado (mol%)		
	H	D	O
0	9,5	7,1	9,1
5	3,4	5,5	4,4
10	3,4	3,8	2,1
25	1,7	3,4	5,1
50	1,6	1,1	2,7
75	1,6	0,5	4,1
90	1,3	1,3	1,1
95	2,4	1,2	3,8
100	3,1	4,4	4,2

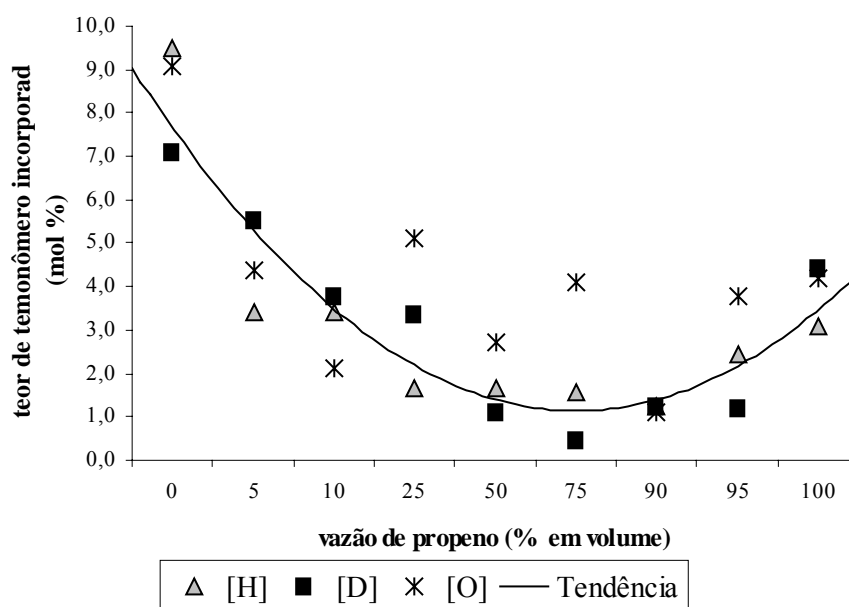


Figura 15: Teor de termonômero incorporado em função da vazão de propeno para terpolímeros sintetizados com 0,088M de termonômero.

Tabela 26: Teores de incorporação dos termonômeros nos polímeros sintetizados com 0,176M em função da vazão de propeno na alimentação.

Vazão de propeno (%volume)	Teor de temonômero incorporado (mol%)		
	H	D	O
0	10,0	14,4	10,2
5	8,4	8,4	8,2
10	6,1	6,9	8,7
25	3,8	5,4	8,2
50	3,1	7,0	3,7
75	1,1	2,6	-
90	2,5	0,8	5,6
95	4,5	2,3	6,4
100	6,5	4,9	13,0

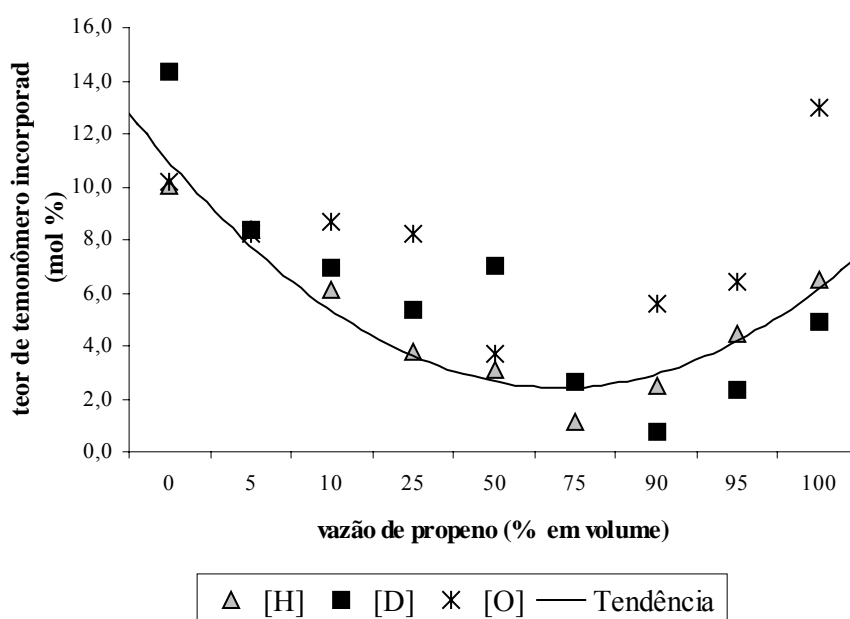


Figura 16: Teor de termonômero incorporado em função da vazão de propeno para terpolímeros sintetizados com 0,176 M de termonômero.

Verificou-se que as três α -olefinas superiores estudadas foram incorporadas a cadeia polimérica, sendo que na maioria dos casos a α -olefina mais incorporada foi o 1-octadeceno nas duas concentrações de termonômero analisadas. Este comportamento foi inesperado uma

vez que o 1-octadeceno, por ter uma cadeia muito longa, deveria causar um impedimento estérico maior e assim dificultar a sua incorporação na cadeia.

Entretanto, levando em considerações os estudos realizados por Ferreira ^[46,47], este comportamento pode ser explicado da seguinte maneira: o sistema *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO pode apresentar duas posições em que as olefinas podem coordenar, uma polimerizável e outra não (ver Figura 3). Para os terpolímeros EPO, a coordenação do 1-octadeceno na posição polimerizável acarreta uma abertura maior dos ligantes do zirconoceno, diminuindo assim o impedimento estérico, proporcionando desta maneira uma incorporação maior deste monômero na cadeia polimérica.

Observamos que há um desfavorecimento da incorporação das α -olefinas superiores estudadas quando há mais propeno no meio reacional. Isto pode estar relacionado com os efeitos de polaridade e basicidade da olefina. Quando há mais propeno no meio reacional, esta olefina por ser mais básica que as demais coordenará na posição não polimerizável acarretando um aumento na carga positiva do zircônio e conseqüentemente um aumento na constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável. Assim, ocorrerá um aumento da atividade (item 5.3.1), porém dificultará a incorporação das α -olefinas superiores, uma vez que o propeno e o eteno, sendo mais reativos, terão a preferência por incorporarem na cadeia polimérica.

Já quando há mais eteno no meio reacional, a coordenação deste monômero na posição não polimerizável não acarretará mudanças significativas na constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável, permitindo assim que as α -olefinas superiores possam ser incorporadas na cadeia polimérica.

Pela análise dos números médios de unidades consecutivas de comonômero foi possível observar que os termonômeros estudados aparecem como unidades isoladas entre blocos de etileno ou entre blocos de propileno. As análises das razões de reatividade mostraram que em todos os casos a homopolimerização do etileno e do propileno é sempre favorecida em relação a copolimerização com o α -olefina superior.

5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE E DAS PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS E TERPOLÍMEROS DE ETILENO

5.3.1 Atividade catalítica

O estudo da atividade catalítica do sistema *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO na copolimerização do etileno-propileno e nas terpolimerizações do etileno-propileno- α -olefinas superiores (1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno) mostrou que, de uma forma geral, há um aumento da atividade quando aumenta-se a vazão de propeno na alimentação. Apresentamos a seguir os resultados obtidos para as duas concentrações dos termonômeros avaliadas neste trabalho. Na Tabela 27 temos os resultados da atividade em função do percentual em volume da vazão de propeno na alimentação para os terpolímeros EPH, EPD e EPO obtidos com a concentração de termonômero igual 0,088 M. Essas atividades são comparadas aos respectivos copolímeros de etileno-propileno obtidos com as mesmas vazões de eteno e propeno.

Tabela 27: Atividade catalítica para EP, EPH, EPD e EPO em função da vazão de propeno na alimentação para a concentração de termonômero igual 0,088 M.

Linha	Vazão de P (%)	Atividade x 10 ⁻⁶ (g Pol/molZr.h.atm)			
		EP	EPH	EPD	EPO
1	0	1,5	2,3	3,9	2,5
2	5	2,0	1,6	3,8	3,2
3	10	3,3	1,8	3,3	3,1
4	25	3,4	2,1	3,2	2,3
5	50	3,7	2,2	3,2	0,5
6	75	4,2	2,3	3,3	2,0
7	90	3,6	2,3	3,6	2,4
8	95	4,7	3,1	4,2	2,6
9	100	4,9	4,1	5,1	3,1

[Zr] = 2x10⁻⁵ mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm

Na homopolimerização do etileno o sistema catalítico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO apresentou uma atividade de 1,5 x 10⁶ g/molZr.h.atm. Ao realizar a copolimerização do etileno com o 1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno, verificou-se um aumento na atividade (linha 1 da Tabela 27). Foi observado também uma melhor eficiência deste sistema na presença com o 1-deceno.

Na homopolimerização do propeno esse sistema torna-se bem mais ativo, tem-se uma atividade de 4,9 x 10⁶ g/molZr.h.atm. A copolimerização do propeno com o 1-hexeno e com o

1-octadeceno acarretou numa redução da atividade do sistema, em relação ao homopolímero. Já com o 1-deceno a atividade teve um ligeiro aumento em relação ao homopolímero de propeno (linha 9 da Tabela 27). Verificou-se que tanto o homopolímero de propileno como os respectivos copolímeros de propileno com as 3 diferentes α -olefinas apresentaram atividades superiores quando comparadas ao homo e copolímeros de etileno (comparar dados das linhas 9 e 1 da Tabela 27).

Deveria-se esperar que tanto o homopolímero como os copolímeros de etileno apresentassem uma atividade superior aos copolímeros e homopolímero de propileno uma vez que o etileno sendo um monômero menos impedido estericamente do que o propileno teria uma maior facilidade de coordenar no orbital vazio do zircônio. Uma possível explicação para uma melhor atividade em presença do propeno pode estar relacionada à temperatura na qual foram realizadas as polimerizações. Sabe-se que o etileno apresenta maior reatividade a temperaturas mais altas (60 °C).^[27,28, 153] Como a temperatura utilizada para a polimerização foi de 40 °C, a inserção do etileno tornou-se mais lenta, favorecendo assim a coordenação do propeno, uma vez que este monômero apresenta um melhor desempenho quando temperaturas mais baixas são utilizadas (T = 40 °C).^[46,91,161]

Pela análise da tabela acima, o aumento da vazão de propeno de 5 a 95% no meio reacional acarreta um aumento da atividade catalítica, tanto nos copolímeros de etileno – propileno (coluna EP linha 2-8) quanto nos terpolímeros com 1-hexeno (coluna EPH, linha 2-8). Quanto mais propeno há no meio reacional melhor o desempenho.

Para os terpolímeros com o 1-deceno, verificou-se um decréscimo na atividade até a vazão de 50 % de propeno no meio (coluna EPD, linha 2-5). Dois fatores podem estar influenciando este comportamento: a temperatura e o impedimento estérico. Como dito anteriormente, nesta temperatura o etileno é inserido mais lentamente do que o propeno e o 1-deceno apresenta uma cadeia longa, o que causa um maior impedimento para a coordenação e também uma menor velocidade de inserção, reduzindo assim a atividade. Entretanto, quando o teor de propeno é maior que 50 %, a atividade começa a aumentar (coluna EPD, linha 6-8). Há um favorecimento pela inserção do propeno, nesta temperatura, aumentando assim a velocidade de inserção e conseqüentemente a atividade.

O comportamento dos terpolímeros com o 1-octadeceno é semelhante ao com 1-deceno, porém os valores de atividade são menores. Isto pode estar associado ao maior impedimento estérico causado pelo 1-octadeceno.

A concentração das α -olefinas superiores (1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno) foi duplicada e os resultados na atividade catalítica são mostrados na Tabela 28.

Tabela 28: Atividade catalítica para EP, EPH, EPD e EPO em função da vazão de propeno na alimentação para a concentração de termonômero igual 0,176 M.

Linha	Vazão de P (%)	Atividade x 10 ⁻⁶ (g Pol/molZr.h.atm)			
		EP	EPH	EPD	EPO
1	0	1,5	2,0	3,8	2,1
2	5	2,0	1,6	3,4	3,7
3	10	3,3	2,4	3,5	3,3
4	25	3,4	2,6	3,1	1,1
5	50	3,7	2,6	3,3	1,1
6	75	4,2	2,9	3,4	0,1
7	90	3,6	2,6	3,5	0,8
8	95	4,7	3,5	5,9	1,1
9	100	4,9	4,9	6,2	1,2

$$[\text{Zr}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}, \text{ Al/Zr} = 1500, \text{ T} = 40^{\circ}\text{C}, \text{ P} = \text{atm}$$

Com uma concentração maior de 1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno na copolimerização com o etileno (linha 1, Tabela 28) verificou-se uma atividade similar a obtida com a menor concentração dessas α -olefinas (linha 1, tabela 27). Na copolimerização dessas α -olefinas com o propileno, há um sensível aumento da atividade quando uma concentração maior de 1-hexeno e 1-deceno é adicionada ao meio reacional. Já com o 1-octadeceno, a atividade reduz significativamente quando há esse aumento da concentração. Para os terpolímeros, o aumento da concentração das α -olefinas superiores juntamente com o aumento da vazão de propeno de 5 a 95 % causam um comportamento semelhante ao descrito anteriormente. Os valores de atividade para os terpolímeros com 1-hexeno e 1-deceno são ligeiramente maiores que os obtidos anteriormente. Já para os terpolímeros com 1-octadeceno o aumento da concentração do termonômero acarreta uma redução na atividade (mesmo que ocorre com os copolímeros).

O aumento da atividade catalítica pode ser atribuído à ativação de sítios dormentes ou como diferentes comonômeros estão interagindo no meio reacional, pode haver a formação de novos tipos de sítios ativos [26]. Pode ocorrer também um aumento da solubilidade do meio reacional, facilitando a difusão dos monômeros no sítio ativo.

O comportamento da atividade catalítica nos terpolímeros é bastante peculiar, uma vez que a adição de 1-deceno acarreta num aumento mais significativo na atividade do que o 1-hexeno. Deveria-se esperar o oposto, uma vez que o 1-deceno tendo uma cadeia mais longa causaria um maior impedimento estérico, o que retardaria a velocidade de propagação e conseqüentemente reduziria a atividade (comportamento observado com 1-octadeceno).

Na análise de terpolímeros Seppällä ^[41-44], observou um aumento da atividade catalítica com o aumento do comprimento da α -olefinas quando baixas concentrações de 1-buteno são adicionadas (até 10 mol%).

Como já citado anteriormante, Ferreira et.al ^[46] afirmam que há dois sítios onde a α -olefina poderá coordenar e que se a coordenação desta α -olefina superior ocorrer na posição polimerizável, poderá fazer com que os ligantes do zirconoceno tenham uma abertura maior, diminuindo assim o efeito estérico para a inserção e aumentando a atividade. Assim, poderíamos pensar que o 1-hexeno talvez não tenha o tamanho suficiente para causar esta abertura e o 1-octadeceno é muito longo, o que continua influenciado no impedimento estérico, por isso os maiores valores de atividade foram obtidos com o 1-deceno.

O outro ponto levando levado em consideração, seguindo o trabalho de Ferreira ^[46] é o efeito da basicidade. No nosso trabalho a ordem de basicidade é a seguinte: propeno>1-hexeno>1-deceno>1-octadeceno>eteno. Esses pesquisadores afirmam que uma α -olefina de maior basicidade pode deslocar uma olefina de menor basicidade da posição não-polimerizável, aumentando assim a carga positiva do Zr e isto faz com que ocorra um aumento da constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável e conseqüentemente uma aumento da atividade. Por este ponto de vista, deveríamos esperar que das três α -olefinas superiores estudadas, o 1-hexeno coordenaria na posição não polimerizável apresentando desta forma os maiores valores de atividade. Entretanto há o efeito da difusão de monômero (1-hexeno) em presença do tolueno. Em recente trabalho, Sacchi ^[89], mostrou que os copolímeros com 1-hexeno em presença do tolueno apresentam baixos valores de atividade e que isto está associado à polaridade do solvente.

A polaridade da olefina é outro aspecto que deve ser destacado. Segundo Ferreira, a ordem de polaridade da olefina coordenada na posição não polimerizável aumenta ao mesmo tempo em que aumenta o impedimento estérico e que a polaridade tem um efeito mais significativo do que a basicidade para a mudança de carga do zircônio. Assim, das três α -olefinas superiores estudadas, o 1-octadeceno por ser mais polar de todas as olefinas coordenaria na posição não polimerizável, devendo proporcionar um aumento mais significativo na atividade. Entretanto, como já afirmado, o aumento da constante de propagação é possível se o impedimento estérico não for um problema. Assim, o 1-deceno coordenado na posição não polimerizável favorece o aumento da constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável e conseqüentemente um aumento na atividade.

Conclusões parciais sobre atividade

Nas Figuras 17 e 18 observamos o comportamento da atividade em função da vazão de propeno na alimentação e em geral, podemos verificar que a terpolimerização acarreta um decréscimo da atividade quando há pouco propeno no meio reacional, independentemente do tipo de α -olefina superior e a medida que se aumenta a concentração de propeno há um aumento na atividade (exceto quando há 0,176 M de 1-octadeceno. Quando a vazão é maior que 25% de propeno, a atividade de todos os terpolímeros é inferior a do copolímero de etileno-propileno (exceto para a vazão de 95% de propeno para o terpolímero com 1-deceno).

