



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIPROPILENOS MODIFICADOS COM DIOLEFINAS

Aline Faria Lima

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIPROPILENOS MODIFICADOS COM
DIOLEFINAS

Aline Faria Lima

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. Fernando Silveira, D.Sc.

Prof.^a Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2015

Lima, Aline Faria

Síntese e Caracterização de Polipropilenos Modificados com Diolefinas/ Aline Faria Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVII, 208 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 161-182.

1. Copolimerização Ziegler-Natta. 2. Polipropileno. 3. Dieno. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A meus pais, Mário e Suelly.

A minha irmã, Bianca.

A meu companheiro, André.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e me iluminar durante toda a minha trajetória.

Aos meus pais e à minha irmã, os sábios conselhos, apoio e incentivo nas minhas decisões. Minha gratidão é eterna.

Ao meu querido namorado, amigo e companheiro da vida, André, sempre presente e compreensivo durante todos os anos em que estamos juntos. Muito obrigada por acreditar em mim e participar dos meus sonhos.

Às amigas Paula e Carolina. Obrigada por me guiarem nas minhas decisões. Vocês foram essenciais para esta realização.

Aos amigos que fiz durante esta trajetória, Bárbara, Marina, Tailane e Luiza, os momentos inesquecíveis.

À Sandra, por me aconselhar e incentivar.

Ao querido orientador Zé Carlos, principal responsável pela minha caminhada até aqui, a amizade, confiança e aprendizado, além de estar sempre disposto a me ouvir.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro dado durante a pesquisa.

À Braskem, a estrutura disponibilizada e a credibilidade. Um agradecimento especial à Ana Paula Azeredo, por apoiar meus projetos e pela imensa disposição sempre.

Ao IMA, especialmente ao Eduardo, por se mostrar tão disposto em contribuir com as análises de RMN.

Aos queridos Filipe Barboza, Lennon Rizzo e Daphne Vasco, as análises prontamente realizadas.

À equipe do LMSCP, que se tornou minha segunda família. Obrigada Ricardo, Paula, Larissa, Rhanayara e Thamyres pela disponibilidade incondicional.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIPROPILENOS MODIFICADOS COM DIOLEFINAS

Aline Faria Lima

Novembro/2015

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

A produção de polipropilenos é de extrema importância para a indústria de plásticos e, por se tratarem de materiais de desempenho, modificações em suas propriedades são muito relevantes para o aperfeiçoamento destes materiais. Diversas polimerizações em massa foram realizadas em escala de bancada e em planta piloto com diferentes catalisadores Ziegler-Natta comerciais. Foram conduzidas copolimerizações de propeno com 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno, utilizando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos de alta atividade comerciais, como estratégia para modificar as propriedades finais do polímero a partir da inserção desses dienos na cadeia. Mesmo promovendo redução da atividade catalítica do sistema, a presença das diolefinas não impediu a obtenção de copolímeros de polipropileno. Foi verificado que, com o sistema catalítico utilizado, a inserção dos comonômeros alifáticos ocorre exclusivamente via ciclização, formando anéis de 1,3-ciclopentano e 1,3-cicloheptano, não ocorrendo reticulação mesmo com altos teores de dieno na alimentação. A temperatura de fusão dos polímeros sofreu redução na presença das diolefinas, mais acentuada no caso do dieno cíclico. Quando comparado ao 1,5-hexadieno, o 1,7-octadieno promoveu maiores mudanças nas propriedades dos copolímeros. Foram realizados testes adicionais para verificar o comportamento dos copolímeros mediante a simulação de extrusão simples e reativa na presença de peróxidos pós-reator. O conjunto de evidências experimentais, como mudanças na solubilidade e no comportamento térmico de degradação dos polímeros, corroboram a hipótese de que ocorre graftização durante o processamento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED POLYPROPYLENES
WITH DIOLEFINS

Aline Faria Lima

November/2015

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Production of polypropylenes is of utmost importance for the plastics industry. As these are performance materials, small changes of some of the properties can be very relevant for improvement of certain polymer applications. Several polymerizations were conducted in bulk, in bench and pilot plant scales, with different commercial Ziegler-Natta catalysts. Propene copolymerization were conducted with 1,5-hexadiene, 1,7-octadiene and 5-ethylidene-2-norbornene, using heterogeneous high-activity Ziegler-Natta catalysts, as the strategy to modify the final properties of the polymer through insertion of dienes in the molecular structure. Although promoting small reduction of the catalytic activity, the presence of diolefins does not hinder the production of polypropylene copolymers with acceptable yields. It was found that the catalyst system used with the inclusion of aliphatic comonomers occurs exclusively via cyclization to form 1,3-cyclopentane and 1,3-cycloheptane rings with the used catalyst system. No crosslinking was detected even when high levels of diene were fed into the system. The polymer melting point was reduced in presence of diolefins, being more pronounced with the cyclic diene. When compared to 1,5-hexadiene, 1,7-octadiene induced higher changes of the copolymer properties. Additional post reactor tests were conducted to verify the behavior of copolymers by simulating the reactive extrusion in presence of peroxides. Experimental evidences, such as changes in the polymer solubility and thermal degradation behavior of the obtained material support the hypothesis that graphitization take place during processing.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
-----------------------------	---

2.1	POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	7
2.1.1	<i>Catalisadores para polimerização de olefinas</i>	11
2.1.2	<i>Processos de Polimerização</i>	23
2.1.3	<i>Produção de Polipropileno</i>	29
2.2	COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	32
2.2.1	<i>Aspectos Gerais</i>	32
2.2.2	<i>Elastômeros de Propeno / Eteno</i>	35
2.2.3	<i>Copolímeros de Eteno / Dieno</i>	37
2.2.4	<i>Copolímeros de Propeno / Dieno</i>	42
2.3	MODIFICAÇÃO DE POLIOLEFINAS	47
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS	55
---------------------------	----

3.1	REAGENTES	55
3.2	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	56
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	58
3.3.1	<i>Extração de Gel</i>	58
3.3.2	<i>Solúveis em Xileno (SX)</i>	58
3.3.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-¹³C)</i>	61
3.3.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	62
3.3.5	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	63
3.3.6	<i>Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)</i>	64
3.3.7	<i>Índice de Fluidez</i>	65
3.3.8	<i>Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</i>	67
3.3.9	<i>Picnometria</i>	67
3.3.10	<i>Micrografia e PSDA</i>	68
3.3.11	<i>Reometria</i>	69
3.3.12	<i>Fractionamento em Tolueno (ST)</i>	69
3.3.13	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	70

CAPÍTULO 4

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO/DIENO EM MASSA COM CATALISADORES ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEOS EM ESCALA DE BANCADA		71
4.1	INTRODUÇÃO	71
4.2	REAGENTES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	73
4.2.1	<i>Reagentes</i>	73
4.2.2	<i>Materiais</i>	75
4.2.3	<i>Tratamentos de Purificação</i>	75
4.2.4	<i>Unidade Experimental</i>	75
4.2.5	<i>Reações de Polimerização</i>	77
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.3.1	<i>Atividade Catalítica</i>	79
4.3.2	<i>Solubilidade em Xileno</i>	81
4.3.3	<i>Composição e Microestrutura</i>	84
4.3.4	<i>Comportamento Térmico</i>	100
4.3.5	<i>Massas Molares</i>	104
4.3.6	<i>Viscoelasticidade</i>	107
4.3.7	<i>Morfologia</i>	111
4.3.8	<i>Densidade</i>	114
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	116