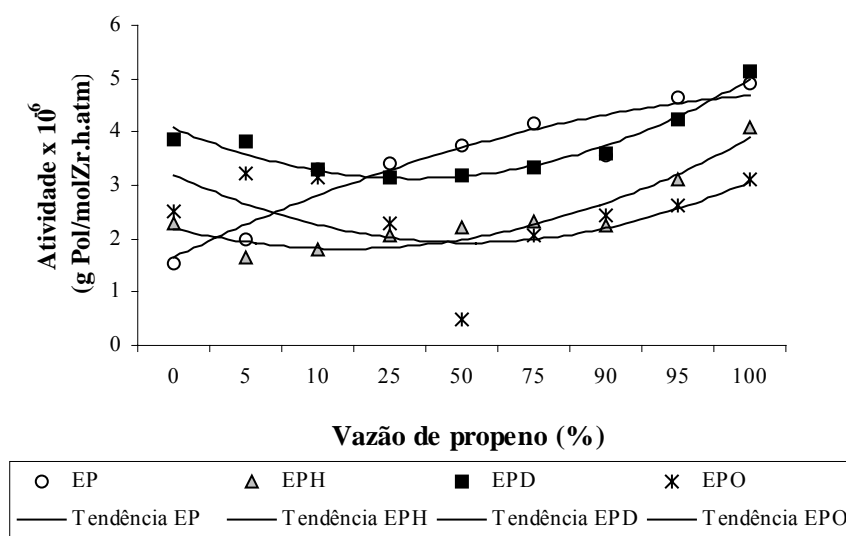


Figura 17: Influência da vazão de propeno na alimentação sobre a atividade catalítica para $[T] = 0,088$ mol/L

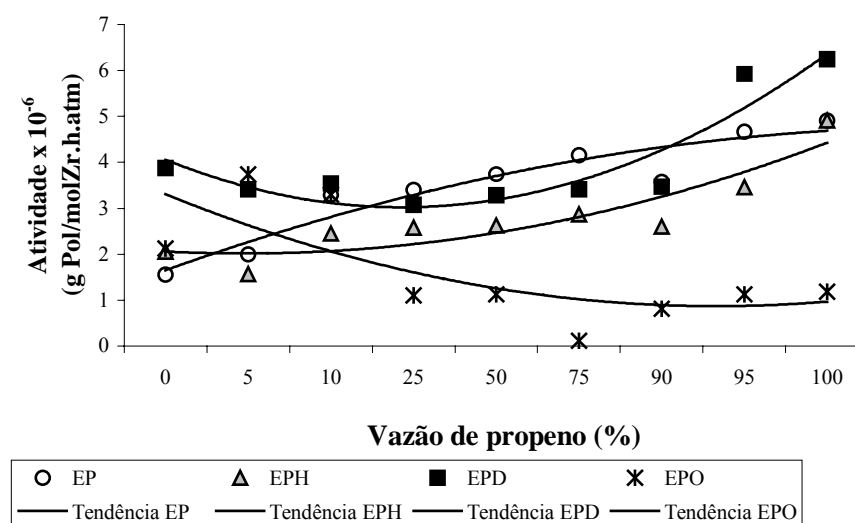


Figura 18: Influência da vazão de propeno na alimentação sobre a atividade catalítica para $[T] = 0,176$ mol/L

Considerando os aspectos já mencionados anteriormente sobre coordenação das olefinas, pode-se concluir que há diferentes sítios quando o etileno, o propileno ou uma α -olefina superior for coordenada na posição não polimerizável (Figura 19).

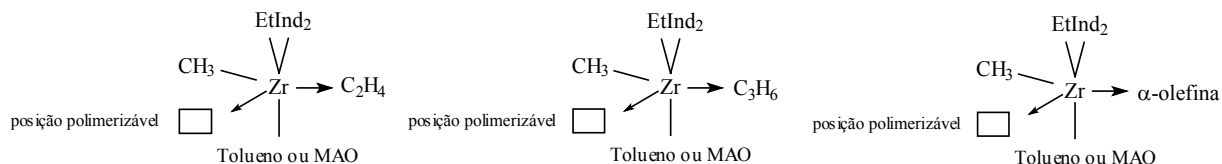


Figura 19: Sítios coordenados com diferentes olefinas na posição não polimerizável

A coordenação dessas olefinas na posição não polimerizável produz diferentes tipos de sítios (para cada olefina), devido à diferença que existe entre as propriedades eletrônicas (polarizabilidade e basicidade) dessas olefinas.

Para a análise dos resultados de atividade encontrado no nosso trabalho, verifica-se o comportamento dos sítios coordenados com as 3 diferentes α -olefinas superiores avaliadas neste trabalho (1-hexeno, 1-deceno e 1-octadeceno).

De acordo com os critérios de basicidade, a coordenação do 1-hexeno favorece o aumento da constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável, ou seja, a atividade desses terpolímeros deveria ser a maior. Pelos critérios de polaridade, a coordenação do 1-octadeceno nesta posição causaria um aumento mais significativo da atividade.

Entretanto, como já mencionado, o 1-hexeno apresenta problemas de difusão devido à solubilidade e com o 1-octadeceno o aumento da constante de propagação fica limitado devido ao impedimento estérico causado por este monômero.

Assim, deve haver um balanço entre a basicidade e a polaridade da olefina coordenada na posição não polimerizável a fim de se obter um resultado satisfatório na atividade.

5.3.2 Análise das propriedades dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno

Será analisados a seguir o comportamento térmico e viscosimétrico das amostras sintetizadas. As propriedades térmicas foram determinadas por Calorimetria diferencial de varredura (DSC), sendo obtidos a temperatura de fusão, temperatura de cristalização e a cristalinidade, conforme descrito no item 4.3.3. O estudo da viscosidade permite o conhecimento da massa molar dos polímeros obtidos. Os resultados de massa molar obtido por viscosidade intrínseca refletem o comportamento mais real destas amostras do que os resultados obtidos por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Os resultados de massas molares obtidos por SEC são determinados através de uma curva de calibração universal obtida com padrões monodispersos de poliestireno. Entretanto através da análise do perfil da curva podemos explicar determinados comportamentos das diferentes amostras.

Os resultados de massa molar e propriedades térmicas obtidas para os copolímeros de etileno-propileno são mostrados na Tabela 29.

Tabela 29: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos homopolímeros e copolímero de etileno-propileno em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
E 11	0	99,7	0,3	139.300	547.100	3,9	2,7	128,9	108,3	53
EP 5	5	92,5	7,5	83.100	327.500	3,9	1,8	117,3	102,9	29
EP 3	10	87,8	12,2	65.000	158.600	2,4	1,2	80,4	68,2	13
EP 6	25	64,7	35,3	35.800	80.200	2,2	0,6	a	a	a
EP 7	50	44,3	55,7	-	-	-	-	a	a	a
EP 8	75	29,8	70,2	-	-	-	-	a	a	a
EP 2	90	13,3	86,7	-	-	-	-	96,8	61,1	3
EP 9	95	6,4	93,6	14.500	29.700	2,1	0,3	120,7	92,4	18
P 10	100	0,6	99,4	11.200	21.600	1,9	0,3	131,2	113,1	77

[Zr] = 2×10^{-5} mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-]- não determinado, a - amorfo

Analisando os termogramas das amostras sintetizadas, observa-se que o homopolímero de etileno (E 11) apresentou um pico de fusão bem definido e intenso. A adição do propeno (EP 5) acarreta num alargamento do pico com deslocamento do máximo para temperaturas mais baixas. A endoterma de fusão torna-se mais difusa, sendo bastante larga e sem um pico

definido quanto mais propeno é adicionado (EP 3). As amostras sintetizadas com 25, 50 e 75 % de propeno (EP 6, 7 e 8 respectivamente) são completamente amorfas. Entretanto para as amostra com 90 e 95 % de propeno voltamos a observar a formação de um pico largo com um máximo crescente de temperatura. O homopolímero de propeno apresenta um pico bem definido e com maior temperatura de fusão.

Os comportamentos observados pelas endotermas de fusão podem ser explicados da seguinte maneira: o aumento da incorporação do propeno acarreta uma diminuição das seqüências de unidades cristalizáveis da cadeia de etileno, provocando o decréscimo na temperatura de fusão (E 11 ao EP 3). Quando há uma quantidade significativa de etileno e propileno (EP 6, 7 e 8) o polímero é amorfo. Neste caso, verifica-se uma distribuição aleatória dos dois monômeros na cadeia (Tabela 06), o que gera pequenos segmentos incapazes de cristalizar. Entretanto, à medida que o teor de propeno aumenta e conseqüentemente o teor de eteno diminui (EP 2, EP 9 e P 10), as cadeias de propeno geram blocos capazes de cristalizar, aumentando assim à temperatura de fusão e a cristalinidade.

Pela análise dos resultados da Tabela 29, observou-se que a viscosidade intrínseca decresce significativamente com o aumento da concentração de propeno no meio reacional. Isto indica um decréscimo na massa molar com a adição de propeno. Isto pode ser explicado pelo favorecimento das reações de terminação por eliminação β de hidreto.

As massas molares numérica média (M_n), ponderal média (M_w) e a polidispersão (M_w/M_n) obtidas por SEC também são mostrados na Tabela 29. Pode-se observar que a massa molar diminui à medida que o teor de propeno aumenta. Quanto maior o teor de eteno incorporado no polímero maior é a massa molar, confirmando os resultados obtidos por viscosidade. A adição do propeno favorece as reações de terminação, diminuindo assim a massa molar. Os copolímeros de etileno–propileno apresentaram polidispersão variando de 2-4, o que é esperado para sistemas metalocênicos homogêneos. Analisando as curvas de distribuição de massa molar (Figura 20) dos polímeros verificamos uma distribuição unimodal, ou seja, aparentemente há formação de somente um tipo de sítio ativo (característica dos catalisadores metalocênicos). Observou-se um deslocamento das curvas para as frações de menor massa com o aumento da adição de propeno.

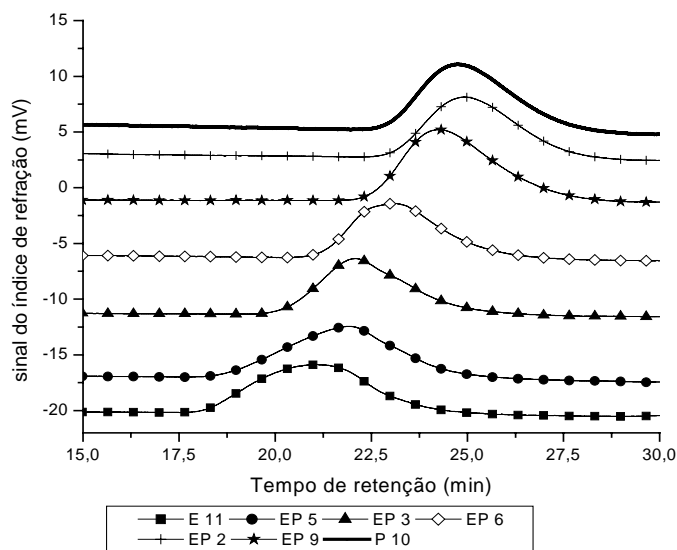


Figura 20: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-propileno.

A seguir são relatados os comportamentos das amostras em presença de 1-hexeno. Na Tabela 30 e 31 são apresentados os valores dos teores de monômeros incorporados obtidos por RMN de ^{13}C , a massa molar e as propriedades térmicas dos copolímeros de etileno-1-hexeno e propileno-1-hexeno, assim como dos terpolímeros de etileno-propileno e 1-hexeno obtidos com as concentrações de 0,088 e 0,176 M de 1-hexeno, respectivamente.

Tabela 30: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1-hexeno $[\text{H}] = 0,088\text{M}$ em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[H] (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
EH 48	0	90,5	0,0	9,5	121.600	374.400	3,1	1,7	124,3	109,7	34
EPH 38	5	88,6	8,0	3,4	49.800	130.800	2,6	0,9	96,6	77,9	4
EPH 40	10	82,6	14,0	3,4	39.500	91.400	2,3	0,7	a	a	a
EPH 50	25	73,4	24,9	1,7	-	-	-	-	a	a	a
EPH 52	50	53,9	44,4	1,6	-	-	-	-	a	a	a
EPH 54	75	26,0	72,4	1,6	-	-	-	-	a	a	a
EPH 42	90	7,5	91,3	1,3	9.700	19.100	2,0	0,1	88,5	48,3	8
EPH 44	95	3,6	94,0	2,4	9.400	18.200	1,9	0,1	90,6	50,4	8
PH 46	100	0,0	96,9	3,1	12.900	24.200	1,9	0,2	105,0	61,4	19

$[\text{Zr}] = 2 \times 10^{-5}$ mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-] - não determinado, a - amorfo

Tabela 31: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- hexeno [H]= 0,176M em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[H] (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn/Mw	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
EH 49	0	90,0	0,0	10,0	78.400	323.000	4,1	1,8	118,4	101,9	16
EPH 39	5	87,7	3,95	8,4	58.000	219.000	3,8	1,3	122,6	107,3	16
EPH 41	10	81,2	12,7	6,1	41.500	103.000	2,5	0,6	a	a	a
EPH 51	25	70,0	26,2	3,8	-	-	-	-	a	a	a
EPH 53	50	46,1	50,8	3,1	-	-	-	-	a	a	a
EPH 55	75	21,8	77,1	1,1	-	-	-	-	a	a	a
EPH 43	90	5,7	91,8	2,5	9.800	19.200	2,0	0,2	80,5	a	5
EPH 45	95	1,8	93,7	4,5	11.400	22.100	1,9	0,3	87,6	a	10
PH 47	100	0,0	93,5	6,5	12.200	22.900	1,9	0,2	105,9	59,0	16

[Zr] = 2×10^{-5} mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-] - não determinado, a - amorfo

Nos copolímeros de etileno-hexeno (EH 48 e EH 49- Tabelas 30 e 31, respectivamente) a temperatura de fusão foi inferior a do homopolímero de etileno E 11 (Tabela 29), apresentando endotermas mais largas e com picos menos intensos, sendo este comportamento mais evidente na amostra EH 49. Analisando os copolímeros de etileno-1-hexeno, observou-se que o copolímero EH 48 apresenta uma temperatura de fusão maior do que o EH 49, comportamento esperado uma vez que no copolímero EH 49 foi adicionado o dobro da quantidade de 1-hexeno. Entretanto pelos resultados de RMN de ^{13}C o teor de incorporação de 1- hexeno nos dois copolímeros EH 48 e EH 49 foi praticamente o mesmo (9,5 e 10%, respectivamente). O que explicaria então essa redução na temperatura de fusão? Verificamos uma mudança significativa na massa molar numérico médio, sendo este menor para a amostra EH 49. Isto indica que nesta amostra houve um aumento nas reações de terminação gerando cadeias com comprimentos menores. Quanto maior for o número de terminações, menor será a massa molar dessas cadeias, gerando um maior número de imperfeições o que irá refletir na temperatura de fusão e na cristalinidade do material. Quanto mais imperfeitos forem os cristalitos, menores serão os valores de temperatura de fusão e cristalinidade dessas amostras.

Com a adição do propeno (EPH 38), notou-se que a endoterma de fusão torna-se mais difusa e larga sem um pico definido. Para o terpolímero com uma concentração maior de 1-

hexeno (EPH 39), observa-se uma endoterma com um pico bem definido e relativamente estreito. Era esperado um comportamento contrário uma vez que, adicionando mais 1-hexeno, menor seria a organização das cadeias reduzindo assim a temperatura de fusão. Entretanto foi observado que o EPH 39 apresenta temperatura de fusão superior a do EPH 38. Essa variação na temperatura de fusão pode ser associada à diferentes incorporações de comonômero nas cadeias. No terpolímero EPH 38, pode-se verificar uma incorporação mais significativa de propeno (8 mol%) mais que o dobro do que o incorporado no EPH 39. Essa maior incorporação de propeno favorece o aumento das terminações de cadeia por eliminação β o que conseqüentemente reduz a massa molar. A maior concentração de 1-hexeno parece não influenciar significativamente na massa molar (ver Tabela 31), o que nos permite concluir que a redução da massa molar é devido preferencialmente pelas terminações de cadeia por eliminação β do propeno e não do 1-hexeno. Assim, como o terpolímero EPH 38 apresenta uma massa molar significativamente menor do que o EPH 39, conseqüentemente a sua temperatura de fusão e a cristalinidade são menores.

A adição do 1-hexeno perturba sensivelmente a cristalização das cadeias uma vez os terpolímeros EPH 40 e 41 são completamente amorfos comparados ao copolímero sintetizado com a mesma razão de etileno e propileno (EP 3- Tabela 29). O terpolímero EPH 40 apresenta massa molar menor do que o EPH 41 devido a maior incorporação do propeno. Ao compararmos o copolímero EP 3 e o terpolímero EPH 41 verificamos que os dois apresentam praticamente a mesma incorporação de etileno e propileno mas com a incorporação do 1-hexeno há uma redução significativa da massa molar, mostrando que a incorporação de 1-hexeno também favorece ocorrência de reações de terminação de cadeia.

As endotermas dos terpolímeros EPH 42 e EPH 43, apresentam um aumento significativo na largura do pico, com diminuição da sua intensidade e definição quando comparados ao respectivo copolímero EP 2. A duplicação da concentração de 1-hexeno evidencia mais esse comportamento. A massa molar dessas amostras é menor pois há uma grande incorporação do propeno.

À medida que mais propeno está presente, EPH 44 e 45 também se observa um decréscimo da temperatura de fusão e da cristalinidade quando comparada ao copolímero EP 9. Porém, em relação aos terpolímeros EPH 42 e EPH 43, verifica-se um aumento da temperatura de fusão e da cristalinidade. O mesmo comportamento foi observado nos copolímeros de etileno-propileno. As cadeias de propeno formam blocos cristalizáveis, aumentando assim à temperatura de fusão e a cristalinidade.

Nos copolímeros de propeno-1-hexeno (PH 46 e PH 47), o formato das endotermas é o mesmo, apresentando praticamente a mesma temperatura de fusão. Em relação ao homopolímero (P 10), a adição de 1-hexeno causa um alargamento do pico e uma redução na sua intensidade, ou seja, há uma redução significativa na temperatura de fusão e da cristalinidade. Este comportamento era esperado, uma vez que segundo a teoria de Flory, o decréscimo da temperatura de fusão é devido a um maior grau de incorporação de comonômero ^[124]. Como ocorre um aumento da frequência de ramificações ao longo da cadeia, ocorre uma redução de seqüências cristalizáveis, o que ocasiona uma redução da espessura da lamela, diminuindo assim a temperatura de fusão e cristalização. O volume da zona amorfa aumenta (mais ramificações), diminuindo assim o conteúdo cristalino. Os copolímeros PH 46 e PH 47 apresentam praticamente a mesma temperatura de fusão e cristalinidade porém a amostra PH 47 apresenta um maior teor de comonômero incorporado (PH 47 – [H] = 6,5%). Como as propriedades praticamente não são alteradas, pode-se concluir que o aumento de 3,1 a 6,5 mol% de 1-hexeno parece não ter influencia da distribuição de comonômero na cadeia.