CAPÍTULO 5

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO/DIENO EM MASSA COM CATALISADOR ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEO EM PLANTA PILOTO..		119
5.1	INTRODUÇÃO	119
5.2	REAGENTES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	121
5.2.1	<i>Reagentes</i>	121
5.2.2	<i>Materiais</i>	122
5.2.3	<i>Tratamentos de Purificação</i>	122
5.2.4	<i>Outros Equipamentos</i>	122
5.2.5	<i>Reações de Polimerização</i>	123
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	124
5.3.1	<i>Atividade Catalítica</i>	124
5.3.2	<i>Composição e Microestrutura</i>	126
5.3.3	<i>Comportamento Térmico</i>	131
5.3.4	<i>Viscoelasticidade</i>	132
5.3.5	<i>Morfologia</i>	134

5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135
-----	---------------------------	-----

CAPÍTULO 6

MODIFICAÇÃO PÓS-REATOR DOS COPOLÍMEROS DE PROPENO/DIENO. 136

6.1	INTRODUÇÃO.....	136
6.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	138
6.2.1	<i>Modificação na Câmara de Mistura.....</i>	<i>138</i>
6.2.2	<i>Modificação em Solução.....</i>	<i>139</i>
6.2.3	<i>Outros Equipamentos.....</i>	<i>139</i>
6.2.4	<i>Reações de Polimerização.....</i>	<i>141</i>
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	142
6.3.1	<i>Modificação na Câmara de Mistura.....</i>	<i>142</i>
6.3.2	<i>Modificação em Solução.....</i>	<i>149</i>

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES 157

7.1	CONCLUSÕES.....	157
7.2	SUGESTÕES.....	160

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 161

APÊNDICE A – CURVAS DE FLUXO E DE CALOR (DSC)..... 183

APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS (SEC)..... 200

APÊNDICE C – CURVAS DE VARREDURA DE TEMPERATURA (DMA) 205

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Produção dos principais termoplásticos no Brasil em 2012, total de 5.881.979,9 toneladas (ABIQUIM, 2013).	2
Figura 1.2: Estrutura dos comonômeros utilizados na copolimerização com propeno.	4
Figura 2.1: Esquema simplificado da reação de polimerização de olefinas.	7
Figura 2.2: Etapas da polimerização em cadeia (adaptado de ODIAN, 2004).	8
Figura 2.3: Aspectos relacionados à produção comercial de poliolefinas (adaptado de KANDILL, 2005).	9
Figura 2.4: Taticidade dos polipropilenos: (A) isotático; (B) sindiotático; (C) atático. .	12
Figura 2.5: Cristal de α -TiCl ₃ (adaptado de ASUA, 2007).	15
Figura 2.6: Diagrama esquemático dos primeiros catalisadores metalocênicos (CHUM & SWOGGER, 2008).	18
Figura 2.7: Ligantes organometálicos usualmente empregados em catalisadores metalocênicos (ODIAN, 2004).	18
Figura 2.8: Esquema da ativação do catalisador metalocênico por MAO (ODIAN, 2004).	19
Figura 2.9: Alguns catalisadores não-metalocênicos à base de níquel (MÜLHAUPT, 2003).	21
Figura 2.10: Complexo de Zr e Hf contendo ligante amino-piridila (QIAO <i>et al.</i> , 2011).	21
Figura 2.11: Diagrama esquemático da ativação do catalisador Phillips no suporte (ODIAN, 2004; KRICHELDORF <i>et al.</i> , 2005).	23
Figura 2.12: Alguns exemplos de distribuição do comonômero na cadeia polimérica. .	33
Figura 2.13: Reações de modificação de poliolefinas (adaptado de KANDILL, 2005). 50	
Figura 3.1: Diagrama esquemático da análise de solúveis em xileno.	59
Figura 3.2: Procedimento usado para análise de solúveis em xileno.	60
Figura 4.1: Diagrama esquemático da unidade experimental de bancada.	77
Figura 4.2: Fração solúvel em xileno dos polímeros sintetizados em massa em escala de bancada com o catalisador CatA.	83
Figura 4.3: Fração solúvel em xileno dos polímeros sintetizados em massa em escala de bancada com catalisador CatB.	83

Figura 4.4: Espectro de RMN- ¹³ C do polipropileno sintetizado em escala de bancada com CatA (PPA).....	85
Figura 4.5: Espectro de RMN- ¹³ C do polipropileno sintetizado em escala de bancada com CatB (PPBc).....	85
Figura 4.6: Expansão do deslocamento químico dos carbonos metila da amostra PPA.	86
Figura 4.7: Expansão do deslocamento químico dos carbonos metila da amostra PPBc.	86
Figura 4.8: Espectro de RMN- ¹³ C do copolímero PPHD2,0Ba.	88
Figura 4.9: Espectro de RMN- ¹³ C do copolímero PPOD2,0Ba.	89
Figura 4.10: Espectro de RMN- ¹³ C do copolímero PPENB2,5B.....	90
Figura 4.11: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno- <i>co</i> -1,7-octadieno) sintetizados com CatA.	92
Figura 4.12: Espectro de FT-IR das frações de polipropileno sintetizado com CatA separadas pelo teste de solubilidade em xileno.	93
Figura 4.13: Espectro de FT-IR das frações insolúveis de poli(propileno- <i>co</i> -1,7-octadieno) sintetizado com CatA separadas pelo teste de solubilidade em xileno. (A) PPOD0,5Aa; (B) PPOD0,5Ab; (C) PPOD2,0A.....	94
Figura 4.14: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno- <i>co</i> -1,5-hexadieno) sintetizados com CatB.	97
Figura 4.15: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno- <i>co</i> -1,7-octadieno) sintetizados com CatB.	98
Figura 4.16: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno- <i>co</i> -5-etilideno-2-norborneno) sintetizados com CatB.....	99
Figura 4.17: Espectro de FT-IR das frações de polipropileno sintetizado com CatB separadas pelo teste de solubilidade em xileno.	100
Figura 4.18: Efeito dos comonômeros sobre as transições térmicas e cristalinidade dos copolímeros sintetizados com CatA.	101
Figura 4.19: Efeito dos comonômeros sobre as transições térmicas e cristalinidade dos copolímeros sintetizados com CatB.....	102
Figura 4.20: Efeito do peróxido de benzoíla sobre a temperatura de fusão de alguns copolímeros.....	103
Figura 4.21: Comportamento do índice de fluidez na presença dos dienos alifáticos..	106

Figura 4.22: Massas molares médias dos polímeros sintetizados com catalisador CatB.	106
Figura 4.23: Índice de polidispersão dos polímeros sintetizados com catalisador CatB.	107
Figura 4.24: Viscosidade complexa a 200 °C dos copolímeros de 1,5-hexadieno sintetizados com CatB.	108
Figura 4.25: Viscosidade complexa a 200 °C dos copolímeros de 1,7-octadieno sintetizados com CatB.	109
Figura 4.26: Módulo de estocagem a 200 °C dos copolímeros de 1,5-hexadieno sintetizados com CatB.	109
Figura 4.27: Módulo de estocagem a 200 °C dos copolímeros de 1,7-octadieno sintetizados com CatB.	110
Figura 4.28: Micrografias das amostras sintetizadas com CatA e 1,7-octadieno. (A) PPA; (B) PPOD0,5Ab; (C) PPOD1,0A; (D) PPOD2,0A.	112
Figura 4.29: Distribuição de tamanhos de partícula das amostras sintetizadas com CatA. (A) PPA; (B) PPOD0,5Aa; (C) PPOD0,5Ab; (D) PPOD1,0A; (E) PPOD2,0A.	113
Figura 4.30: Micrografia da amostra sintetizada com CatA e 2-etilideno-5-norborneno. (A) PPA; (B) PPENB2,5A.	114
Figura 4.31: Micrografia da amostra sintetizada com CatB e 2-etilideno-5-norborneno. (A) PPBb; (B) PPENB2,5B.	114
Figura 5.1: Espectro de RMN- ¹³ C dos copolímeros sintetizados com 1,5-hexadieno na planta piloto. (A) PPHD5,0B; (B) PPHD7,5Bc; (C) PPHD10B.	127
Figura 5.2: Espectro de RMN- ¹³ C dos copolímeros sintetizados com 1,7-octadieno na planta piloto. (A) PPOD5,0Ba; (B) PPOD7,5B.	130
Figura 5.3: Efeito dos comonômeros sobre as transições térmicas e cristalinidade dos copolímeros sintetizados com CatB na planta piloto.	132
Figura 5.4: Viscosidade complexa a 180 °C dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno sintetizados com CatB na planta piloto.	133
Figura 5.5: Módulo de estocagem a 180 °C dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno sintetizados com CatB na planta piloto.	133

Figura 5.6: Micrografias das amostras sintetizadas com CatB na planta piloto. (A) PPBd; (B) PPHD5,0B; (C) PPHD7,5Bc; (D) PPHD10B; (E) PPOD5,0Ba; (F) PPOD7,5B.....	134
Figura 6.1: Viscosidade complexa a 180 °C dos polipropilenos, após ensaios na câmara de mistura. (A) PPBd; (B) PPHD7,5Bc; (C) PPHD10B.	143
Figura 6.2: Efeito do peróxido sobre a viscosidade complexa a 180 °C de amostras de copolímero de propeno / HD.	145
Figura 6.3: Efeito da temperatura sobre a viscosidade complexa a 180 °C de amostras de copolímero de propeno / HD.	146
Figura 6.4: Espectro de RMN- ¹³ C da amostra PPHD7,5Bc após ensaios na câmara de mistura. (A) Aquecida a 210 °C (CM4); (B) Aquecida a 250 °C (CM5); (C) Tratada com peróxido a 210 °C (CM6); (D) Tratada com antioxidante a 210 °C (CM7); (E) Tratada com antioxidante a 250 °C (CM8).	147
Figura 6.5: Fracionamento em tolueno dos polímeros modificados com hidroperóxido de terc-butila.	153
Figura 6.6: Análises de TGA dos polímeros modificados com hidroperóxido de terc-butila.	155
Figura 6.7: Análises de TGA das frações do polímero modificados com hidroperóxido de terc-butila. (A) H2a; (B) H3a.....	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Razões de reatividade para o sistema eteno / propeno.	35
Tabela 4.1: Condições utilizadas nas polimerizações em escala de bancada.....	79
Tabela 4.2: Atividades catalíticas nas polimerizações de propeno / dienos em massa em escala de bancada.....	80
Tabela 4.3: Caracterização dos copolímeros poli(propeno- <i>co</i> -1,5-hexadieno), poli(propeno- <i>co</i> -1,7-octadieno) e poli(propeno- <i>co</i> -5-etilideno-2- norborneno) (NAGA <i>et al.</i> , 1999; BRANDOLINI & HILLS, 2000, MARQUES <i>et al.</i> , 2006, LI <i>et al.</i> , 2008).....	87
Tabela 4.4: Índice de fluidez dos polímeros sintetizados com catalisador CatB.	105
Tabela 4.5: Dados da análise de DMA (varredura de -100 °C à 100 °C) dos polímeros sintetizados com CatB.	111
Tabela 4.6: Densidade dos polímeros sintetizados com CatA.	115
Tabela 4.7: Densidade dos polímeros sintetizados com CatB.....	116
Tabela 5.1: Condições utilizadas nas polimerizações conduzidas em escala de bancada.	124
Tabela 5.2: Atividades catalíticas das polimerizações de propeno / dienos conduzidas em massa na planta piloto.....	125
Tabela 5.3: Caracterização dos copolímeros poli(propeno- <i>co</i> -1,5-hexadieno) e poli(propeno- <i>co</i> -1,7-octadieno) sintetizados na planta piloto (NAGA <i>et al.</i> , 1999; BRANDOLINI & HILLS, 2000, MARQUES <i>et al.</i> , 2006).	126
Tabela 5.4: Incorporação dos dienos nos copolímeros produzidos na planta piloto. ...	131
Tabela 6.1: Condições de processamento utilizadas nas reações conduzidas na câmara de mistura.....	140
Tabela 6.2: Condições reacionais usadas para conduzir as polimerizações de estireno iniciadas por hidroperóxido de terc-butila.	142
Tabela 6.3: Rendimento das reações de modificação por hidroperóxido de terc-butila.	151
Tabela 6.4: Transições térmicas dos polímeros modificados com hidroperóxido de terc- butila e suas frações separadas por tolueno.	154

NOMENCLATURA

Siglas

ATRP – Polimerização radicalar por transferência atômica

COC – Copolímeros com olefinas cíclicas

CSTR – Reatores contínuos do tipo tanque agitado

DCP – Diciclopentadieno

DMA – Análise dinâmico-mecânica

Doador C – Ciclohexil dimetóxi-metil-silano

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

EAA – Poli(etileno-*co*-ácido acrílico)

ENB – 5-etilideno-2-norborneno

EPDM – Terpolímero de eteno / propeno / dieno

EPR – Borracha de eteno/propeno

EVA – Poli(etileno-*co*-acetato de vinila)

FT-IR – Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC – Cromatografia por permeação em gel