Os copolímeros de etileno-1-hexeno e propileno-1-hexeno assim como os terpolímeros com 1-hexeno apresentam polidispersão variando de 2-4 e uma distribuição unimodal, (característica dos catalisadores metalocênicos). Pela análise das curvas de distribuição de massa molar (Figura 21), nota-se um deslocamento das curvas para as frações de menor peso com o aumento da adição de propeno, conseqüência do aumento das terminações de cadeia por eliminação β .

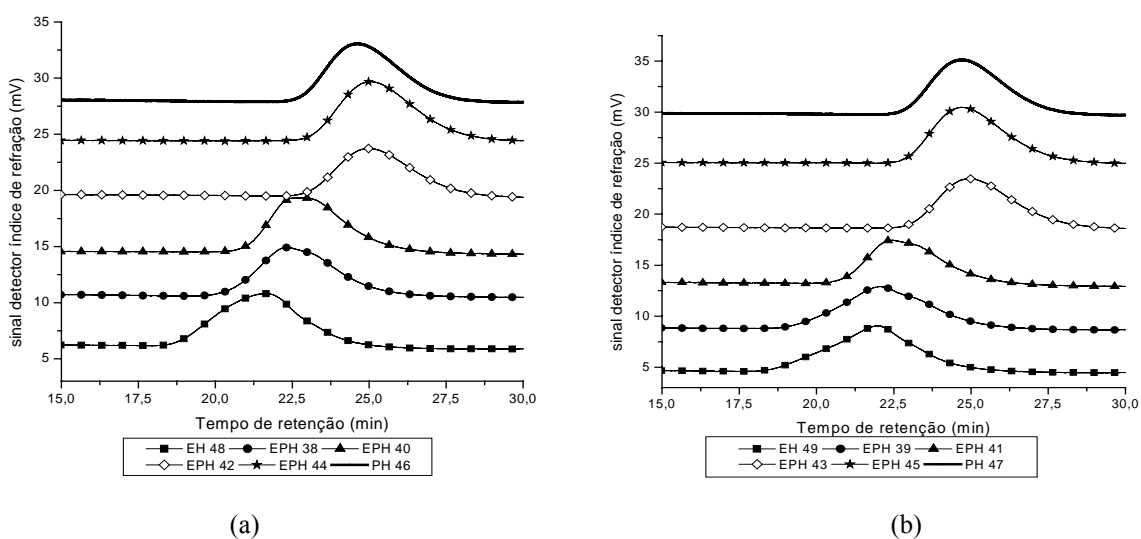


Figura 21: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-hexeno e dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno [H]= 0,088M (a) e 0,176M (b).

Os resultados obtidos por RMN de ^{13}C , SEC e por DSC das amostras em presença de 1-deceno são apresentados nas Tabelas 32 e 33 com as respectivas concentrações de 0,088 e 0,176 M de 1-deceno.

Tabela 32: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- deceno [D]= 0,088M em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[D] (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
ED 26	0	92,9	0,0	7,1	94.500	375.000	4,0	2,2	125,0	111,7	39
EPD 16	5	92,0	2,5	5,5	96.000	227.000	2,4	1,3	98,5	78,9	11
EPD 15	10	90,1	2,5	5,5	87.500	197.300	4,2	1,2	71,9	61,9	8
EPD 18	25	67,7	28,9	3,4	-	-	-	-	a	a	a
EPD 20	50	47,2	51,7	1,1	-	-	-	-	a	a	a
EPD 23	75	27,3	72,2	0,5	-	-	-	-	a	a	a
EPD 27	90	12,8	85,9	1,3	-	-	-	-	76,5	52,7	1
EPD 25	95	9,1	89,7	1,2	-	-	-	-	86,5	65,3	3
PD 32	100	0,0	95,6	4,4	9.700	19.700	2,0	0,1	113,7	67,6	11

[Zr] = 2×10^{-5} mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-] - não determinado, a - amorfo

Tabela 33: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- deceno [D]= 0,176M em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[D] (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
ED 30	0	85,6	0,0	14,4	80.000	325.400	4,1	1,7	125,6	113,0	32
EPD 14	5	89,3	2,3	8,4	93.300	232.800	2,5	1,3	80,9	53,7	3
EPD 13	10	86,8	6,3	6,9	81.600	189.600	2,3	1,2	70,0	46,9	2
EPD 17	25	67,1	27,6	5,4	-	-	-	-	a	a	a
EPD 19	50	40,5	52,5	7,0	-	-	-	-	a	a	a
EPD 21	75	31,3	66,1	2,6	-	-	-	-	a	a	a
EPD 28	90	14,5	84,8	0,8	13.200	26.800	2,0	0,2	a	a	a
EPD 24	95	4,4	93,3	2,3	10.600	21.900	2,1	0,2	a	a	a
PD 33	100	0,0	95,1	4,9	9.500	18.300	1,9	0,1	108,4	70,9	15

[Zr] = 2×10^{-5} mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-] - não determinado, a – amorfo

Nos copolímeros de etileno com 1-deceno (ED 26 e ED 30), observou-se uma endoterma larga com pico bem definido e intenso. Em relação ao homopolímero (E 11), a adição do 1-deceno causa um pequeno alargamento do pico e uma redução na sua intensidade, ou seja, há uma redução na temperatura de fusão e na cristalinidade. Os copolímeros ED 26 e ED 30 apresentam praticamente a mesma temperatura de fusão e cristalinidade, porém a amostra ED 30 apresenta um maior teor de comonômero incorporado ($[D] = 14,4 \text{ mol}\%$). Como as propriedades praticamente não são alteradas, essa variação pode ser devido a uma distribuição diferente de deceno nas cadeias. A maior incorporação de 1-deceno reduz um pouco a massa molar entretanto isto não acarreta mudanças na temperatura de fusão e cristalinidade.

Nos terpolímeros EPD 16 e EPD 14 a endoterma de fusão é larga, sendo que o pico menos definido é o da EPD 14. Como este terpolímero apresenta maior incorporação de 1-deceno, a temperatura de fusão e a cristalinidade deste são inferiores ao EPD 16. Em relação ao respectivo copolímero EP 5, a adição do 1-deceno acarreta uma redução significativa na temperatura de fusão e na cristalinidade. A massa molar dos terpolímeros é praticamente a mesma uma vez que o teor de propeno incorporado é igual. Em relação ao copolímero a massa molar numérica média é menor pois há maior incorporação do propeno, favorecendo as reações de terminação.

Os terpolímeros EPD 15 e EPD 13 apresentam endoterma mais difusa sem uma definição do pico. A temperatura de fusão da EPD 13 é sensivelmente menor e a cristalinidade diminui significativamente quando comparados ao copolímero EP 3. A massa molar numérica média é menor no EPD 13 do que no EPD 15 devido a maior incorporação do propeno.

Como nos outros casos, temos terpolímeros completamente amorfos quando a razão de propeno se encontra na faixa de 25, 50 e 75% (EPD 18-17, EPD 20-19 e EPD 23-21 respectivamente).

Quando tem-se 90% de propeno e menor concentração de 1-deceno (EPD 27), temos um pico bastante difuso com baixa temperatura de fusão e cristalinidade. Com a adição de mais 1-deceno (EPD 28) há uma perturbação bastante significativa das cadeias impedindo assim a cristalização. Assim, este terpolímero é amorfo. Em relação ao copolímero EP 2 a forma da endoterma muda significativamente assim como a redução da temperatura de fusão e cristalinidade.

A adição de mais propeno irá permitir a formação de blocos de propeno (Tabela 12). Isto acarreta um aumento da temperatura de fusão (EPD 25). A endoterma é larga com o pico

de média intensidade. Entretanto, para o terpolímero EPD 24, com maior concentração de 1-deceno, esta adição de propeno não é o suficiente para permitir o arranjo das cadeias, portanto não há temperatura de fusão. Em relação ao copolímero EP 9 a adição de 1-deceno, acarreta uma diminuição da temperatura de fusão.

Nos copolímeros de propeno-1-deceno (PD 32 e 33) o pico é mais ou menos largo sendo que o PD 33 apresenta menor temperatura de fusão porém a cristalinidade é maior do que o PD 32. No copolímero PD 32 há 0,6% de seqüências do tipo DDP + PDD. Estas são seqüências ramificadas que não são observadas no PD 33. Isto pode ser um indicativo da redução da cristalinidade neste copolímero. Em relação ao homopolímero a adição de 1-deceno diminui a temperatura de fusão, cristalinidade e a massa molar.

Assim como nos casos anteriores, os copolímeros de etileno-1-deceno e propileno-1-deceno, juntamente como os terpolímeros com 1-deceno, apresentam polidispersão variando de 2-4 e uma distribuição unimodal (característica dos catalisadores metallocênicos). Pela análise das curvas de distribuição de massa molar (Figura 22), observa-se um deslocamento das curvas para as frações de menor peso com o aumento da adição de propeno, consequência do aumento das terminações de cadeia por eliminação β .

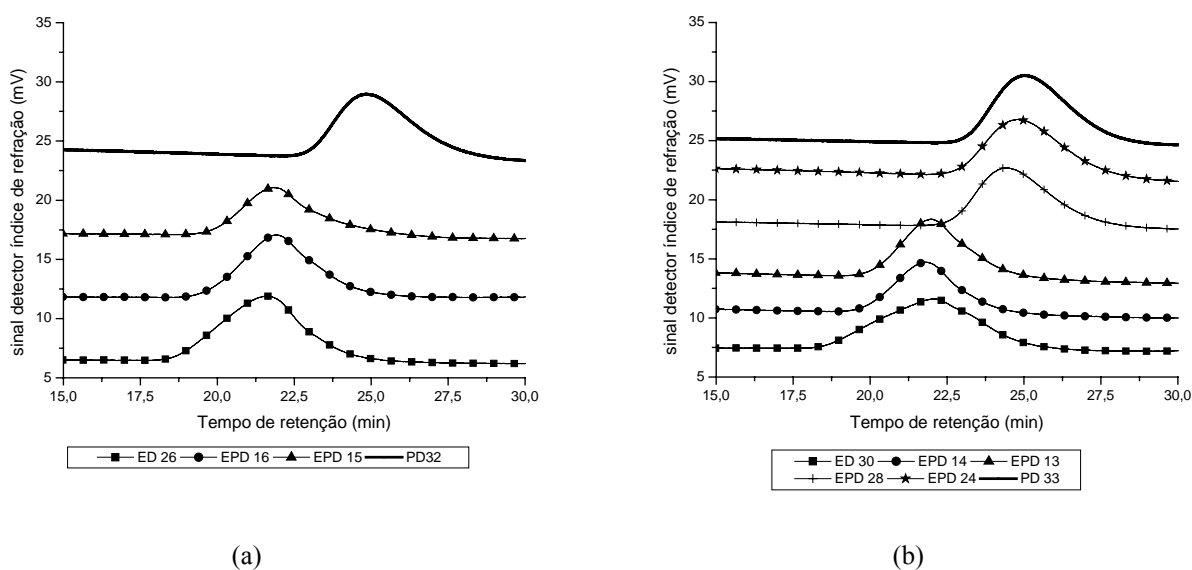


Figura 22: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-deceno e dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno $[H]=0,088M$ (a) e $0,176M$ (b).

Os resultados dos teores de termonômeros incorporados obtidos por RMN de ^{13}C , a massa molar e as propriedades térmicas obtidos por DSC dos copolímeros de etileno-1-octadeceno e propileno-1-octadeceno assim como dos terpolímeros de etileno-propileno e 1-

octadeceno obtidos com as concentrações de 0,088 e 0,176 M de 1-octadeceno são apresentados nas Tabelas 34 e 35, respectivamente.

Tabela 34: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- octadeceno [O]= 0,088M em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[O] (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
EO 56	0	90,9	0,0	9,1	150.904	415.214	2,8	1,6	121,3	105,8	21
EPO 58	5	91,4	4,2	4,4	75.478	166.091	2,2	1,3	95,2	77,0	6
EPO 60	10	88,3	9,7	2,1	48.941	104.719	2,1	1,3	a	a	a
EPO 62	25	65,8	29,1	5,1	39.356	78.519	2	1,3	a	a	a
EPO 64	50	65,2	32,1	2,7	-	-	-	-	a	a	a
EPO 66	75	45,1	50,8	4,1	15.336	30.519	2	-	a	a	a
EPO 68	90	15,2	83,7	1,1	11.286	21.782	1,9	0,1	a	a	a
EPO 70	95	9,4	86,8	3,8	18.879	35.057	1,9	-	a	a	a
PO 72	100	0,0	95,8	4,2	15.938	31.149	2	-	109,3	56,7	8

[Zr] = 2×10^{-5} mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-] - não determinado, a - amorfo

Tabela 35: Teor de monômeros incorporados, massa molar e propriedades térmicas dos copolímeros e terpolímeros de etileno-propileno 1- octadeceno [O]= 0,176M em função da vazão de propeno.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[O] (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
EO 57	0	89,8	0,0	10,2	-	-	-	1,2	104,0	98,4	7
EPO 59	5	88,5	3,3	8,2	66.365	148.406	2,2	1,1	94,6	75,6	3
EPO 61	10	81,0	10,3	8,7	46.339	94.874	2,1	0,6	a	a	a
EPO 63	25	59,9	31,9	8,2	45.583	85.582	1,9	0,5	a	a	a
EPO 65	50	56,6	39,7	3,7	-	-	-	-	a	a	a
EPO 67	75	-	-	-	19.476	37.229	1,9	-	a	a	a
EPO 69	90	12,0	82,4	5,6	-	-	-	-	a	a	a
EPO 71	95	8,9	84,8	6,4	18.750	34.192	1,8	-	a	a	a
PO 73	100	0,0	87,0	13,0	21.617	38.294	1,8	-	a	a	a

[Zr] = 2×10^{-5} mol, Al/Zr = 1500, T = 40 °C, P = atm, [-] - não determinado, a - amorfo

O 1-octadeceno causa mudanças significativas no comportamento térmico das amostras analisadas. Nos copolímeros de etileno-1-octadeceno, o EO 56 apresenta uma endoterma de fusão larga com uma cauda na faixa de menor temperatura. A endoterma do EO 57 é mais estreita, com pico definido e menor temperatura de fusão (indicando uma maior incorporação de 1-octadeceno). Essa diferença na curva é devida a maior heterogeneidade das cadeias no EO 56. Como visto para os outros copolímeros, a adição do 1-octadeceno causa uma redução da temperatura de fusão e da cristalinidade.

A endoterma do terpolímero EPO 58 é mais larga do que a EPO 59 com um pico difuso, mesmo comportamento registrado para o copolímero. Para o EPO 59 o pico aparece mais definido porém com intensidade pequena. No copolímero propeno-1-octadeceno a endoterma é larga com pico difuso. As demais amostras de copolímero e terpolímeros com 1-octadeceno são completamente amorfas.

O copolímero de etileno-1-octadeceno apresenta massa molar mais elevada do que os copolímeros de etileno com 1-hexeno e 1-deceno. Este comportamento já foi observado em trabalhos anteriores [162]. Já os terpolímeros com 1-octadeceno são os que apresentam os menores pesos moleculares, ou seja, nesses terpolímeros as reações de terminação ocorrem mais rapidamente quando há mais eteno no meio reacional. Já quando há mais propeno no meio reacional, a massa molar desses terpolímeros é maior quando comparados com os terpolímeros com 1-hexeno e 1-deceno sintetizados nas mesmas condições. O comportamento é o mesmo para as duas concentrações de termonômeros. O aumento da concentração do termonômero não acarretou mudança significativa na massa molar nos copolímeros e dos terpolímeros.

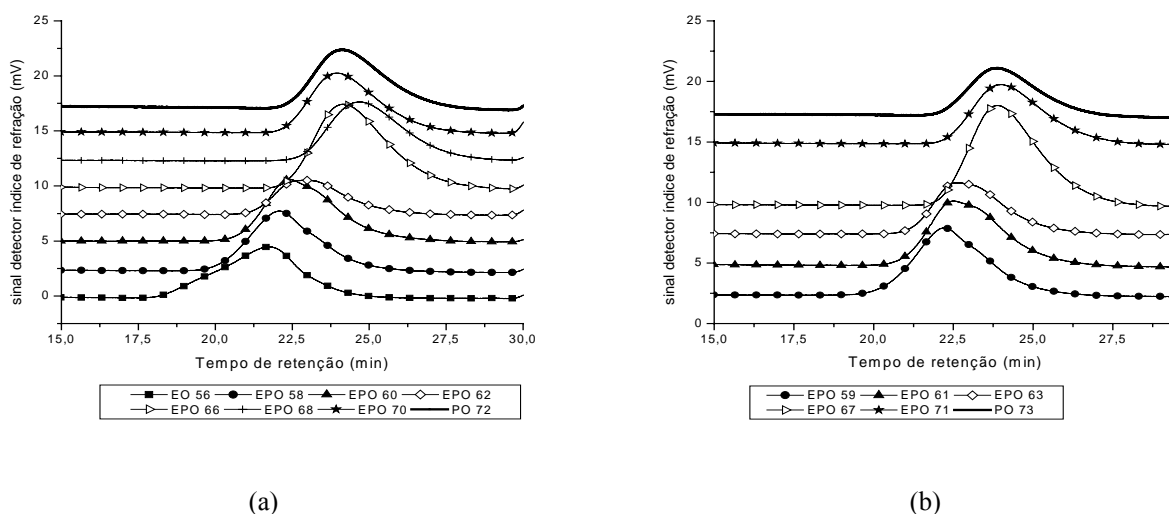


Figura 23: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-octadeceno e dos terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno $[H]=0,088M$ (a) e $0,176M$ (b).

Conclusões parciais sobre as propriedades térmicas e massa molar.

Segundo o comportamento observado nas Figuras 24 e 25, o aumento da incorporação do propeno acarreta uma diminuição das unidades cristalizáveis de etileno, provocando um decréscimo na temperatura de fusão. Quando há uma quantidade significativa de etileno e propileno, o polímero é amorfo. Há uma distribuição aleatória dos dois monômeros gerando pequenos segmentos capazes de cristalizar. Entretanto, à medida que o teor de propeno aumenta as cadeias de propeno geram blocos capazes de cristalizar, aumentando assim a temperatura de fusão.