GMA – Metacrilato de glicidila

HD – 1,5-Hexadieno

HDPE – Polietileno de alta densidade

ICI – Imperial Chemical Industries

IF – Índice de fluidez

*i*PP – Polipropileno isotático

LDPE – Polietileno de baixa densidade

LLDPE – Polietileno linear de baixa densidade

MAO – Metilaluminoxano

MCH - Metileno-1,3-cicloheptano

MO – Microscopia óptica

MOD – 7-Metil-1,6-octadieno

MWD – Distribuição de massas molares

NBR – Borracha acrilonitrila-butadieno

OD – 1,7-Octadieno

PBA – Poli(acrilato de butila)
PDI – Índice de polidispersão
PE – Polietileno
PET – Poli(tereftalato de etileno)
PP – Polipropileno
PPENB – Copolímero de propeno / 5-etilideno-2-norborneno
PPHD – Copolímero de propeno / 1,5-hexadieno
PPOD – Copolímero de propeno / 1,7-octadieno
PSD – Morfologia de cristais e distribuição de tamanho
PVAc – Poli(acetato de vinila)
PVC – Poli(cloreto de vinila)
PP-g-MAH – Polipropileno enxertado com anidrido maleico
RMN-¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13
SBR – Borracha de estireno-butadieno
SEC – cromatografia por exclusão de tamanho
sPP – Polipropileno sindiotático
ST – Fracionamento em tolueno
SX – Solúveis em xileno
TCE – 1,1,2,2-Tetracloroetano
TEA – Trietilalumínio
TGA – Análise termogravimétrica
T_g – Temperatura de transição vítrea
T_m – Temperatura de fusão
TPFB – tris(pentafluorofenil)borano
UCC – Union Carbide
ULDPE – Polietileno de ultrabaixa densidade
VNB – 5-vinil-2-norborneno

CAPÍTULO 1

Introdução

As poliolefinas fazem parte do cotidiano da vida moderna e são usadas em aplicações que incluem desde a fabricação de itens mais simples, como embalagens descartáveis, recipientes e mangueiras, até o desenvolvimento de aplicações de engenharia, como componentes automobilísticos e acessórios de aeronaves. Os produtos são apresentados sob a forma de filmes, folhas, fibras ou até mesmo como graxas e líquidos viscosos (QIAO *et al.*, 2011).

A origem das poliolefinas está relacionada a monômeros que apresentam pelo menos uma ligação dupla disponível para polimerização, constituindo uma extensa família de polímeros sintéticos; na qual se destacam os derivados de polietileno (PE) e polipropileno (PP), os dois plásticos mais produzidos no mundo (GALLI & VACELLIO, 2004). Em 2013, a demanda global por estes materiais foi de 218 milhões de toneladas, com o polipropileno representando 25% de todo polímero consumido no mundo, enquanto que nos primórdios do desenvolvimento das resinas poliolefínicas, no ano de 1945, o consumo mundial não passava de 1,5 milhão de toneladas (RAJENDRAN, *et al.*, 2012; GHOSH, 2014).

A importância do polipropileno no cenário econômico mundial é tão grande que a indústria de polipropileno foi avaliada em US\$ 77,46 bilhões no ano de 2013. Estima-se ainda que o mercado do polipropileno cresça a uma taxa média anual de 6,3% até 2019 (GHOSH, 2014). O faturamento líquido estimado das resinas termoplásticas no Brasil em 2012 foi de US\$ 10,28 milhões. De acordo com a Figura 1.1, a produção deste mesmo ano foi liderada pelo polietileno, seguida do polipropileno, refletindo o comportamento global (ASSUA, 2007; ABIQUIM, 2013).

O polipropileno encontra aplicações em diversos segmentos da indústria têxtil, na forma de fibras, filamentos e carretéis; automobilística, como chapas termoformadas para consoles e painéis, revestimentos internos e peças tecnológicas; de bens de consumo doméstico, como móveis e eletrodomésticos; de construção civil, como monofilamentos, tubos e chapas; e de embalagens de modo geral (MONTENEGRO *et al.*, 1995; ASUA, 2007).

A explicação para tamanho sucesso comercial do polipropileno se deve à facilidade de acesso ao monômero propeno, obtido a partir do gás natural; às propriedades mecânicas, químicas e elétricas através do desenvolvimento de novas e versáteis tecnologias, capazes de integrar catálise, processo e produto; e ao gerenciamento estratégico do conhecimento, para produção com baixo custo de famílias de plásticos com características diferenciadas e com apelo socioambiental, quando comparados a outros materiais (GALLI & VACELLIO, 2004). Entretanto, algumas propriedades do polipropileno isotático (*i*PP) podem ser inconvenientes, como a baixa transparência e a baixa resistência ao impacto a temperaturas próximas da transição vítrea, que dificultam o uso em aplicações que requerem cobertura e proteção ao choque (KONO *et al.*, 2001; SHI *et al.*, 2011).

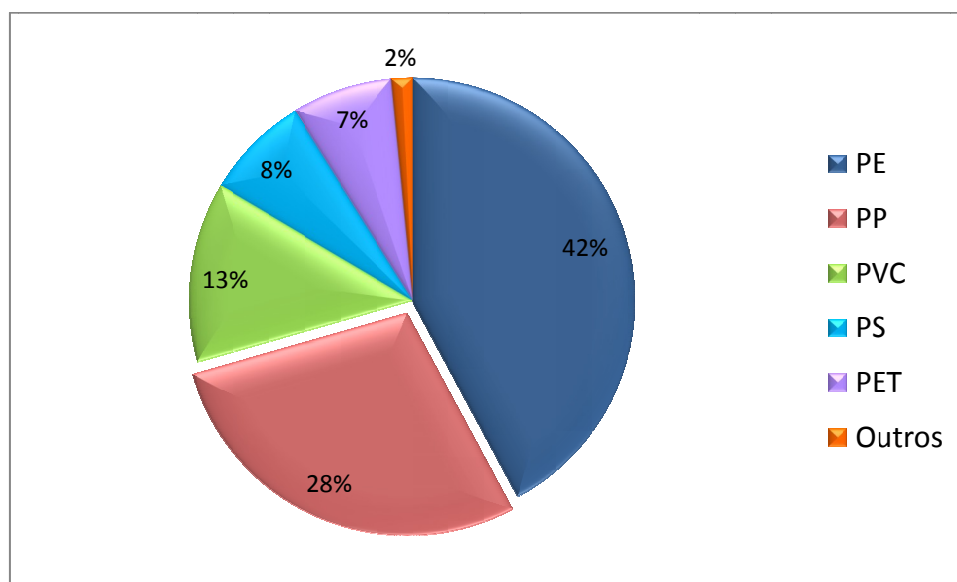


Figura 1.1: Produção dos principais termoplásticos no Brasil em 2012, total de 5.881.979,9 toneladas (ABIQUIM, 2013).

Apesar da utilização de α -olefinas¹ ser ampla na copolimerização de eteno e propeno e originar polímeros com ramificações laterais longas e, conseqüentemente, modificar algumas das propriedades de processamento de forma benéfica, copolímeros obtidos com olefinas cíclicas (COC) na cadeia principal de *i*PP constituem materiais com excelente estabilidade à hidrólise e resistência à degradação química, baixa constante dielétrica, excelente transparência e alta temperatura de transição vítrea (T_g),

¹ α -olefinas são alcenos com a dupla ligação localizada no carbono primário.

encontrando aplicações como insumos para discos compactos, lentes, dispositivos médicos e materiais ópticos. As estruturas cíclicas também contribuem significativamente para a melhora do processamento das resinas (HENSCHKE, *et al.*, 1997; SUZUKI, *et al.*, 1998; BOGGIONI *et al.*, 2003; KRICHELDORF *et al.*, 2005; CHUM & SWOGGER, 2008; SHI *et al.*, 2011).

Ciclos na cadeia de *i*PP podem ser obtidos diretamente por intermédio da copolimerização do propeno com olefinas cíclicas; contudo, este tipo de comonômero reduz demasiadamente a atividade catalítica, ocasionando baixa produtividade. Desta forma, a copolimerização de propeno com α - ω -diolefinas² constitui uma alternativa para produzir resinas com propriedades atrativas, promovidas pela presença de ciclos internos que se formam na cadeia principal após a polimerização (NAGA *et al.*, 1999b; NAM *et al.*, 2001; KONO *et al.*, 2001; SHI *et al.*, 2011; CAO *et al.*, 2005; ARNOLD *et al.*, 2007; TYNYS *et al.*, 2007a; MAO *et al.*, 2010; LIMA, 2010; PAN *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2014).

Mesmo com a queda na atividade dos catalisadores Ziegler-Natta, as propriedades dos COC, produzidos a partir de eteno e propeno com dienos cíclicos, como 4-vinil-1-ciclohexeno, 5-vinil-2-norborneno, dicitlopentadieno e 5-etilideno-2-norborneno, foram estudadas com sistemas catalíticos metalocênicos, que se mostraram eficientes para a produção de polímeros com ligações duplas disponíveis e posterior conversão a grupos epóxi. O comonômero 5-etilideno-2-norborneno é um derivado do norborneno de relativo baixo custo, apresentando uma ligação dupla adicional (etilideno) que não interfere na polimerização, justificando sua escolha em estudos de polimerização (BOGGIONI *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2008).

A depender das condições de reação, do sistema catalítico empregado e da característica do comonômero utilizado, a microestrutura da cadeia pode ser afetada de forma particular, mesmo na presença de pequenas quantidades do comonômero. Correlacionando estes três fatores principais, é possível modificar a densidade, a resistência à tração e ao estiramento, a transparência e a distribuição de massas molares dos polipropilenos, de forma a adequar estes materiais às necessidades tecnológicas do mercado (MARATHE & SIVARAM, 1994; NELE *et al.*, 2003; ASUA, 2007; LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2014).

² α - ω -diolefinas são alcadienos com duplas ligações localizadas em carbonos não conjugados.

Muitas vezes o desafio principal envolvido na síntese dos COC extrapola a simples obtenção de uma atividade catalítica significativa, já que o processo de polimerização pode ser acompanhado da formação de reticulações indesejáveis, originadas das ramificações com as ligações duplas disponíveis (SHI *et al.*, 2011).

Diante deste contexto, o objetivo principal do presente trabalho foi desenvolver resinas à base de propeno e dos dienos não-conjugados 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno e do dieno cíclico 5-etilideno-2-norborneno (Figura 1.2), utilizando um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta. Diversas polimerizações em massa foram realizadas em escala de bancada e em planta piloto com diferentes catalisadores Ziegler-Natta comerciais já empregados na indústria, com a finalidade de avaliar a viabilidade industrial de produzir famílias de plásticos que apresentam como constituintes principais o propeno, o 1,5-hexadieno, o 1,7-octadieno e o 5-etilideno-2-norborneno. Os catalisadores foram inicialmente avaliados para estabelecer as condições de reação e a concentração de comonômero capazes de formar ciclos internos, sem que ocorressem a reticulação das cadeias. A escolha dos dienos deve-se principalmente às potenciais modificações que tais comonômeros podem promover nas propriedades finais das resinas. A influência da presença dos ciclos na cadeia de polipropileno sobre o comportamento térmico e mecânico também foi avaliada. Além disso, foram realizados testes adicionais para verificar o comportamento dos copolímeros mediante a simulação de extrusão simples e reativa na presença de peróxidos no processamento pós-reator.

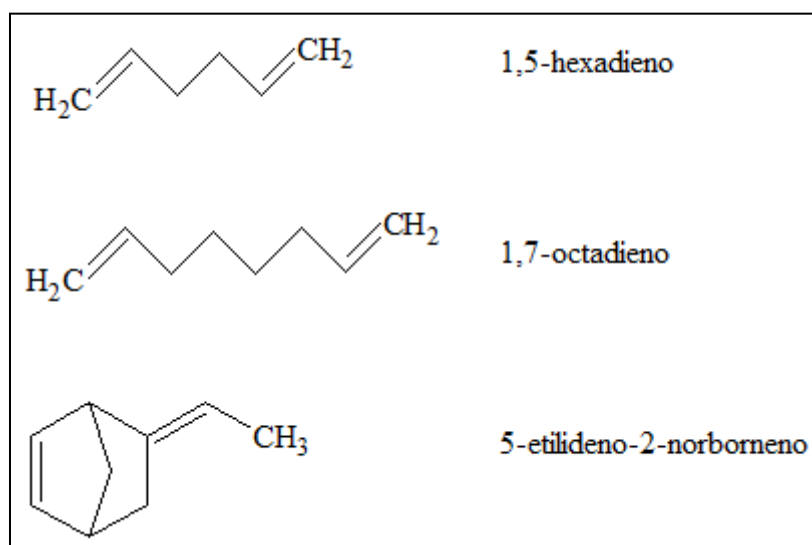


Figura 1.2: Estrutura dos comonômeros utilizados na copolimerização com propeno.

A apresentação dessa Tese está estruturada em sete capítulos, incluindo a presente Introdução, e três apêndices. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados à obtenção de poliolefinas, descrevendo os diversos tipos de processo que podem ser empregados. Foram descritos alguns aspectos históricos relacionados ao desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta e dos processos de polimerização de olefinas. Foi feito um breve resumo das abordagens atualmente mais utilizadas na copolimerização de propeno com dienos. Foram abordadas também as investigações já conduzidas para produção de poliolefinas ramificadas. As propriedades e aplicações dos principais polipropilenos ramificados foram consideradas.

No Capítulo 3 é apresentada a descrição dos materiais e métodos comuns a todas as etapas do trabalho desenvolvido e as técnicas de caracterização utilizadas para avaliação das modificações promovidas pela inserção do dieno na cadeia polimérica. Este capítulo detalha os procedimentos de extração de géis, os ensaios de solubilidade em xileno, as técnicas de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN-¹³C), de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), de calorimetria diferencial de varredura (DSC), de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), de avaliação do índice de fluidez (IF), de análise dinâmico-mecânica (DMA), de reometria, de microscopia óptica (MO), de caracterização de morfologia de cristais e de distribuição de tamanho (PSD), de picnometria, de fracionamento em tolueno (ST) e de análise termogravimétrica (TGA).

As reações para produção das resinas à base de propeno e dieno foram conduzidas em duas diferentes unidades experimentais. A descrição da metodologia experimental usada para obtenção dos polipropilenos em escala de laboratório e na planta piloto foi feita de forma independente, com um capítulo referente a cada unidade, descrevendo as peculiaridades do aparato experimental e os resultados da caracterização do polímero sintetizado. Por este motivo, no Capítulo 4 são apresentadas as copolimerizações de propeno com os três dienos selecionados conduzidas em escala de bancada, assim como as respectivas análises de caracterização. Ao final deste capítulo é discutido o desempenho do catalisador testado em laboratório e dos comonômeros que apresentaram maior viabilidade para dar sequência ao estudo na planta piloto.