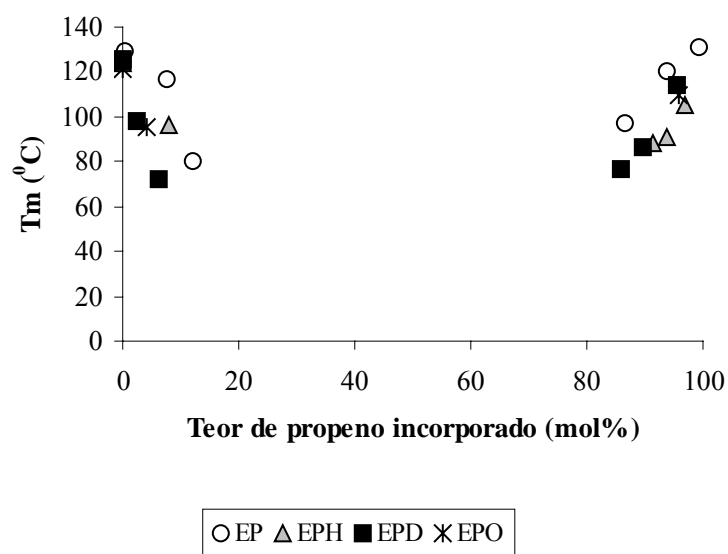


Figura 24: Influência da incorporação de propeno na temperatura de fusão para uma concentração de termonômero igual 0,088 mol/L.

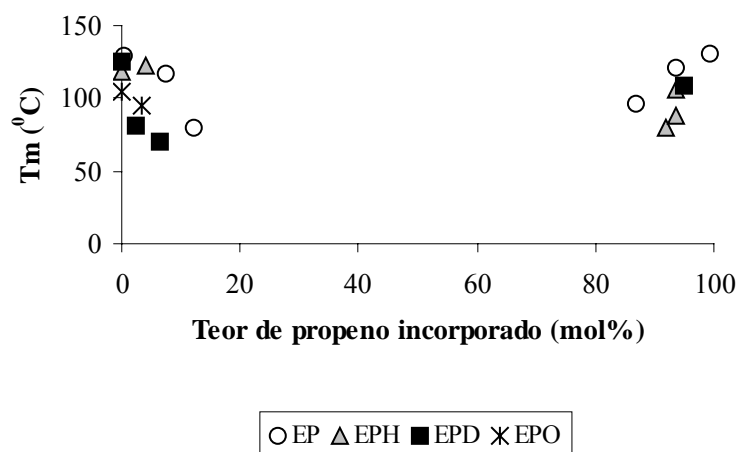


Figura 25: Influência da incorporação de propeno na temperatura de fusão para uma concentração de termonômero igual 0,176 mol/L.

Como visto anteriormente, os termonômeros incorporados na cadeia polimérica aparecem como unidades isoladas entre blocos de propeno ou blocos de eteno. Essas unidades causam uma interrupção da seqüência cristalizável de eteno ou propeno, diminuindo ainda mais a temperatura de fusão.

Em relação à massa molar, observa-se que a medida que o teor de propeno incorporado no polímero aumenta, há um decréscimo significativo na massa molar dos polímeros obtidos (Figuras 26 e 27). Fica evidente que há um aumento na taxa de terminação das cadeias por eliminação β de hidreto.

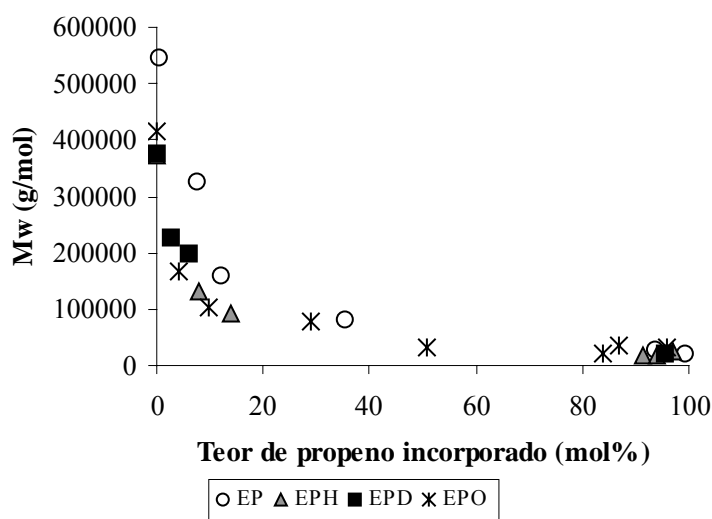


Figura 26: Influência da incorporação de propeno na massa molar para uma concentração de termonômero igual 0,088mol/L.

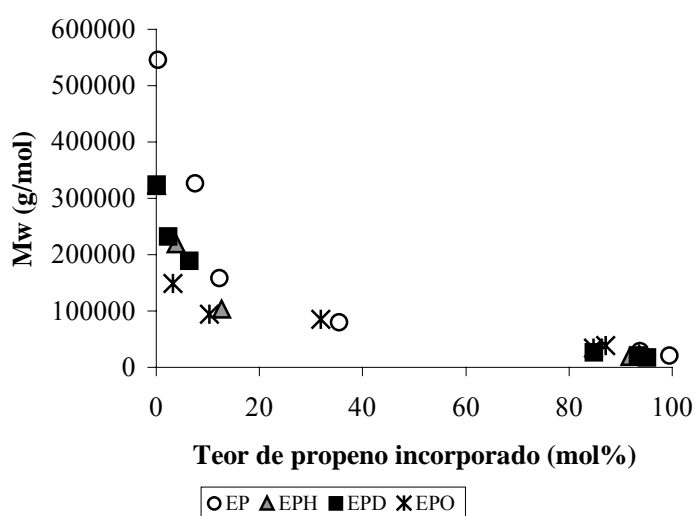


Figura 27: Influência da incorporação de propeno na massa molar para uma concentração de termonômero igual 0,176mol/L.

5.4 FRACIONAMENTO POR ELUIÇÃO COM GRADIENTE DE TEMPERATURA

Com o propósito de estudar a distribuição de composição química (DCQ) das amostras de terpolímeros de etileno-propileno α -olefinas sintetizadas com o sistema metalocênico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO empregou-se a técnica de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF). Para estas análises, as amostras foram submetidas ao fracionamento preparativo extraíndo-se seis frações numa faixa de temperatura de 25 a 140 °C em intervalos de 15 °C (procedimento descrito no item 4.3.6). A interpretação dos gráficos obtidos de percentual de massa *versus* a temperatura de eluição mostram a distribuição de composição química (DCQ), a qual expressa a variedade cristalina, que, por sua vez, reflete o grau relativo de modificação das cadeias para as amostras analisadas. Outro aspecto a ser observado nos diagramas de TREF é o quanto cada fração representa em termos de massa em relação ao total, ou seja, o quanto determinada fração cristalina representa em relação ao total cristalizável.

Foram feitos os fracionamentos por TREF das amostras sintetizadas com as seguintes concentrações de monômeros adicionados [E] = 0,098 mol/L, [P] = 0,016 mol/L, [H], [D] e [O] = 0,088 e 0,176 mol/L. As propriedades térmicas e cristalinidade das amostras escolhidas são mostradas na Tabela 36.

Tabela 36: Teor de monômero incorporado, propriedades térmicas e cristalinidade das amostras submetidas ao fracionamento.

Amostra	[E] (mol %)	[P] (mol %)	[T] (mol%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
EP 5	92,5	7,5	-	117,3	102,9	29
EPH 38 (a)	88,6	8,0	3,4	96,6	77,9	3
EPH 39 (b)	87,7	3,9	8,4	122,6	107,3	16
EPD 16 (a)	92,0	2,5	5,5	98,5	78,9	11
EPD 14 (b)	89,3	2,3	8,4	80,9	53,7	3
EPO 58 (a)	91,4	4,2	4,4	95,2	77,0	6
EPO 59 (b)	88,5	3,3	8,2	94,6	75,6	3

onde (a) = 0,088 mol/L e (b) = 0,176 mol/L T= 1-hexeno, 1-deceno, 1-octadeceno

A Figura 28, mostra a distribuição de composição química (DCQ) do copolímero etileno-propileno.

O copolímero de etileno-propileno EP 5 apresenta uma distribuição de composição química larga com eluição de amostra na faixa de 55 a 140 °C. Isto significa dizer que neste copolímero existem desde cadeias altamente ramificadas até cadeias com poucas ramificações. Na faixa de temperatura de eluição de 85 a 100 °C, verificou-se a maior concentração de massa

eluída, ou seja, há neste tipo de copolímero uma predominância de cadeias com médios teores de ramificações.

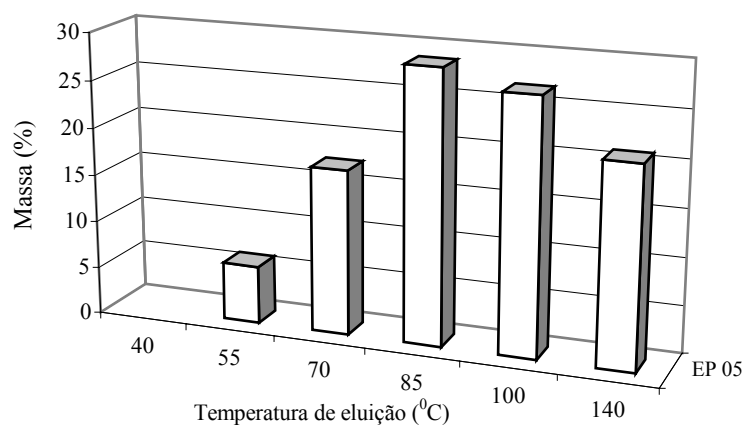


Figura 28: Distribuição de composição química do copolímero etileno-propileno, EP 5.

A adição de um termonômero causa mudanças significativas nas distribuições das cadeias. Abaixo podemos avaliar as curvas de DCQ dos diferentes terpolímeros.

Nos terpolímeros com 1-hexeno, observa-se que a DCQ obtida para ambas amostras é larga, com eluição de massa em toda a faixa de temperatura do fracionamento (Figura 29).

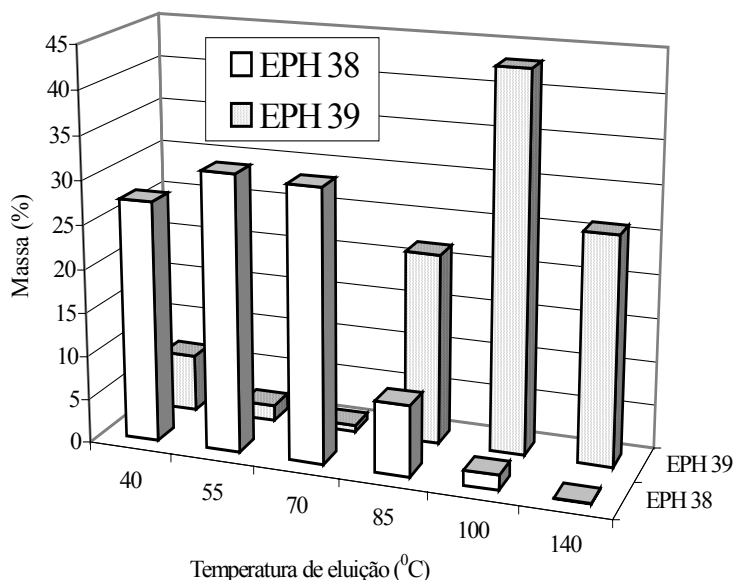


Figura 29: Distribuição de composição química dos terpolímeros etileno-propileno-1-hexeno, EPH 38 e EPH 39.

Para a amostra EPH 38, há maior concentração de massa eluída na faixa de 40 a 70 °C. Tem-se neste caso cadeias altamente ramificadas (40 °C) e cadeias com teores médios de ramificação (70 °C). Para a amostra EPH 39, com maior teor de 1-hexeno incorporado, tem-se uma concentração de massa bem mais expressiva na fração eluída a 100 °C, ou seja, há um aumento significativo das cadeias menos modificadas. Isto vem ao encontro da massa molar numérico médio desta amostra que é maior do que a EPH 38. Como já discutido anteriormente, no terpolímero EPH 38, verificou-se uma incorporação mais significativa de propeno, o que favorece o aumento das terminações de cadeia por eliminação β e conseqüentemente reduz a massa molar. Assim, as cadeias mais modificadas (de maior ramificação) irão eluir a temperaturas mais baixas.

Já para os terpolímeros com 1-deceno, a DCQ é mais estreita do que a obtida com os EPH (Figura 30). Assim, é possível dizer que os terpolímeros com 1-deceno apresentam uma distribuição mais homogênea das cadeias do que os terpolímeros com 1-hexeno. O terpolímero EPD 16 apresenta uma concentração de massa maior na fração eluída a 70 °C. Isto indica que esta amostra apresenta um maior número de cadeias com teores médios de ramificação. Para a amostra com maior teor de 1-deceno incorporado (EPD 14), verificou-se uma concentração maior de massa eluída na fração a 40 °C. Essa fração apresenta cadeias altamente modificadas, ou seja, apresentam mais ramificações. Isto mostra que há uma maior modificação das cadeias quando um maior teor de 1-deceno é incorporado, sendo que o teor de propeno é similar nas duas amostras.

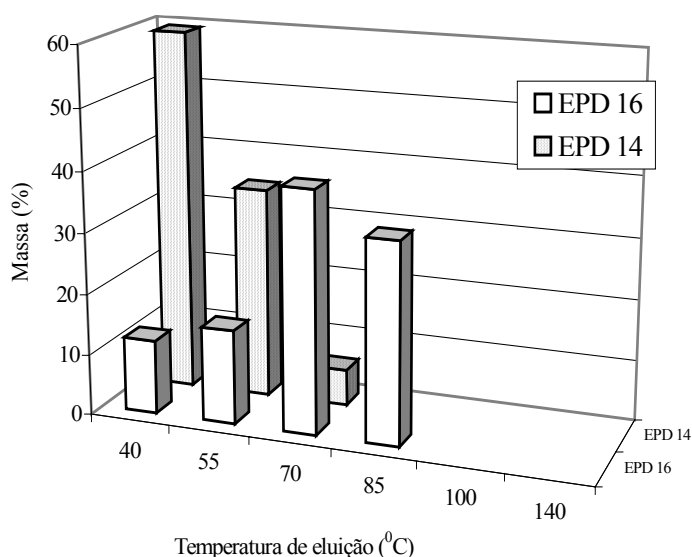


Figura 30: Distribuição de composição química do terpolímeros etileno-propileno-1-deceno, EPD 16 e EPD 14.

Para os terpolímeros com 1-octadeceno (Figura 31), a DCQ obtida para ambas amostras é mais larga, com eluição de massa em toda a faixa de temperatura do fracionamento. Entretanto, nas duas amostras analisadas percebe-se que há um expressivo número de cadeias com médios teores de ramificação e altamente ramificadas, diferentemente do 1-hexeno.

Para a amostra EPO 58, há maior concentração de massa eluída na faixa de 40 a 70 °C. Tem-se, neste caso, cadeias altamente ramificadas que eluem a 40 °C e cadeias com teores médios de ramificação (70 °C). Para a amostra EPO 59, com maior teor de comonômero incorporado, tem-se uma concentração de massa bem mais expressiva na fração eluída a 40 °C, ou seja, há um aumento significativo das cadeias altamente ramificadas. Nota-se também que há uma certa quantidade de cadeias com baixos teores de ramificação.

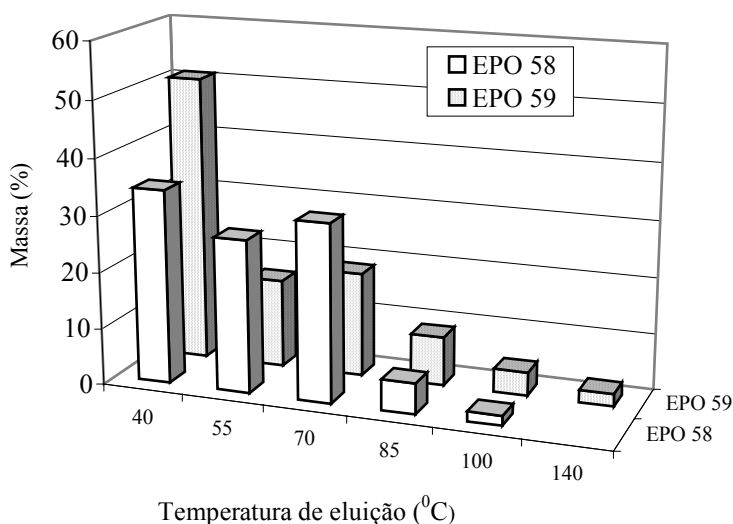


Figura 31: Distribuição de composição química do terpolímeros etileno-propileno-1-octadeceno.

Não foi possível quantificar o teor de comonômero incorporado em cada fração por RMN de ^{13}C devido a problemas com o espectrômetro. Entretanto, foi realizada a avaliação das propriedades térmicas, por DSC, de cada fração eluída das amostras de EPD e EPO. As análises das frações dos terpolímeros EPH 38 e 39 não puderam ser realizadas por problemas no equipamento. As Figuras abaixo mostram a variação da temperatura de cristalização de cada amostra em função da temperatura de eluição.