No Capítulo 5 são descritas as reações de copolimerização de propeno com os dienos selecionados conduzidas na planta piloto, apresentando-se também os resultados referentes à caracterização destes polímeros. A unidade piloto tratada neste capítulo

constitui o *bunker* de bancada não-contínuo de uma unidade industrial, mas para fins de diferenciação e por apresentar maior capacidade de produção do que a unidade de bancada foi abordado desta maneira.

O Capítulo 6 descreve os testes de modificação pós-reator, relatando-se as polimerizações via radicais livres conduzidas com estireno e utilizando os polímeros produzidos anteriormente em escala de bancada como matérias-primas para as reações. Além das reações dos copolímeros com o estireno na presença de peróxido, este capítulo apresenta os testes conduzidos em câmara de mistura com polímeros sintetizados na planta piloto, simulando o comportamento do material quando aquecido na extrusora. Também são apresentados resultados de caracterização do material obtido nesta etapa.

O Capítulo 7 apresenta as principais conclusões obtidas e algumas sugestões para continuidade de trabalhos futuros.

Os Apêndices A, B e C apresentam, respectivamente, as curvas de fluxo de calor de DSC, os cromatogramas de distribuição de massas molares obtidas por SEC e as curvas de varredura de temperatura de DMA dos polímeros sintetizados.

Os estudos experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química da COPPE /UFRJ. A Tese se enquadra na linha de desenvolvimento de novos materiais em sistemas de polimerização. A etapa de produção dos polipropilenos em planta piloto e os testes físicos para determinação das propriedades mecânicas do material sintetizado em maior escala foi realizada com apoio do Centro de Ciências em Polímeros e Catálise da Braskem S.A, sediada em Triunfo – RS. As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) / UFRJ.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Polimerização de Olefinas

As olefinas constituem uma família de hidrocarbonetos insaturados com, no mínimo, um grupo vinílico disponível para a reação de polimerização representada de maneira generalizada na Figura 2.1. Basicamente, a ligação π é desfeita e as moléculas do monômero são rearranjadas para formarem a estrutura macromolecular, em que X representa substituintes diversos, incluindo desde um simples átomo de hidrogênio (eteno) até ésteres, ácidos carboxílicos, cloretos de acila, nitrilas e fenilas, que conferem características singulares à poliolefina originada da reação de polimerização (ASUA, 2007; BRAZEL & ROSEN, 2012).

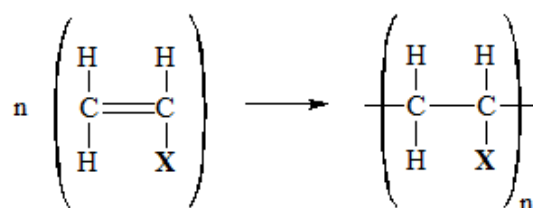


Figura 2.1: Esquema simplificado da reação de polimerização de olefinas.

Dependendo do tipo de mecanismo por meio do qual o polímero é sintetizado, as polimerizações de monômeros olefínicos normalmente envolvem uma série de reações em cadeia, de acordo com a representação esquemática da Figura 2.2. Na etapa inicial, faz-se necessária a presença de algum agente iniciador R^* (radical livre, íons ou complexos de coordenação) para promover a formação de um centro ativo, a partir do rompimento da insaturação. Na etapa de propagação, ocorre a adição rápida e sucessiva das moléculas de monômero a partir do centro ativo localizado em uma das extremidades da cadeia em crescimento. A interrupção do crescimento da cadeia ocorre quando o centro ativo é destruído por alguma condição específica ou pela adição de um agente de terminação. A terminação pode ocorrer por combinação,

desproporcionamento ou transferência de cadeia (MANO & MENDES, 2004; ODIAN, 2004).

De forma resumida, o que caracteriza a polimerização em cadeia, além das etapas já descritas, é a formação de cadeias com altas massas molares desde o início da reação, mesmo a baixas conversões, e a inexistência de espécies intermediárias no meio reacional, que quase sempre contém apenas monômero, cadeias de polímero e ao menos um iniciador (MANO & MENDES, 2004; ASUA, 2007). A polimerização por coordenação depende de um mecanismo de iniciação que envolve um complexo coordenado ou alguma outra espécie química que controla a forma como o monômero se aproxima da cadeia em crescimento (BRYDSON, 1999).

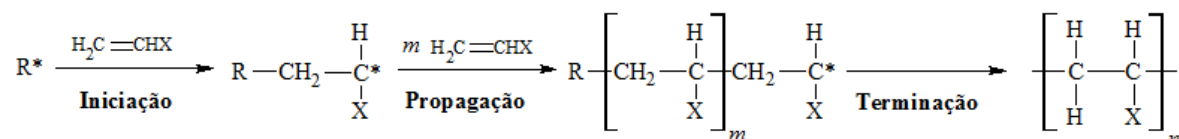


Figura 2.2: Etapas da polimerização em cadeia (adaptado de ODIAN, 2004).

De acordo com a Figura 2.3, o desenvolvimento comercial das poliolefinas esteve sempre sustentado no tripé sistema catalítico – processo – propriedade do polímero (KAMINSKY, 1999). Os avanços tecnológicos promovidos originalmente pelos catalisadores Phillips e Ziegler-Natta e mais recentemente pelos sistemas metallocênicos e não-metallocênicos de sítio único permitiu melhorias no que diz respeito à pureza e à isotaticidade do material obtido e às possibilidades de inserção de diversos comonômeros. Progressos na área de catálise permitiram eliminar a etapa de remoção dos resíduos catalíticos e de frações atáticas do produto final, tornando o processo de polimerização mais simples e limpo (GALLI & VICCELIO, 2004; QIAO *et al.*, 2011).

Dentre os polímeros sintéticos, o polietileno foi o primeiro a ter sua síntese relatada em 1898, a partir da decomposição de diazometano, produzindo polietileno linear. Apesar de ser um material muito cristalino, seu valor comercial não justificava o investimento em uma matéria-prima de custo tão elevado. Por este motivo, os testes não avançaram industrialmente (MÜLHAUPT, 2003; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Desde 1900, outros métodos baseados em reações de condensação foram desenvolvidos para a produção de polietileno, incluindo o que usa catalisadores de

trifluoreto de boro com dietil-éter a 0 °C e a reação de dibrometo de decametileno com sódio. Embora essas rotas tenham sido úteis como propostas de pesquisa, comercialmente o polietileno foi produzido pela primeira vez em 1933 nos laboratórios da Imperial Chemical Industries (ICI), quando Fawcett e Gibson reportaram o uso de reatores do tipo autoclave operando sob elevada pressão para sintetizar polietileno via radicais livres em reações iniciadas por peróxidos. A patente deste processo foi aceita em 1937. Ainda na década de 1930, a ICI produziu poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) e o poli(etileno-*co*-ácido acrílico) (EAA) a partir da copolimerização de eteno com outros monômeros vinílicos funcionalizados. Este processo é empregado ainda hoje para a obtenção de copolímeros funcionalizados para as indústrias de selantes, embalagens para alimentos e revestimentos (BRYDSON, 1999; ROMANO, 2000; SEVERN *et al.*, 2005; CHUM & SWOGER, 2008).

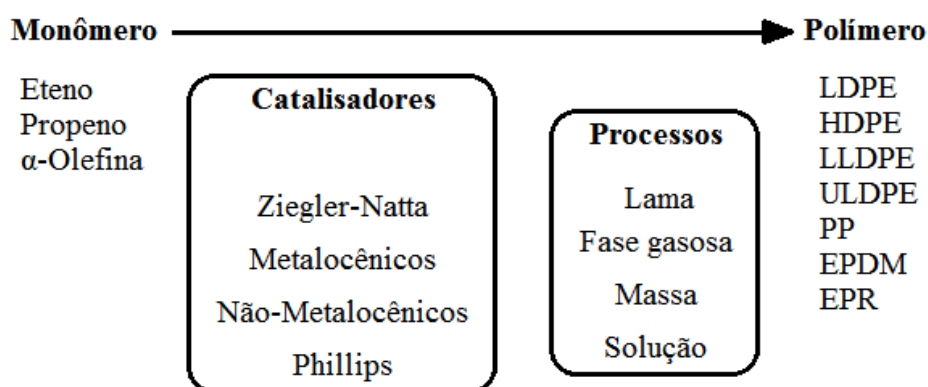


Figura 2.3: Aspectos relacionados à produção comercial de poliolefinas (adaptado de KANDILL, 2005).

O processo radicalar a alta pressão origina polímeros altamente ramificados denominados de polietileno de baixa densidade (LDPE, *low density polyethylene*), com massa molar ponderal média na faixa de 20.000-100.000 g / gmol, cristalinidade entre 40 e 60% e densidade entre 0,91 e 0,93 g/cm³. O LDPE apresenta uma combinação de propriedades desejáveis, sua baixa T_g (-120 °C), moderada cristalinidade e baixa T_m (temperatura de fusão) de 105-115 °C, que confere flexibilidade de uso em uma extensa faixa de temperaturas e aplicações, como no caso de fabricação de filmes plásticos e de material isolante de cabos (ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005; ASUA, 2007).

Até meados de 1950, toda a produção mundial de polietileno se baseava na rota radicalar iniciada por peróxido. Contudo, outras rotas baseadas no mecanismo de coordenação e utilizando catalisadores sólidos em reações conduzidas a temperaturas e pressões relativamente baixas foram desenvolvidas. Por causa destas modificações os polímeros produzidos apresentavam densidade mais elevada entre 0,945 e 0,970 g/cm³, ficando conhecidos por isso como polietilenos de alta densidade (HDPE, *high density polyethylene*). Em 1951, o processo desenvolvido pelo grupo Indiana (Standard Oil of Indiana) empregou óxido de molibdênio suportado em alumina para conduzir a polimerização de eteno. Essa reação pode ser também conduzida com óxido de níquel suportado sobre uma matriz composta por carbono ativado. Em 1953, a BASF utilizou cloreto de alumínio com tetrafluoreto de titânio; porém, a baixa atividade impediu o uso comercial deste sistema para a síntese do HDPE. Em 1954, Hogan e Banks (Phillips Petroleum Company) utilizaram óxido de cromo como catalisador suportado em sílica ou sílica / alumina. A descoberta feita por Ziegler, a respeito do uso dos halogenetos de metais de transição e compostos orgânicos de alumínio, e o trabalho de Natta, sobre a aplicação deste sistema catalítico para a síntese de poliolefinas estereorregulares foram provavelmente as duas realizações mais importantes na área de catálise e química de polímeros nos últimos 50 anos. Em 1963, Ziegler e Natta dividiram o Prêmio Nobel por suas contribuições para a Química (BRYDSON, 1999; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005; ASUA, 2007).

Do final da década de 1950 até 1960, a DuPont, a Union Carbide (UCC) e a Dow Chemical Company (Dow) trabalharam separadamente no desenvolvimento de copolímeros de eteno e α -olefinas, tais como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Foram estudados processos em lama, em fase gasosa e em solução. Os copolímeros apresentaram densidade e cristalinidade semelhantes ao LDPE produzido pela ICI, mas com estrutura linear sem ramificações longas. Estes copolímeros foram classificados como polietileno linear de baixa densidade (LLDPE, *linear low density polyethylene*) e mostraram desempenho mecânico superior ao LDPE em várias aplicações, porém com menor processabilidade (BRYDSON, 1999; CHUM & SWOGGER, 2008).

Em meados da década de 1980, por meio da incorporação de um nível elevado de α -olefinas na cadeia polimérica, foi criado o polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE, *ultra low density polyethylene*), com cristalinidade de 25 a 40% e densidade entre 0,89 e 0,91 g/cm³. Com o melhor desempenho mecânico, estes materiais foram

destinados a aplicações duráveis, tais como embalagens para transporte de cargas pesadas, filmes para alimentos e tubos plásticos de alto desempenho (CHUM & SWOGGER, 2008).

2.1.1 Catalisadores para polimerização de olefinas

Atualmente há quatro tipos básicos de catalisador usados comercialmente para a produção de PE: os Ziegler-Natta, os Phillips, os metalocênicos de sítio único e os não-metalocênicos de sítio único. Similarmente, são três os sistemas catalíticos usados comercialmente para a produção de PP: Ziegler-Natta, metalocênicos e não-metalocênicos (QIAO, 2011).

Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta são, juntamente com os catalisadores de cromo do tipo Phillips, os grandes impulsionadores da indústria de plásticos olefinicos. Com eles é possível fazer polímeros heterogêneos caracterizados pelas largas distribuições de massas molares e de composição química, por conta da multiplicidade de sítios. Cada tipo de sítio ativo produz um polímero com características microestruturais próprias, de maneira que o produto final é uma mistura de materiais poliméricos distintos produzidos em diferentes sítios catalíticos (ASUA, 2007).

Antes de compreender as diferenças entre cada tipo de catalisador, é necessário definir do que trata a polimerização estereoespecífica. Toda polimerização capaz de formar cadeias poliméricas com elevado grau de orientação molecular interna, contendo meros dispostos de maneira ordenada no espaço, é classificada como estereoespecífica. Estudos cristalográficos dos polímeros revelaram que a cristalinidade deriva de uma característica específica da estrutura molecular chamada estereorregularidade ou taticidade que é a existência de ordenamento espacial na configuração da cadeia polimérica. A regularidade espacial da cadeia polimérica depende da estrutura do catalisador e das condições de polimerização (KISSIN, 1985; KRENTSEL *et al.*, 1997).

De acordo com a Figura 2.4, nos polímeros isotáticos os grupos laterais CH₃ ou R (para o caso de não ser polipropileno) se encontram do mesmo lado, acima ou abaixo do esqueleto principal. Os polímeros cristalinos produzidos por catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são isotáticos. Alguns catalisadores metalocênicos, de óxidos de cromo e não-metalocênicos também produzem poliolefinas isotáticas. Nos polímeros sindiotáticos os grupos laterais CH₃ ou R ocupam posições alternadas. Apenas

catalisadores metalocênicos e não-metalocênicos são capazes de sintetizar resinas com este tipo de taticidade. Se nenhum padrão regular puder ser encontrado no arranjo dos grupos laterais, o polímero é dito atático. Poliolefinas atáticas são produtos amorfos, possuindo baixa resistência química e física e, por isso, encontrando aplicações menos nobres, tais como a formulação de misturas asfálticas, de óleos lubrificantes, selantes e adesivos (MANO & MENDES, 2004; ASUA, 2007; KISSIN, 2008).