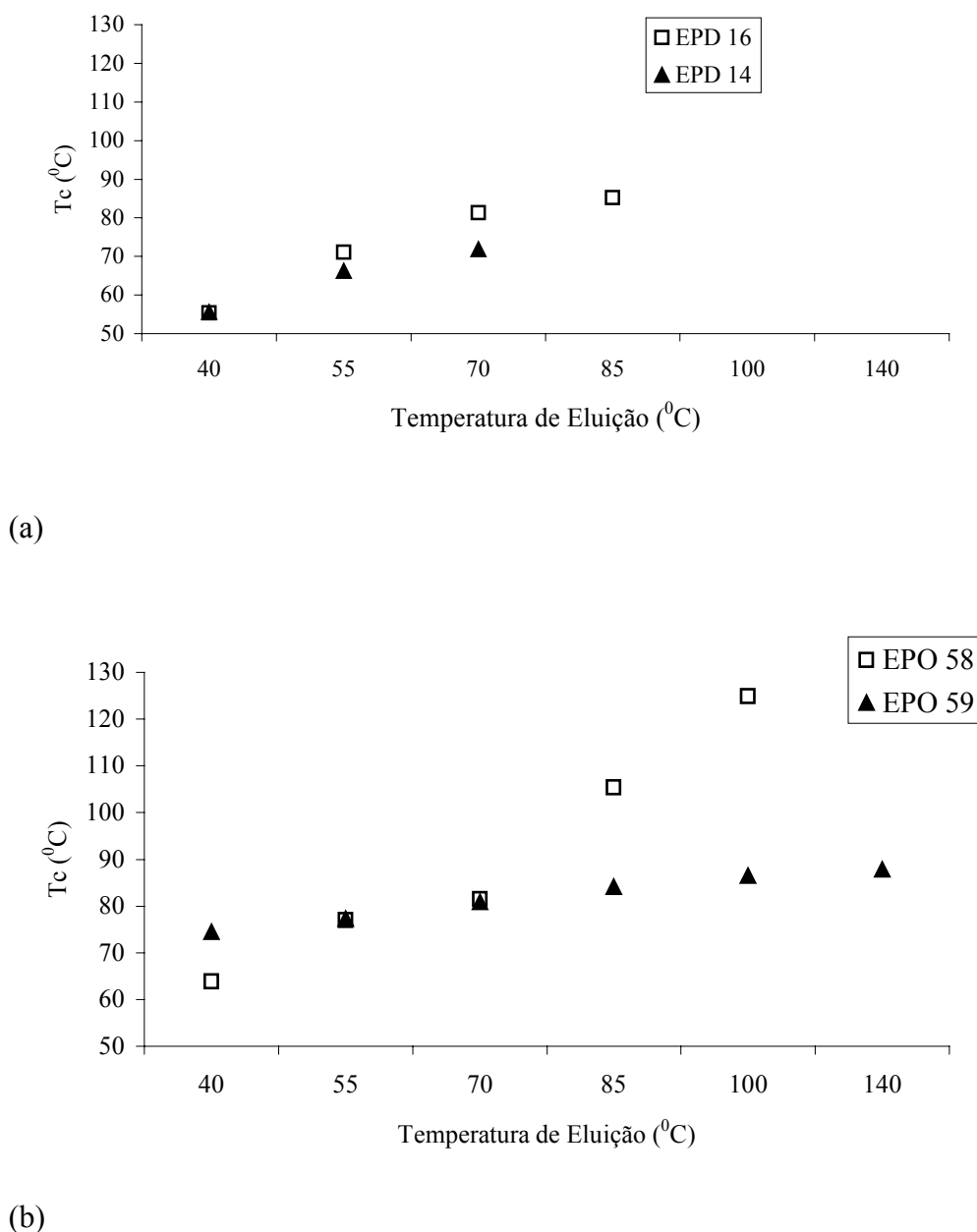


Figura 32: Variação da temperatura de cristalização das frações em função da temperatura de eluição para os terpolímeros etileno-propileno- 1-deceno (a) e 1-octadeceno (b).

Pela análise das frações, verificou-se que à medida que a temperatura de eluição vai aumentando a temperatura de cristalização dessas frações também aumenta, indicando que há o devido fracionamento das amostras por diferença de cristalinidade.

Pelos perfis apresentados acima, foi observado que as frações menos cristalinas eluem a uma menor temperatura, enquanto que as frações com maior cristalinidade eluem a temperaturas superiores. A diminuição da cristalinidade nessas frações é devido ao aumento do teor de comonômero incorporado. Este aumento acarreta numa diminuição da perfeição dos cristais formados em solução. Os defeitos gerados pelas ramificações e a exclusão dessas ramificações para a zona amorfa, acarretam uma diminuição da espessura da lamela formada e um aumento do volume da zona amorfa, fazendo com que ocorra a solubilização dessa fração a uma temperatura mais inferior.

Observa-se um aumento mais significativo na temperatura de cristalização para as amostras com menor teor de comonômero incorporado, sendo mais significativo para o 1-octadeceno. Para esta concentração de termonômero há uma maior heterogeneidade na distribuição de comonômero nas cadeias, o que acarreta em mudanças significativas na temperatura de cristalização. A adição de mais termonômero favorece a formação de cadeias com maior homogeneidade na distribuição de composição química das cadeias.

Também foi observado que as temperaturas de cristalização mais elevadas são as dos terpolímeros com 1-hexeno. Para os terpolímeros com 1-octadeceno, as temperaturas de cristalização são superiores a dos terpolímeros com 1-deceno. Este aumento da temperatura de cristalização, no caso do octadeceno, pode estar associado as maiores seqüências de etileno cristalizáveis que há entre unidades de 1-octadeceno. Com o 1-deceno essas seqüências são menores

5.5 ENSAIOS DE TENSÃO/DEFORMAÇÃO

Foram realizados ensaios de tensão/deformação nos copolímeros e terpolímeros sintetizados a fim de avaliar o comportamento mecânico dos mesmos. Todas as amostras foram preparadas da mesma maneira, sendo que as condições de ensaio foram mantidas constantes. Desta maneira, a influência das condições do ensaio e o método de cristalização das amostras são fatores que podem ser desprezados na avaliação do comportamento mecânico das amostras.

Avaliou-se o comportamento mecânico tanto dos copolímeros quanto dos terpolímeros sintetizados com maior vazão de etileno no meio reacional (100, 95 e 90%).

A Tabela 37 mostra a caracterização molecular e as propriedades térmicas das amostras submetidas ao ensaio de tensão/deformação onde os copolímeros (EH, ED e EO) e os terpolímeros (EPH, EPD e EPO) foram arranjos da seguinte maneira:

- a vazão de propileno em percentual está em ordem crescente;
- as duas primeiras amostras de cada grupo de terpolímeros foram obtidas utilizando a concentração de 0,088 M do respectivo monômero (H, D e O) e as duas últimas de cada grupo com a concentração de 0,176 M, respectivamente.

As Figuras 33, 35 e 36 apresentam o comportamento mecânico dos copolímeros e terpolímeros com altos teores de etileno variando-se o tipo e a concentração dos demais monômeros. As curvas apresentadas mostram o comportamento médio observado para as amostras. Os valores de tensão apresentados correspondem à tensão nominal, calculada com base nas dimensões iniciais da amostra.

Tabela 37: Caracterização da amostras submetidas ao ensaio de tensão/deformação.

Amostra	Vazão de P (%)	[E] (%)	[P] (%)	[T]* (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn/Mw	viscosidade (dl/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
EH 48	0	90,5	0,0	9,5	121.600	374.400	3,1	1,7	124,30	109,7	34
EPH 38	5	88,6	8,0	3,4	49.800	130.800	2,6	0,9	96,6	77,6	3
EPH 40 (b)	10	82,6	14,0	3,4	39.500	91.400	2,3	0,7	a	a	a
EH 49	0	90,0	0,0	10,0	78.400	323.000	4,1	1,8	118,4	101,9	16
EPH 39	5	87,7	3,9	8,4	58.000	219.000	3,8	1,3	122,6	107,3	16
EPH 41	10	81,2	12,7	6,1	41.500	103.000	2,5	0,6	a	a	a
ED 26	0	92,9	0,0	7,1	94.500	375.000	4,0	2,2	125,0	111,7	39
EPD 16	5	92,0	2,5	5,5	96.000	227.000	2,4	1,3	98,5	78,9	11
EPD 15	10	90,1	6,1	3,8	87.500	197.300	2,3	1,2	71,9	61,9	8
ED 30	0	85,6	0,0	14,4	80.000	325.400	4,1	1,7	125,6	113,0	32
EPD 14	5	89,3	2,3	8,4	93.300	232.800	2,5	1,3	80,9	53,7	3
EPD 13	10	86,8	6,3	6,9	81.600	189.600	2,3	1,2	70,0	46,9	2
EO 56	0	90,9	0,0	9,1	150.904	415.214	2,8	1,6	121,31	105,8	21
EPO 58	5	91,4	4,2	4,4	75.478	166.091	2,2	1,3	95,2	77,0	6
EPO 60	10	88,3	9,7	2,1	48.941	104.719	2,1	1,3	a	a	a
EO 57	0	89,8	0,0	10,2	-	-	-	1,2	104,0	98,4	7
EPO 59	5	88,5	3,3	8,2	66.365	148.406	2,2	1,1	94,6	75,6	3
EPO 61	10	81,0	10,3	8,7	46.339	94.874	2,1	0,6	a	a	a

onde a: amorfo, *: H – hexeno; D- deceno; O-Octadeceno .(b)Não foi possível fazer a análise das propriedades mecânicas desta amostra pois não se conseguiu um filme de tamanho e condições aceitáveis para a análise.

Pela análise das curvas de tensão *versus* deformação, 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 comportamento está associado há uma diminuição da cristalinidade. Este mesmo comportamento já foi observado em diversos trabalhos para copolímeros de etileno. ^[162]

Para a série com 1-hexeno, observou-se através das curvas de tensão x deformação (Figura 33), que os copolímeros e terpolímeros com 1-hexeno apresentaram um comportamento

peculiar. Foi possível observar uma grande diferença de comportamento entre os copolímeros de etileno-1-hexeno (EH 48 e EH 49). Como é possível verificar, o teor de comonômero incorporado é praticamente o mesmo (9,5 e 10 mol%, respectivamente). A diferença observada está na cristalinidade (34 e 16, respectivamente), no Mw e Mn e conseqüentemente na polidispersão. O copolímero EH 48 apresenta uma cristalinidade maior e conseqüentemente um módulo maior. Já com a redução da cristalinidade verificou-se uma redução na tensão e no módulo. Em relação à massa molecular, observou-se que a curva de distribuição de massa molar (Figura 34) do EH 49 aparece deslocada mais para a direita, o que indica que há um maior número de cadeias de baixa massa molar. Essas cadeias menores auxiliam no escoamento (agindo como um plastificante) favorecendo assim uma maior deformação.

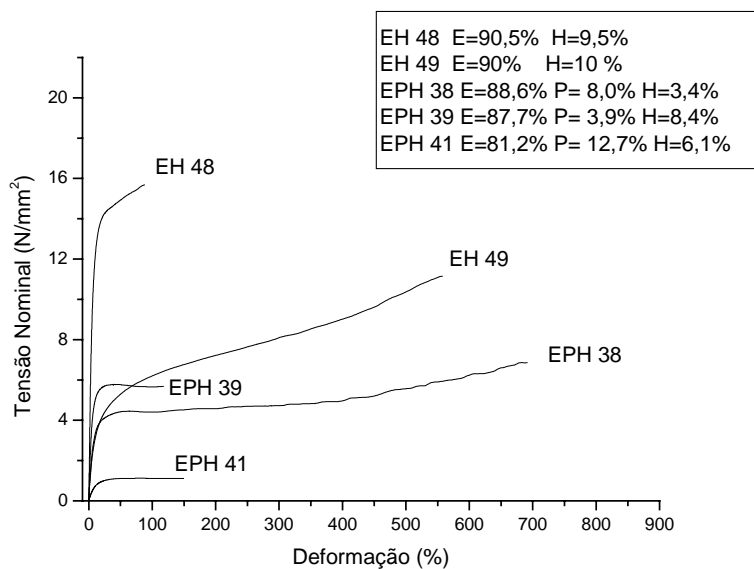


Figura 33: Curva de tensão x deformação de copolímero de etileno-1-hexeno e terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno.

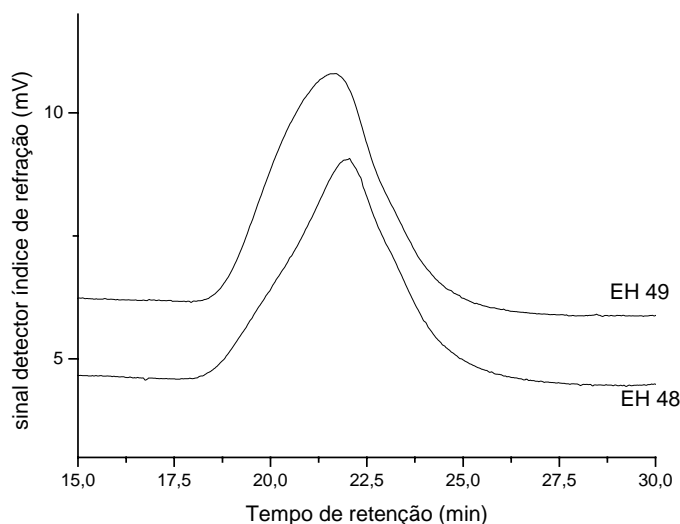


Figura 34: Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de etileno-1-hexeno.

Nos terpolímeros observou-se que o EPH 39, em relação ao EPH 38, apresenta uma massa molar maior, uma temperatura de fusão e cristalinidade maior o que acarreta numa tensão maior. Já o EPH 38 apresenta uma maior deformação do que o EPH 39 e isto pode estar relacionado com o maior teor de propeno incorporado nesta amostra. Como mencionado na discussão dos resultados de TREF, esta amostra apresenta um maior número de cadeias com menor massa molar do que a EPH 39 e estas cadeias irão favorecer a deformação.

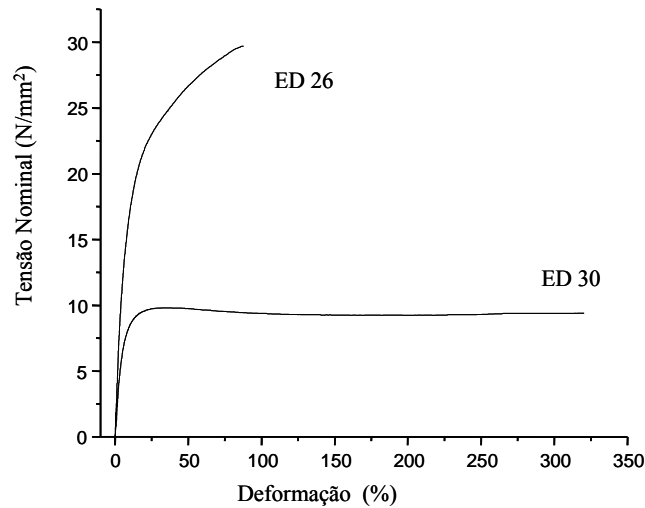
Pode-se observar que o EPH 41 um comportamento de material mais elastomérico, devido à presença do maior teor de propeno dentre as amostras estudadas.

Cabe ressaltar que o teor de propeno parece ter mais influência nas propriedades mecânicas que o teor de 1-hexeno nos terpolímeros.

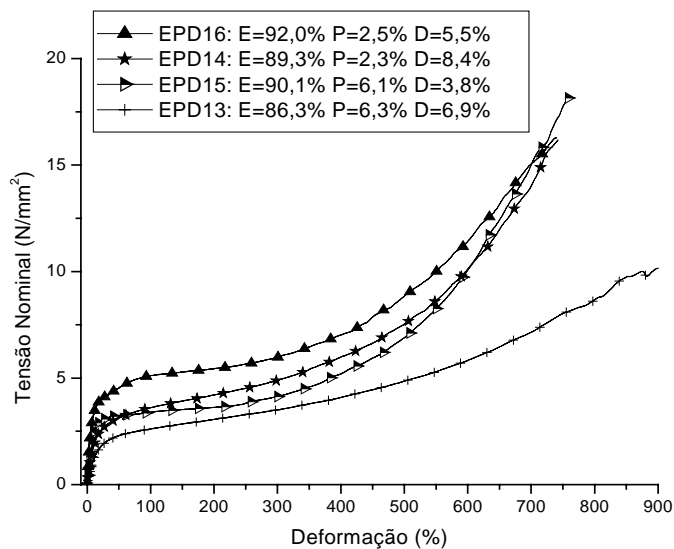
O comportamento mecânico dos copolímeros e terpolímeros com 1- deceno pode ser visualizado através da curva de tensão x deformação mostrada na Figura 35.

Para os copolímeros etileno 1-deceno há uma diminuição significativa na resistência mecânica com o aumento do teor de 1-deceno incorporado. Com uma menor cristalinidade e conseqüentemente menor módulo, o copolímero apresenta menor rigidez, escoando mais facilmente. Diminui a tensão de escoamento e de ruptura.

Para a série com 1-deceno, a adição de propeno acarreta um aumento na deformação e na tensão, ou seja, diminui a resistência mecânica tanto para as amostras com menor teor de deceno incorporado (EPD 16 e 15) quanto para com o maior teor de 1- deceno (EPD 14 e EPD 13).



(a)



(b)

Figura 35: Curva de tensão x deformação de copolímero de etileno-1-deceno (a) e terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno (b).

Em geral, os terpolímeros EPD 16 e 15 e EPD 14 e 13 apresentam o mesmo comportamento mecânico. Entretanto, à medida que diminui o comprimento médio de seqüências de etileno entre propeno e de etileno entre 1-deceno (Tabela 38) a tensão de ruptura tende a diminuir. O aumento do número de ramificações permite uma maior mobilidade das cadeias, fazendo com que o material seja mais flexível e com menor resistência (menor cristalinidade).

Tabela 38: Comprimento médio de seqüências de monômero (n_{XY}) obtidas por RMN de ^{13}C dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno.

	n_{EP}	n_{PE}	n_{ED}	n_{DE}
EPD 16	32.8	1.0	35.7	1.1
EPD 15	13.1	1.1	37.7	1.0
EPD 14	28.9	1.0	22.1	1.0
EPD 13	13.1	1.1	24.1	1.1

Os copolímeros etileno 1-octadeceno (Figura 36) apresentam comportamentos diferenciados (EO 56 e EO 57). O teor de comonômero incorporado é de 9,1 e 10,2 mol% respectivamente. O copolímero EO 56 apresenta maior tensão e módulo (maior cristalinidade). Já para o EO 57 observou-se que houve um aumento acentuado da tensão até um máximo, o ponto de escoamento. A partir deste ponto ocorre um pequeno decréscimo da tensão sendo que esta aumenta com um aumento crescente para altas deformações. Este é o comportamento de amostras cristalinas. Como este copolímero apresentou baixa cristalinidade, este comportamento da curva pode ser explicado pela cristalização que ocorre durante quando a amostra é submetida ao ensaio mecânico.

Para os terpolímeros, observamos que à medida que aumentamos o teor de propeno incorporado a tensão diminui significativamente e há uma grande deformação desses materiais (comportamento semelhante a dos materiais elastoméricos).

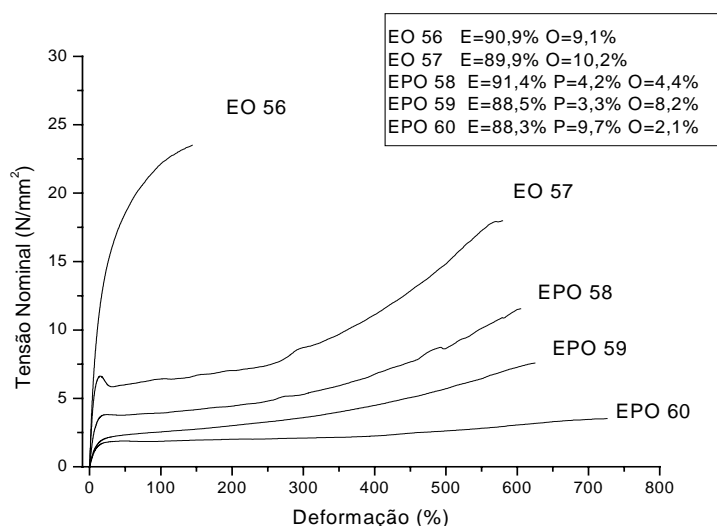


Figura 36: Curva de tensão x deformação de copolímero de etileno-1-octadeceno e terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno.

O teor de propeno parece influenciar mais as propriedades mecânicas que o do 1-octadeceno. A amostra EPO 60 apesar de ter o menor teor de 1-octadeceno por ter o maior teor de propeno apresenta o comportamento mais elastomérico. Já as amostras EPO 58 e EPO 59 com teores de propeno próximos (4,2 e 3,3 mol%, respectivamente) se diferenciam no teor de 1-octadeceno incorporado. A amostra EPO 59 apresenta o dobro do teor de 1-octadeceno incorporado o que acarreta numa redução do módulo.

6. CONCLUSÃO

O catalisador metalocênico com ponte o *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO mostrou-se eficiente na terpolimerização do etileno-propileno- α -olefina superior (1-hexeno, 1-deceno, 1-octadeceno) pois foi possível verificar a incorporação das três α -olefinas superiores estudadas neste trabalho na cadeia polimérica através da RMN de ¹³C .

As três α -olefinas superiores estudadas foram incorporadas e, na maioria dos casos a que mais foi incorporada foi o 1-octadeceno nas duas concentrações de termonômero estudadas. Este comportamento foi inesperado uma vez que o 1-octadeceno, por ter uma cadeia muito longa, deveria causar um impedimento estérico maior e assim dificultar a sua incorporação na cadeia.

Há um desfavorecimento da incorporação das α -olefinas superiores estudadas quando há mais propeno no meio reacional. Isto pode estar relacionado com os efeitos de polaridade e basicidade da olefina.

Pela análise dos números médios de unidades consecutivas de comonômero podemos observar que os termonômeros estudados aparecem como unidades isoladas entre blocos de etileno ou entre blocos de propileno. As análises das razões de reatividade mostraram que, em todos os casos, a homopolimerização do etileno e do propileno é sempre favorecida em relação a copolimerização com o α -olefina superior.

A coordenação das α -olefinas superiores na posição não polimerizável produz diferentes tipos de sítios devido à diferença que existe entre as propriedades eletrônicas (polarizabilidade e basicidade) dessas olefinas. De acordo com os critérios de basicidade, a coordenação do 1-hexeno favorece o aumento da constante de propagação da olefina coordenada na posição polimerizável, ou seja, a atividade desses terpolímeros deveria ser a maior. Pelos critérios de polaridade, a coordenação do 1-octadeceno nesta posição causaria um aumento mais significativo da atividade. Assim podemos ver que deve haver um balanço entre a basicidade e a polaridade da olefina coordenada na posição não polimerizável a fim de se obter um resultado satisfatório na atividade.

O aumento da incorporação do propeno acarreta uma diminuição das unidades cristalizáveis de etileno, provocando um decréscimo na temperatura de fusão. Quando há uma quantidade significativa de etileno e propileno, o polímero é amorfo. Há uma distribuição aleatória dos monômeros, gerando pequenos segmentos incapazes de cristalizar. Entretanto, à medida que o teor de propeno aumenta as cadeias de propeno geram blocos capazes de cristalizar, aumentando assim a temperatura de fusão.

À medida que o teor de propeno incorporado no polímero aumenta há um decréscimo significativo na massa molar dos polímeros obtidos. Há um aumento na taxa de terminação das cadeias por eliminação β de hidreto. Quando há teores significativos de propeno como de eteno incorporado no polímero verificamos que a massa molar é muito baixa.

Em relação às propriedades mecânicas observou-se que os terpolímero apresentaram menor módulo do que os copolímeros e todos apresentaram um comportamento elastomérico. O comportamento mecânico foi mais influenciado pelo teor de propeno incorporado do que pelo teor de termonômero incorporado uma vez que as ramificações CH_3 do propeno podem ser incluídas no retículo cristalinas.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros um estudo mais detalhado da microestrutura deste terpolímeros através de técnicas de como microscopia eletrônica, difração de Raio X, ensaio dinâmico mecânico iram proporcionar informações sobre a região cristalina, interfacial e amorfa dos polímeros podendo assim esclarecer melhor as propriedades mecânicas observadas neste trabalho.

Os terpolímeros sintetizados apresentaram comportamento de material elastômérico e podem ser definidos como Elastômeros Termoplásticos (TPEs). Esses materiais têm apresentado uma grande interesse comercial tanto nas indústrias de plástico como nas de borrachas uma vez que esses materiais possuem propriedades combinadas dos termoplásticos semi-cristalinos e dos elastômeros. Os segmentos cristalinos são responsáveis pela rigidez e são conectados por cadeias poliméricas amorfas e flexíveis, gerando segmentos macios e duros.^[163]

Assim, devido ao interesse crescente das indústrias no desenvolvimento deste tipo de material, um estudo mais detalhado das propriedades mecânicas desses materiais se faz necessário.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Vogl, O., J.M.S. – *Purê Appl. Chem.*, A35 (7&8) , 1071 (1998)
2. Morse, P.M., *Chem. Eng. News*, May 24, 11 (1999)
3. Copesul , site [www. Copesul.com.br](http://www.Copesul.com.br)
4. Polibrasil ,site www.Polibrasil.com.br
5. Kaminsky, W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* , 1413 (1998).
6. Mathot, V. B. F. , Scherrenberg, R. L., Pijpers, T.F.J., *Polymer*, 39, 4451 (1998).
7. Krentsel, B.A., Krissin, Y. V., Kleiner, V. I., Stotskaya, L.L. “*Polymer and Copolymer of Higher α -olefins – Chemistry, Technology, Applications*” Hanser/Gardner Publications , N. Y., (1997).
8. Brintzinger, H.H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 , 1143 (1995).
9. Koivumäki, J., *Polym. Bull.*, 36 ,7 (1996).
10. D’Agnillo, L., Soares, J.B.P., Penlidis, A., *Macromol. Chem. Phys.*, 199 , 955 (1998).
11. Mark, H. F., Bikales, N.M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*” vol. 6 , 383, Jhon Wiley & Sons, USA (1986).
12. Chowdhury, J., Moore, S., *Chem. Eng. News*, 34 , april (1993).
13. Huang, J., Rempel, G. L., *Prog. Polym. Sci.*, 20 , 459 (1995).
14. Breslow, D. S., Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5072 (1957).
15. Sinn, H. , Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.*, 18, 99 (1980)
16. Kaminsky, W., Steiger, R., *Polyhedron*, 7, 23 (1988).
17. Corradini, P., Guerra, G., *Prog. Polym. Sci.*, 16, 239 (1991).
18. Viville, P.; Daoust, D.; Jonas, A. M.; Nystem, B.; Legras, R.; Dupire, M.; Michel, J. & Debras, G. - *Polymer* 42, p.1953 (2001).
19. Loos, J.; Buhk, M.; Petermann, J.; Zowmis, K. & Kaminsky, W. - *Polymer*, 37, p. 387 (1996).
20. Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, A. & Ferrara, J. D. - *J. Am Chem Soc.* 110, p.6255, (1992).
21. Ewen, J. A., Elder, M. J., Jones, R. L., Haspeslagh, L., Atwood, J. L., Bott, S. G., Robinson, K. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*48/49, 253, (1991)
22. Polo, E., Galimberti, M., Mascellani, N., Fusco, O., Muller,G., Sostero, S., *J. Mol. Catal.* 160, 229 (2000).
23. Zambelli, A., Grassi, A., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 12, 532 (1991).
24. Kamisky, W., Miri, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 2151 (1985).
25. Kamisky, W., Scholobohm, M. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 4, 103 (1986).
26. Chien, J.C.W., He, D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 29 , 1585 (1991).
27. Lehtinen, C., Löfgren, B. *Eur. Polym.* 33 115 (1997).
28. Lehtinen, C., Starck, P., Löfgren, B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 35, 307 (1997).

29. Quijada, R., Scipioni, R. B., Mauler, R. S., Galland, G. B., Miranda, M. S. L. *Polymer Bulletin*, 35, 299 (1995).
30. Quijada, R., Dupont, J., Miranda, M. S. L., Scipioni, R. B., Galland, G. B., *Macromol. Chem. Phys.* 196, 3991 (1995).
31. Schoene, W., *Plastverarbeiter*, 46, 343, (1992).
32. Jüngling, S., Mülhaupt, R., Fischer, D., Langhouser, F., *Angew. Makromol. Chem. Phys.*, 229, 93, (1995).
33. Arnold, M., Bornemann, S., Koller, F., Menke, T., Kressler, J. *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2647, (1998).
34. Schneider, M. J., Mülhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1121, (1997).
35. Sherman, L. M. *Plast. Technol.*, 42, 38, (1967).
36. Arnold, M., Hensche, O., Koller, F., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A33 (3-4), 219, (1996).
37. Seppälä, J., *J. Appl Polym. Sci.* 30, 3545, (1985).
38. Seppälä, J., *J. Appl Polym. Sci.* 31, 657, (1986).
39. Seppälä, J., *J. Appl Polym. Sci.* 31, 699, (1986).
40. Seppälä, J., Ojala, T.A., Fink, G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4, 85, (1988).
41. Koivumäki, J., Seppälä, J., *Macromolecules*, 27, 2008, (1994).
42. Herfet, N., Montag, P., Fink, G. *Makromol. Chem.* 194, 3167, (1993).
43. Seppälä, J., Koivumäki, J., Liu, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 31, 3447, (1993).
44. Koivumäki, J., Fink, G., Seppälä, J., *Macromolecules*, 27, 6254, (1994).
45. Kamisky, W.; Drogemüller, H. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 11, 89, (1990).
46. Villar, M. A., Ferreira, M. L., *J. Pol. Sci.: Part A Pol. Chem.* 39, 1136, (2001).
47. Ferreira, M.L.; Galland, G.B.; Damiani, D.E.; Villar, M.A. *J. Polymer Science, Part A: Polym. Chem.* , 39, 2005, (2001).
48. Cheng, H. N., *Modern Methods of Polymer Characterization-* Barth e Mays ed., (1991).
49. Koenig, J. L., *Spectroscopy of Polymers-* Am. Chem. Soc., (1992).
50. Bovey, F. A., *High Resolution NMR of Macromolecules-* Academic Press,, (1972).
51. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* ,5a ed., (1991).
52. Abraham, R. J.; Loftus, P., *Proton and Carbon-13 NMR spectroscopy-* Heyden e Sons, (1978).
53. Abraham, R. J; Fisher, J.; Loftus, P., *Introduction to NMR spectroscopy-* London- New York- Willy, 2a ed., (1989).
54. Becker, E. D., *High Resolution NMR-* New York Acad., 2a ed., (1980).
55. Klein, S. I. “*Ressonância magnética nuclear em química – conceitos básicos* “ – UNESP, 1987.
56. Bovey, F. A., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy-* New York: Academic, (1988).
57. Pham, Q. T. , *Annales des Composites, Techniques Analytiques et Caractérisation des Matériaux Macromoléculaires*, 49, (1985).

58. Stothers, J. B., *Carbon-13 NMR Spectroscopy*- Acad. New York (1972).
59. Traficante, D. D., *Concepts in Magnetic Resonance*,3,13, (1991).
60. Traficante, D. D., *Concepts in Magnetic Resonance*,6,131, (1994).
61. Carman, C. J.; Harrington, R. A.; Wilkes, C. E., *Macromolecules*, 10, 536, (1977).
62. Asakura, T.; Ando, I.; Nishioka, A.; Dói, Y.; Keii, T., *Mackromol. Chem.*, 178, 791, (1977).
63. Cheng, H. N., *Macromolecules*,17, 1950, (1984).
64. Randall, J. C. ,*Rer. Macromol. Chem.Phys.*,C29,201, (1989).
65. Tritto, I.; Fan, Z.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C., *Macromolecules*, 28, 3342, (1995).
66. Hsieh, E. T.; Randall, J. C., *Macromolecules*,15, 353, (1982).
67. Lee, D. H.; Jho, J. Y., *Polymer Bull.*, 38, 665, (1997).
68. Hansen, E. W.; Redford K.; Oysad, H., *Polymer*, 37, 19, (1996).
69. Cheng, H. N., *Macromolecules*, 24, 4813, (1991).
70. Cheng, H. N, *Polymer Bull.*, 23, 589, (1990).
71. Hsieh, E. T.; Randall, J. C., *Macromolecules*, 15, 1402, (1982).
72. Galland, G.B.; Mauler, R.S.; de Menezes, S.C; Quijada, R. *Polymer Bulletin*, 34, 599 (1995).
73. Kimura, K.; Yuasa, S.; Maru, Y., *Polymer* ,25 , 411, (1984).
74. Cavagna, F. ,*Macromolecules*,14, 215, (1981).
75. De Pooter, M.; Smith, P. B.; Dohrer, K. K.; Bennett, K. F.; Meadows, M. D.; Smith, C. G.; Scouwenaars, H. P.; Geerards, R. A.,*J. Applied Polymer Science*,42,399, (1991).
76. Uozumi, T.; Ahn, C.; Tomisaka, M.; Jin, J.; Soga,K. . *Macromol. Chem.Phys.*,201(14), 1748, (2000).
77. Zambelli, A.; Locatelli, P.; Bajo, G.; Bovey, F. A.,*Macromolecules*, 8, 687, (1975).
78. Zambelli, A.; Locatelli, P.; A. Provasoli; Ferro, D. R., *Macromolecules*,13,267, (1980).
79. Schilling, F. C.; Tonelli, A. E., *Macromolecules*,13, 270, (1980).
80. Asakura, T.; Ando, I.; Nishioka, A.; Doi, Y.; Keii, T.,*Makromol. Chem.*,178,791, (1977).
81. Doi, Y.,*Makromol. Chem.*,180,2447, (1979).
82. Doi, Y.,*Macromolecules*,12,248, (1979).
83. Cheng, H. N.,*Polymer Bulletin*,14,347, (1985).
84. Busico, V., Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.,*Macromolecules*, 30, 6251, (1997).
85. Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* 26, 443, (2001).
86. Busico, V., Cipullo, R and Segre, A.L. *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (10/11), 1403, (2002).
87. Sugano, T.; Gotoh, Y.; Fujita, T.; Uozumi, T.; Soga, K. *Makromol. Chem.* 193, 43, (1992).
88. Kim, I.,*Makromol. Rapid Commun.*,19,299, 1998.
89. Forlini, F.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M.; Piemontesi, F. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 401, (2000).
90. Forlini, F.; Pinci, E.; Tritto, I.; Sacchi, M.; Piemontesi, F. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 645, (2002).

91. Graef, S.; Wahner, U. M.; Van Reenen, A. J.; Brüll, R.; Sanderson, R. D. *J. Polymer Science, Part A: Polym. Chem.* 40, 128, (2002).
92. De Rosa, C.; Talarico, G.; Caporaso, L.; Auriemma, F.; Galimberti, M.; Fusco, O. *Macromolecules* 1998, 31, 9109,(1998).
93. Naga, N.; Mizunuma, K.; Sadatoshi, H.; Kakugo, M. *Polymer*, 2000, 41, 203, (2000).
94. Toshinabu, A.; Mizuno, A.; Weigand, F.,*Journal of Applied Polym. Sci.* ,68,1493, 1998.
95. Kolbert, A. C.; Didier, J. G.; *J. Applied Polymer Science*,71,523, (1999).
96. Lee, K. B., , J. , Park, H.; *Polymer Journal*, 28, 966, (1996).
97. Wintersa, R., Lugtenburga, ., Litvinovb, V. M., *Polymer*, 42, 9745, (2001).
98. Cristel, L.; Starck, P.; Barbo, L.; *J. Polymer Science, Part A: Polym. Chem.*,35, 307, (1997).
99. Ye, H.; Xu, Z.; Zhu, Q.; Yan, S.; Chen, H., *Mackromol. Chem.*,189, 1133, (1988).
100. Silva F., A.A., Galland, G.B. *J. Applied Polymer Science*, 80, 1880-1890, (2001).
101. Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*, 3rd Edition, Wiley-Interscience (1984).
102. Seymour, R. B., Chien, T., “*Advancein Polyolefins*”, Plenum Press, 3, (1987).
103. Tait, P. J. T., “*Comprehensive Polymer Science- The Synthesis, Characterization, Reaction and Applications of Polymer*”, vol 4, cap.1 e 2, Pergamon Press Inc., UK, (1989).
104. Boor Jr.,J. “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*”Academic Press Inc., N. Y., (1979)
105. Breslow, D. S., Newburg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5072 (1957).
106. Kaminsky, W., Miri,M., Sinu, H., Woldt, R., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 417, (1983).
107. Peeters, M., Goderis, B., Reynaers, H., Mathot, V., *Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, 37, 83, (1999).
108. Minick, J., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E., Chum, S. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1371, (1995).
109. Haigh, J. A., Nguyen, C., Alamo, R. G., Mandelkern, L., *J. Therm. Anal. Cal.*, 59, 435, (2000).
110. Mathot, V. B., Scherrenberg, R. L., Pijpers, T. F. J., *Polymer* 39, 4541, (1998).
111. Liu, J., Xie, F., du, B., Zhang, F., Fu, Q., He, T., *Polymer*, 41, 8573, (2000).
112. Kim, M. H., Phillips, P. j., . *Appl. Polym. sci.*, 70, 1893, (1998).
113. Batistini, A., *Macromol. Symp.*, 100, 137, (1995).
114. Defoor, F., Groeninckx, G., Shouterden, P., Van der Heijden, B., *Polymer*, 33, 5186, (1992).
115. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Thermochim. Acta.*, 238, 113, (1994).
116. Alamo, R. G.,Domszy,R., Mandelkern, L., *J. Phys. Chem.*, 88, 6587, (1984).
117. Zhang, M., Wanke, S. E., *Polymer*, 42, 3067 (2001).
118. Keating, M. Y., Lee, I. H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B38, 378, (1999).
119. Wild, L., Ryle, T. R., *Advances in Polymer. Sci.* , 98, 1, 91990).
120. Soares, J.B.P., Hamielec, A. E., *Polymer*, 36, 1639, (1995).
121. Kuroda, Nishikitani, Y. E matsuura, K. *Macromolecules*, 25, 2820, (1989).
122. Wild, L., Ryle, T. R., Knolbeloch, D. C., Peat, I. R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 20, 441, (1982).
123. Mirabella, F. M., Ford, E. A., *J. Polym. Sci., Part b: Pol. Phys.*, 25, 777, (1987).
124. Flory, P. J.,“*Principles of polymer chemistry.*” 13 ed. N.Y. Cornell University Press., 672, (1986).

125. Burfield, D. R.; Kashiwa, N., *Makromol. Chem.*, 186,2657, 1985.
126. Burfield, D. R., *Macromolecules*, 20,3020, 1987.
127. Zhou, X.; Hay, J. N., *Eur. Polym. J.*, 2, 291, 1980.
128. Salazar, J. M.; Calleja, F. J. B., *Polym. Bulletin*, 2, 163, 1980.
129. Maxfield, J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, 10, 1141, 1977.
130. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Macromolecules*, 26, 5740, 1993.
131. Vile, J.; Hendra, P. J.; Willis, H. A., *Polymer*, 25, 1173, 1984.
132. Sanches, I. C., Eby, R. K., *J. of research of the N. B. S. - A. Phys. and Chem.*, 14, 373, (1973).
133. Flory, P. J., *J. Trans. Faraday Soc.* 51, 848, (1955).
134. Hosoda, S. *Polym. j.* , 20, 383, (1998).
135. Shirayama, K., Kita, S. i., Watabe, H., *Makromol. Chem.*, 151, 97, (1972).
136. Pizzol, M. F. D., “*Estudo das Estruturas de polietilenos lineares de baixa densidade obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos*” - Tese de Mestrado - PGQ/UFRGS, (1997).
137. Ward, I. M., Hadley, D. W., “*An Introduction to the Mechanical Properties of solid Polymers*”, John Wiley & Sons, England, (1993).
138. Sperling, L. H., “*Introduction to Physical Polymer Science*”, John Wiley & Sons, USA, (1986).
139. Ferry, J. D., “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, John Wiley & Sons, USA, (1980).
140. Ward, I. M., Hadley, D. W., “*An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*”, John Wiley & Sons, England, (1993).
141. Mandelkern, L., “*Physical Properties of Polymer*” American Chem. Soc. Professional Reference Book, 2 ed., 145, (1993).
142. Termonia, Y., Merakin, P., Smith, P., *Macromolecules*, 19, 154, (1986).
143. Peacock, A. J., Mandelken, L., Alamo, R.G., Fatou, J. G., *J. Mat. Sci.*, 33, 2255 (1998).
144. Sperati, C. A. , Franta, W.A., Starkweather, Jr., H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6127 (1953).
145. Bensason, S., Stepanov, E. V., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E., *Macromolecules*, 30, 2436, (1997).
146. Kennedy, M. A. Peacock, A.,J., Failla, M.D., Lucas, J. C., Mandelkern, L., *Macromolecules*, 28, 1407, (1995).
147. Peacock, A.J., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 28, 1917, (1990).
148. Perrin, D. D., Armarego, W.L.F., “*Purification of Laboratory Chemicals*” 3rd Ed., Pergamon Press, N.Y., (1988).
149. Kissin, Y.V.” *Isoespecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*”, Spinger-Verlag, New York, p 3, (1985).
150. Kim, I.; Kim, K.T.; Lee, M. H.; Do, Y.; Chung, H. *Polymer Engineering and science*, 41, 899, (2001).
151. Lindeman, L. P.; Adams, J. Q., *Anal. Chem.*, 43,1245, (1973)
152. Usami, T.; Takayama, S., *Macromolecules*, 17,1756, (1984).

153. Galland, G. B, “ *Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com α -olefinas*” Dissertação de Doutorado, PG-CIMAT/UFRGS (1996).
154. Maldekern, L., Alamo, R.G., *Macromolecules*, 28, 2988, (1995).
155. Seki, M., Nakano, H., Yamouchi, S., Suzuki, J., Matsushita, Y. *Macromolecules*, 32, 3227, (1999).
156. Hiemenz, P. C. *Polymer chemistry*, N. Y., Marcel Dekker, Inc., 7373, (1984).
157. Elliot, J. H., Horowitz, K.H., Hoodock, T., *J. Appl. Pol. Sci.*, 14, 2947, (1970).
158. Tager, A. “*Physical Chem. of Polymers*”, 2nd. Ed. MIR Publishers, Moscow, (1978).
159. Chee, K. K., *J. Applied Polymer Science*, 30, 1359, (1985).
160. Wild, L., Ryle, T., *Polym. Chem.: Polym. Prep.*, 18, 182, (1977).
161. Lovisi, H.; Tavares, M. I. B.; da Silva, N. M.; de Menezes, S. M. C.; Santa Maria, L. C.; Coutinho, F. M. B. *Polymer* 42, 9791, (2001).
162. Simanke, A. G., “ *Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metallocênico.*” Tese de Doutorado, PG-CIMAT/UFRGS (2001).
163. Spontak, R. J., Patel, N. P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 334, (2000).

9. ANEXOS

Anexo I: Gráfico obtidos por Daniel Traficante ^[60]

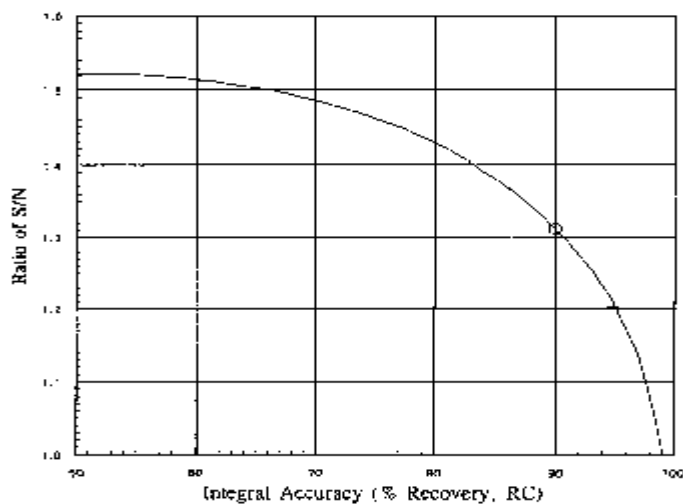


Figura i: Gráfico da razão entre sinal ruído (y) versus precisão da integral (x).

O círculo mostrado na Figura i mostra que a razão entre S/N pode aumentar em 31% se trabalharmos com um integral de 90 % de precisão ao invés de 99%.

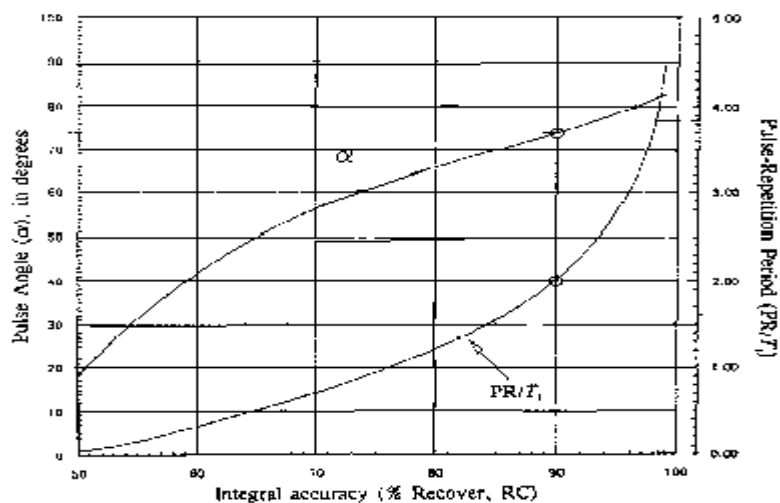
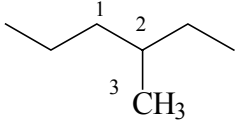
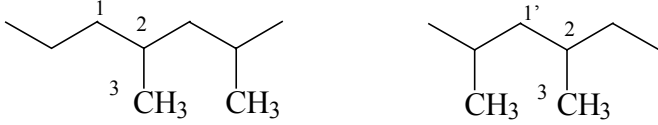
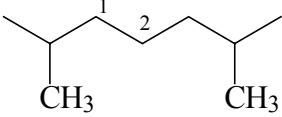

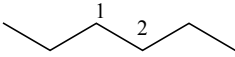
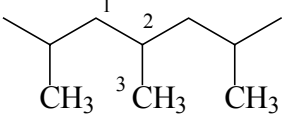


Figura II: Ângulo de pulso versus precisão da integral.

O círculo mostra que para uma precisão de integral de 90 % é possível trabalhar com um ângulo de pulso de 74° e uma razão entre o tempo entre pulso e o tempo de relaxação igual a 2. Assim para CH_2 , CH cadeia que possuem $T_1 = 2\text{s}$ o tempo entre pulso será de 4 s e não de $5 \times T_1 = 10\text{ s}$. Isto irá reduzir o tempo de análise.

Anexo II: Estrutura das tríades

Tríades dos copolímeros de etileno-propileno.

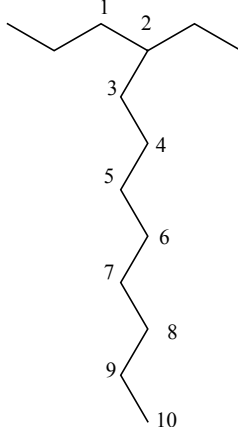
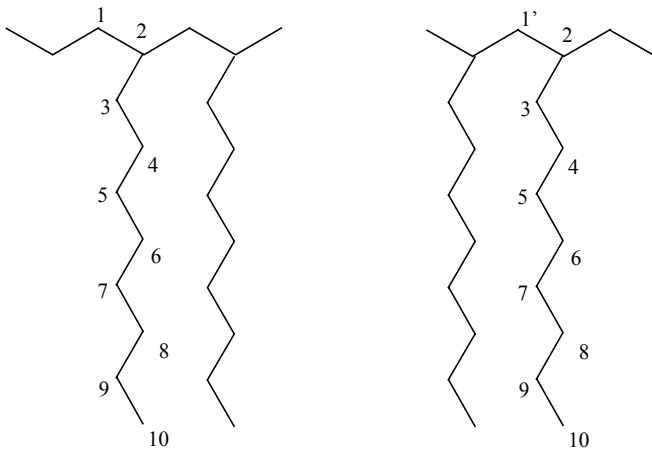
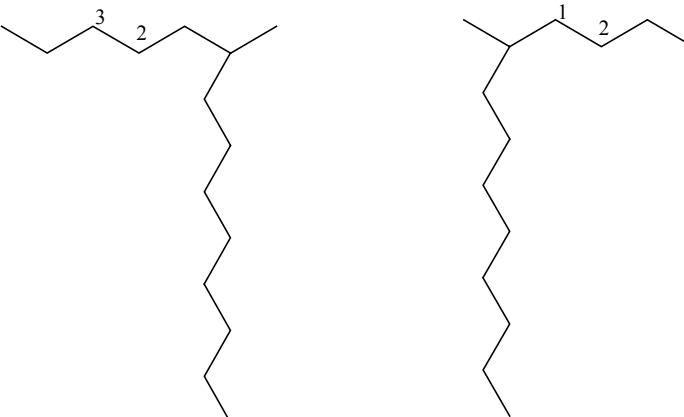
Tríade	Estrutura	Carbonos
EPE		1- α B1 2- brB1 3- 1B1
EPP +PPE		1- α B1 1- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1
PEP		1- $\alpha\gamma$ B1 2- $\beta\beta$ B1
EEP + PEE		1- α B1 2- β B1 3- γ B1
EEE		1- $\delta\delta$ 2- $\delta\delta$
PPP		1- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1

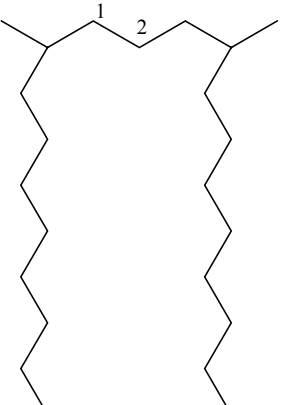
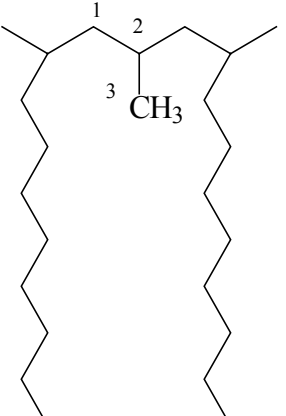
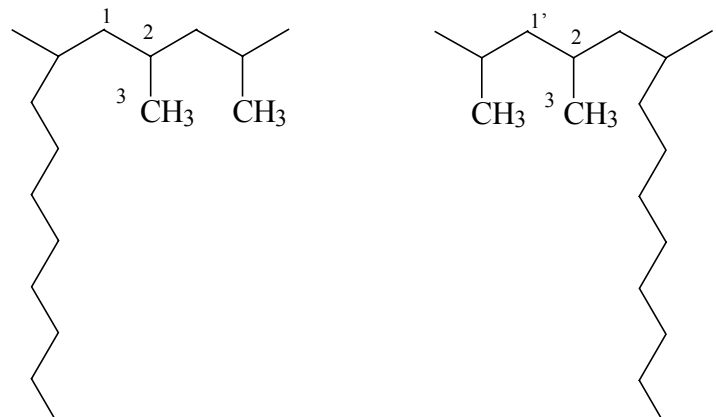
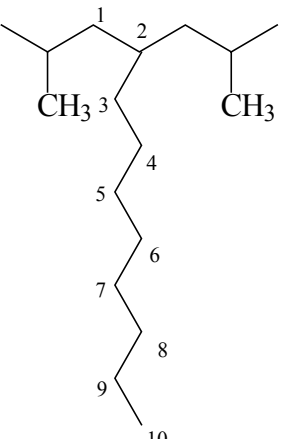
Tríades dos terpolímeros de etileno-propileno-1-hexeno.

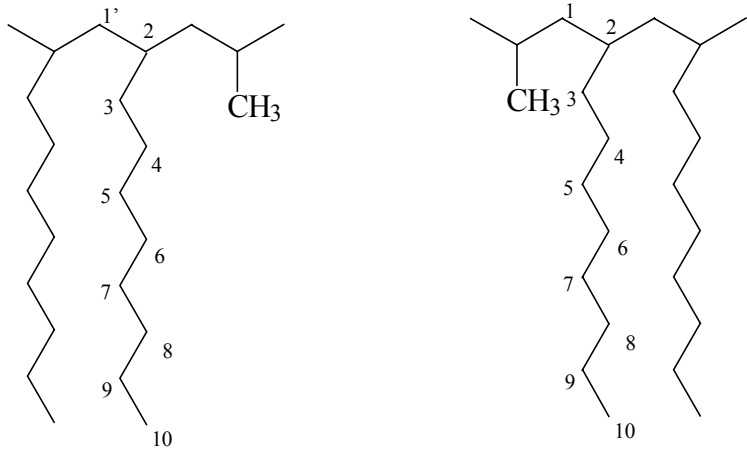
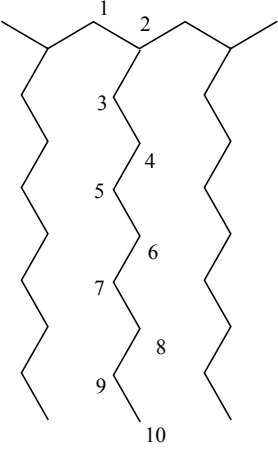
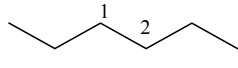
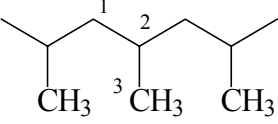
Tríade	Estrutura	Carbonos
EHE		1- α B4 2- brB4 3- 4B4 4- 3B4 5- 2B4 6- 1B4
EHH+ HHE		1- $\alpha\gamma$ B4 1'- $\alpha\alpha$ B4 2- brB4 3- 4B4 4- 3B4 5- 2B4 6- 1B4
EEH+HEE		1- α B4 2- β B4 3- γ B4
HEH		1- $\alpha\gamma$ B4 2- $\beta\beta$ B4
HPH		1- $\alpha\alpha$ B4B1 2- brB1 3- 1B1
HPP + PPH		1- $\alpha\alpha$ B4B1 1'- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1

PHP		1- $\alpha\alpha$ B1B4 2- brB4 3- 4B4 4- 3B4 5- 2B4 6- 1B4
HHP +PHH		1- $\alpha\alpha$ B1B4 1'- $\alpha\alpha$ B4 2- brB4 3- 4B4 4- 3B4 5- 2B4 6- 1B4
HHH		1- $\alpha\alpha$ B4 2- brB4 3- 4B4 4- 3B4 5- 2B4 6- 1B4
EEE		1- $\delta\delta$ 2- $\delta\delta$
PPP		1- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1

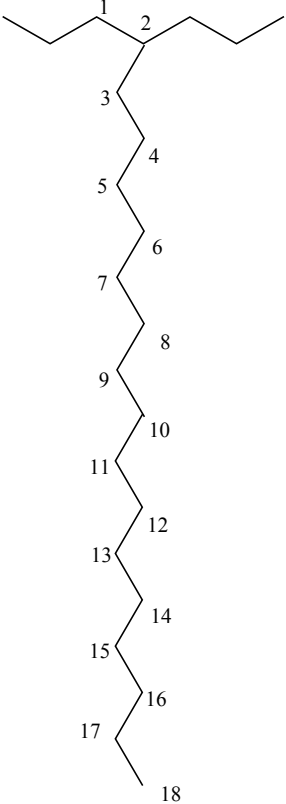
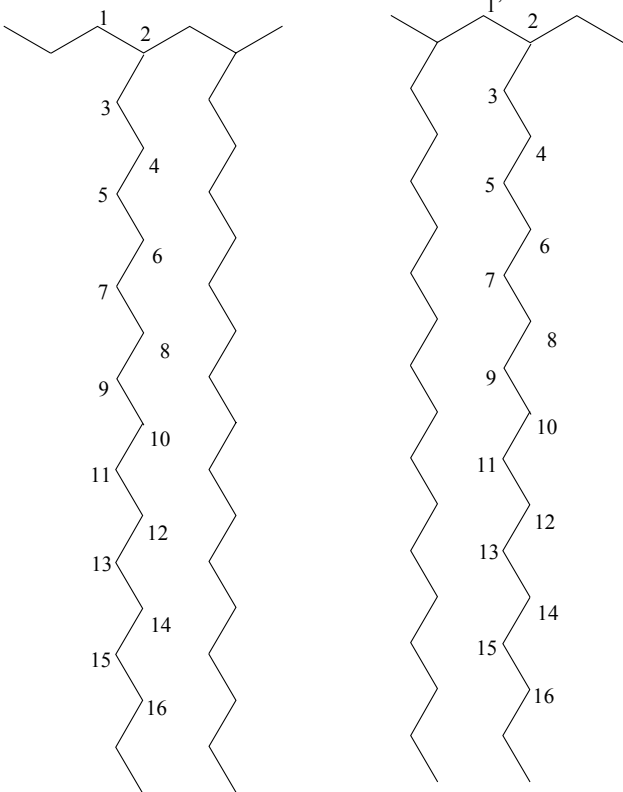
Tríades dos terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno.

Tríade	Estrutura	Carbonos
EDE		1- α B8 2- brB8 3- 8B8 4- 7B8 5- 6B8 6- 5b8 7- 4B8 8- 3B8 9- 2B8 10- 1B8
EDD+DDE		1- $\alpha\gamma$ B8 1'- $\alpha\alpha$ B8 2- brB8 3- 8B8 4- 7B8 5- 6B8 6- 5b8 7- 4B8 8- 3B8 9- 2B8 10- 1B8
EED+DEE		1- α B8 2- β B8 3- γ B8

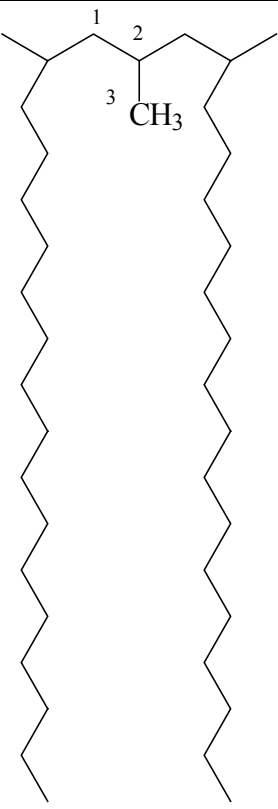
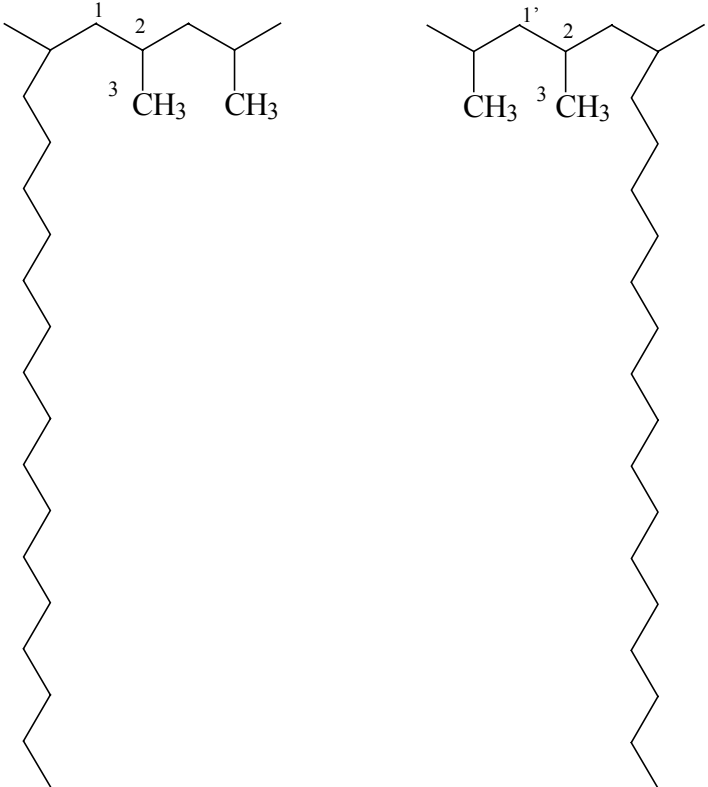
DED		1- $\alpha\gamma$ B8 2- $\beta\beta$ B8
DPD		1- $\alpha\alpha$ B8B1 2- brB1 3- 1B1
DPP+PPD		1- $\alpha\alpha$ B8B1 1'- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1
PDP		1- $\alpha\alpha$ B1B8 2- brB8 3- 8B8 4- 7B8 5- 6B8 6- 5B8 7- 4B8 8- 3B8 9- 2B8 10- 1B8

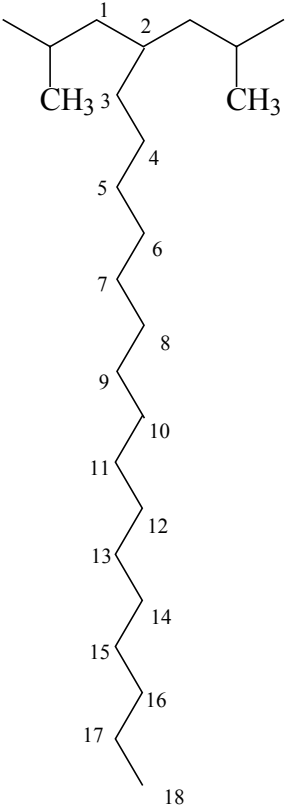
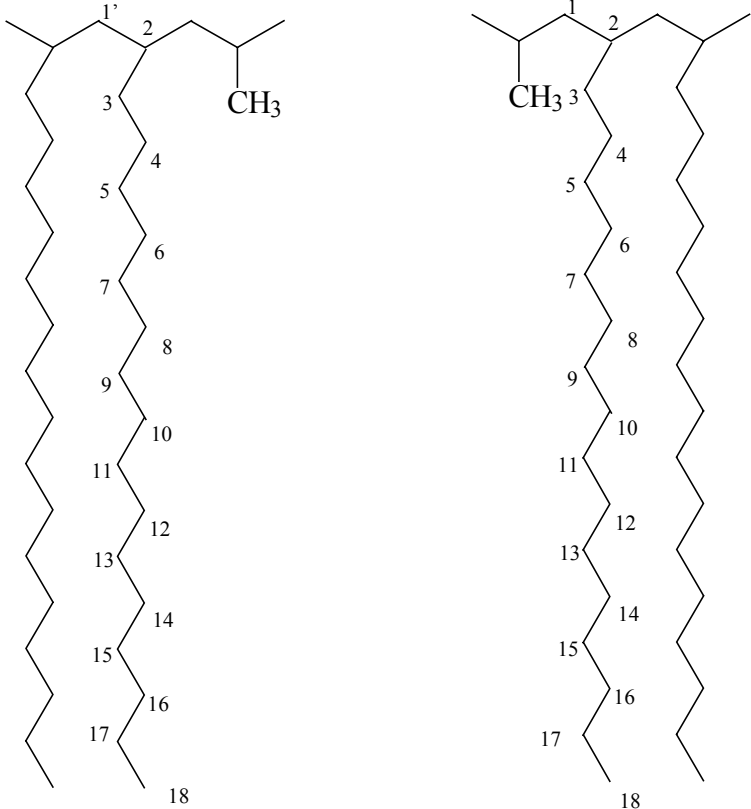
DDP+PDD		1- $\alpha\alpha$ B1B8 1'- $\alpha\alpha$ B8 2- brB8 3- 8B8 4- 7B8 5- 6B8 6- 5B8 7- 4B8 8- 3B8 9- 2B8 10-1B8
DDD		1- $\alpha\alpha$ B8 2- brB8 3- 8B8 4- 7B8 5- 6B8 6- 5B8 7- 4B8 8- 3B8 9- 2B8 10-1B8
EEE		1- $\delta\delta$ 2- $\delta\delta$
PPP		1- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1

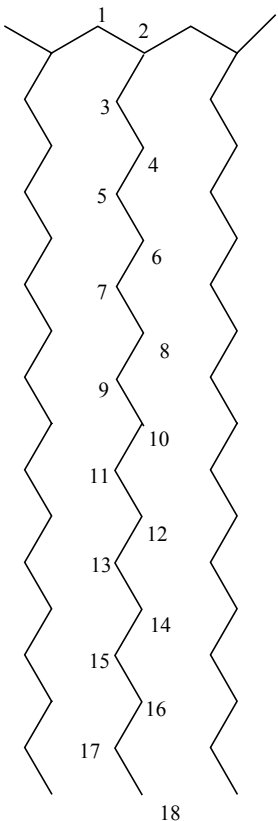
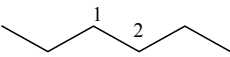
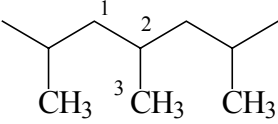
Tríades dos terpolímeros de etileno-propileno-1-octadeceno.

Tríade	Estrutura	Carbonos
EOE		1- α B16 2- brB16 3-16B16 4- 15B16 5- 14B16 6- 13B16 7- 12B16 8- 11B16 9- 10B16 10- 9B16 11- 8B16 12- 7B16 13- 6B16 14- 5b16 15- 4B16 16- 3B16 17- 2B16 18-1B16
EOO+OOE		1- $\alpha\gamma$ B16 1'- $\alpha\alpha$ B16 2- brB16 3-16B16 4- 15B16 5- 14B16 6- 13B16 7- 12B16 8- 11B16 9- 10B16 10- 9B16 11- 8B16 12- 7B16 13- 6B16 14- 5b16 15- 4B16 16- 3B16 17- 2B16 18-1B16

OEE+EEO		1- α B16 2- β B16 3- γ B16
OEO		1- $\alpha\gamma$ B16 2- $\beta\beta$ B16

OPO		1- $\alpha\alpha$ B16B1 2- brB1 3- 1B1
OPP+PPO		1- $\alpha\alpha$ B16B1 1'- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1

POP		<p>1- $\alpha\alpha$B1B16 2- brB16 3- 16B16 4- 15B16 5- 14B16 6- 13B16 7- 12B16 8- 11B16 9- 10B16 10- 9B16 11- 8B16 12- 7B16 13- 6B16 14- 5b16 15- 4B16 16- 3B16 17- 2B16 18- 1B16</p>
OOP+POO		<p>1- $\alpha\alpha$B1B16 1'- $\alpha\alpha$B16 2- brB16 3- 16B16 4- 15B16 5- 14B16 6- 13B16 7- 12B16 8- 11B16 9- 10B16 10- 9B16 11- 8B16 12- 7B16 13- 6B16 14- 5b16 15- 4B16 16- 3B16 17- 2B16 18- 1B16</p>

OOO		1- $\alpha\alpha$ B16 2- brB16 3- 16B16 4- 15B16 5- 14B16 6- 13B16 7- 12B16 8- 11B16 9- 10B16 10- 9B16 11- 8B16 12- 7B16 13- 6B16 14- 5b16 15- 4B16 16- 3B16 17- 2B16 18- 1B16
EEE		1- $\delta\delta$ 2- $\delta\delta$
PPP		1- $\alpha\alpha$ B1 2- brB1 3- 1B1

Anexo III: Cálculo da conversão

Conversão para o 1-hexeno

Amostra	[H] mol/L	n de H em 300ml	Massa de polímero (g)	[H] (mol%)	Mn (g/mol)	n total no polímero (mol)	n de 1-hexeno no polímero	Conversão (%)
EH 48	0,088	0,0264	23,0174	9,5	121600	0,000189288	1,79338E-05	0,07
EPH 38	0,088	0,0264	16,542	3,4	49800	0,000332169	1,13326E-05	0,04
EPH 40	0,088	0,0264	17,8242	3,4	39500	0,000451246	1,53746E-05	0,06
EPH 50	0,088	0,0264	20,6793	1,7	-	-	-	-
EPH 52	0,088	0,0264	22,1462	1,6	-	-	-	-
EPH 54	0,088	0,0264	23,1566	1,6	-	-	-	-
EPH 42	0,088	0,0264	22,5774	1,3	9700	0,002327567	2,92014E-05	0,11
EPH 44	0,088	0,0264	31,2351	2,4	9400	0,003322883	8,13725E-05	0,31
PH 46	0,088	0,0264	40,8544	3,1	12900	0,003167008	9,76266E-05	0,37
EH 49	0,176	0,0528	20,5152	10,0	78400	0,000261673	2,62621E-05	0,05
EPH 39	0,176	0,0528	15,6244	8,4	58000	0,000269386	2,25755E-05	0,04
EPH 41	0,176	0,0528	24,4474	6,1	41500	0,000589094	3,61942E-05	0,07
EPH 51	0,176	0,0528	25,8212	3,8	-	-	-	-
EPH 53	0,176	0,0528	26,1902	3,1	-	-	-	-
EPH 55	0,176	0,0528	28,7069	1,1	-	-	-	-
EPH 43	0,176	0,0528	25,9964	2,5	9800	0,002652694	6,64976E-05	0,13
EPH 45	0,176	0,0528	34,5994	4,5	11400	0,003035035	0,000136255	0,26
PH 47	0,176	0,0528	49,1513	6,5	12200	0,004028795	0,000261693	0,50

n: número de móis

Conversão para o 1-deceno

Amostra	[D] mol/L	n de D em 300ml	Massa de polímero (g)	[D] (mol%)	Mn (g/mol)	n total no polímero (mol)	n de 1-deceno no polímero	Conversão (%)
ED 26	0,088	0,0264	38,7520	7,1	94.500	0,000410074	2,90111E-05	0,11
EPD16	0,088	0,0264	38,2530	5,5	96.000	0,000398469	2,19456E-05	0,08
EPD15	0,088	0,0264	32,9470	5,5	47.500	0,000693621	3,8201E-05	0,14
EPD18	0,088	0,0264	31,6472	3,4	-	-	-	-
EPD20	0,088	0,0264	31,9380	1,1	-	-	-	-
EPD23	0,088	0,0264	33,4500	0,5	-	-	-	-
EPD27	0,088	0,0264	35,8748	1,3	-	-	-	-
EPD25	0,088	0,0264	42,2586	1,2	-	-	-	-
PD 32	0,088	0,0264	51,3141	4,4	9.700	0,005290113	0,000232909	0,88
ED 30	0,176	0,0528	38,7400	14,4	80.000	0,00048425	6,95779E-05	0,13
EPD14	0,176	0,0528	34,0803	8,4	93.300	0,000365277	3,06875E-05	0,06
EPD13	0,176	0,0528	35,4233	6,9	81.600	0,000434109	2,99783E-05	0,06
EPD17	0,176	0,0528	30,8157	5,4		-	-	-
EPD19	0,176	0,0528	32,8543	7,0		-	-	-
EPD21	0,176	0,0528	34,0751	2,6		-	-	-
EPD 28	0,176	0,0528	34,6923	0,8	13.200	0,002628205	2,03484E-05	0,04
EPD24	0,176	0,0528	59,3405	2,3	10.600	0,00559816	0,000129246	0,24
PD 33	0,176	0,0528	62,4817	4,9	9.500	0,006577021	0,000323019	0,61

n: número de móis

Conversão para o 1-octadeceno

Amostra	[O] mol/L	n de O em 300ml	Massa de polímero (g)	[O] (mol%)	Mn (g/mol)	n total no polímero (mol)	n de 1-octadeceno no polímero	Conversão (%)
EO56	0,088	0,0264	24,9908	9,1	150.904	0,000165607	1,50692E-05	0,06
EPO58	0,088	0,0264	32,246	4,4	75.478	0,000427224	1,87152E-05	0,07
EPO 60	0,088	0,0264	31,4682	2,1	48.941	0,000642982	1,32747E-05	0,05
EPO 62	0,088	0,0264	22,932	5,1	39.356	-	-	-
EPO 64	0,088	0,0264	4,8839	2,7	-	-	-	-
EPO 66	0,088	0,0264	20,4922	4,1	15.336	-	-	-
EPO68	0,088	0,0264	24,5164	1,1	11.286	-	-	-
EPO70	0,088	0,0264	26,0737	3,8	18.879	-	-	-
PO72	0,088	0,0264	31,2611	4,2	15.938	0,001961419	8,14358E-05	0,31
EO57	0,176	0,0528	21,2906	10,2	-	-	-	-
EPO59	0,176	0,0528	37,3346	8,2	66.365	0,000562565	4,62215E-05	0,09
EPO 61	0,176	0,0528	32,914	8,7	46.339	0,000710287	6,15116E-05	0,12
EPO 63	0,176	0,0528	10,9739	8,2	45.583	-	-	-
EPO 65	0,176	0,0528	11,2797	3,7	-	-	-	-
EPO 67	0,176	0,0528	1,1321	-	19.476	-	-	-
EPO 69	0,176	0,0528	8,1804	5,6	-	-	-	-
EPO71	0,176	0,0528	11,211	6,4	18.750	0,00059792	0,000037976	0,07
PO73	0,176	0,0528	11,8751	13,0	21.617	0,000549341	7,11518E-05	0,13

n: número de móis

Anexo IV: Termogramas das amostras de copolímeros (EH, ED, EO) e dos terpolímeros obtidos com razão E/P = 95/5 nas duas concentrações de termonômero.