O crescimento da cadeia de uma poliolefina predominantemente isotática é regido por um mecanismo de controle estérico especial. As moléculas de monômero são inseridas sempre da mesma maneira no espaço, que é determinado pela estrutura do centro ativo. Como resultado, as unidades monoméricas adjacentes se ligam de forma isotática. Ocasionalmente, ocorre um erro estereoquímico e uma molécula de monômero é inserida no sentido oposto; contudo se o catalisador é altamente isoespecífico, este erro é corrigido durante a inserção da molécula seguinte (KISSIN, 2008). Por isso é comum definir o grau de isotaticidade como a relação entre os teores das díades isotáticas em relação ao total de díades da cadeia macromolecular.

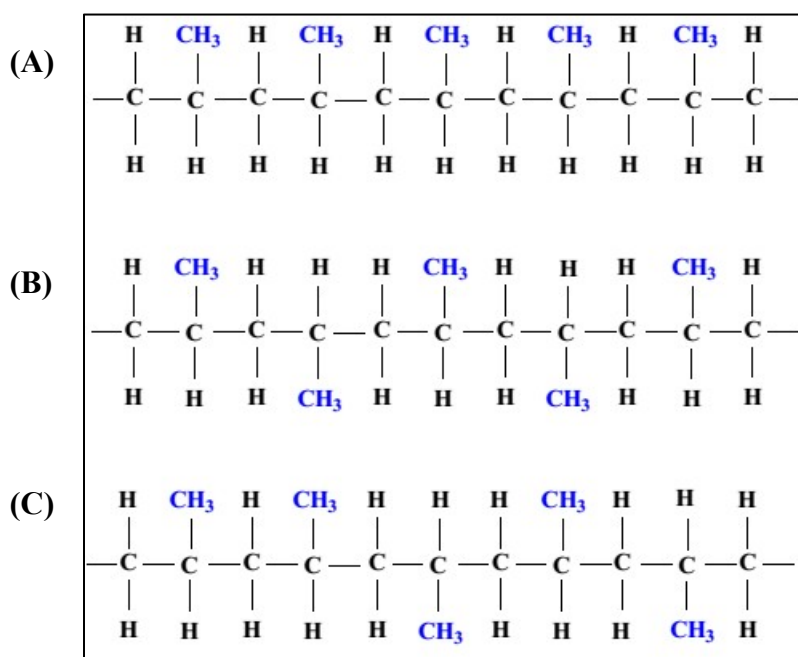


Figura 2.4: Taticidade dos polipropilenos: (A) isotático; (B) sindiotático; (C) atático.

2.1.1.1 Catalisadores Ziegler-Natta

Os catalisadores de coordenação do tipo Ziegler-Natta são geralmente formados pela interação de compostos organometálicos dos grupos I-III com haletos e outros

derivados de metais de transição dos grupos IV-VIII da tabela periódica (BRYDSON, 1999). O tipo mais comum de catalisador Ziegler-Natta heterogêneo é o $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$. Essa descrição pode parecer demasiadamente genérica, mas há diversas maneiras diferentes de sintetizar estes catalisadores para garantir a alta atividade, estereosseletividade, regioseletividade e morfologia adequadas durante a polimerização. Os catalisadores Ziegler-Natta podem ser homogêneos (solúveis no meio reacional) ou heterogêneos e devem ser ativados por um cocatalisador. Os cocatalisadores são usualmente compostos de alquilalumínio essenciais para a polimerização, tais como trimetilalumínio e trietilalumínio (ASUA, 2007).

O início do desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta usados atualmente ocorreu na década de 1950, quando Karl Ziegler, investigando a síntese de olefinas longas com trietilalumínio (TEA), conhecida como reação de Aufbau, conheceu o efeito causado por um contaminante coloidal de níquel. O níquel é capaz de catalisar a reação de β -eliminação do hidrogênio, dando origem ao 1-buteno ao invés do produto convencional de Aufbau, um oligômero de eteno. O grupo de Ziegler continuou buscando por metais de transição combinados ao TEA que fossem capazes de catalisar a formação de polietileno de alta massa molar em baixa pressão. Desta forma, chegaram ao par $TiCl_4$ +TEA usado com sucesso na síntese de HDPE (VEN, 1990).

Dando continuidade ao trabalho de Ziegler, o grupo de Giulio Natta conseguiu isolar polipropileno cristalino a partir de uma mistura com amorfo produzida com $TiCl_4$ +TEA. Desde então foi reconhecido que o polipropileno cristalino, designado como isotático, compreendia unidades méricas de mesma configuração, enquanto seu análogo amorfo foi chamado de atático. Natta foi o primeiro a reconhecer a importância da estrutura do cristal de catalisador para a isotaticidade do polímero. A compreensão da localização estereoquímica de grupos laterais foi determinante para o desenvolvimento das gerações seguintes de catalisadores Ziegler-Natta. (VEN, 1990).

Na história do desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, cinco gerações são usualmente identificadas. Nos 30 anos subsequentes à comercialização dos primeiros polipropilenos, três gerações iniciais foram concebidas, sendo que os doadores de elétrons desempenham um papel importante. Verificou-se que a adição de um terceiro componente doador de elétrons, também conhecido como base de Lewis, além do catalisador e do cocatalisador, impacta no comportamento da polimerização e nas propriedades do polímero. A base de Lewis que é adicionada na preparação do

catalisador sólido é chamada de doador interno, enquanto a base de Lewis adicionada ao processo de polimerização é chamada de doador externo. As bases de Lewis são compostos orgânicos com grupos funcionais do tipo amina, éster ou cetona que reduzem a reatividade dos sítios com menor estereosseletividade. Desta maneira, a estereoespecificidade do catalisador aumenta. Os doadores de elétrons também transformam os sítios atáticos remanescentes em centros altamente isoespecíficos, contribuindo com o aumento da isotaticidade do polímero formado. Essas substâncias interagem com o centro ativo do catalisador, deixando o átomo de Ti menos acessível e menos susceptível a erros de estereoinserção (VEN, 1990; FISCHER, 2004; QIAO *et al.*, 2011).

A primeira geração de catalisadores Ziegler-Natta, baseados em $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, caracteriza-se por baixa atividade catalítica. Assim, era necessário utilizar maior quantidade de catalisador, gerando um produto contaminado com metais e frações atáticas que obrigatoriamente requeria uma etapa de purificação após a saída do reator, elevando os custos de produção. O TiCl_3 era preparado por meio da redução de TiCl_4 com H_2 , alumínio e alquilaluminios sob altas temperaturas, dando origem às formas estereoespecíficas α , β , γ , e δ . Em sua estrutura, cada átomo de titânio é coordenado por seis íons de cloro, formando um arranjo hexagonal, como ilustrado na **Figura 2.5**. Comparada ao TiCl_4 , as formas cristalinas α e γ apresentam menor atividade catalítica, enquanto a forma β apresenta baixa estereoespecificidade e a forma δ é a mais ativa para a produção de polipropileno isotático. O índice de isotaticidade do polipropileno obtido inicialmente com este sistema catalítico era de apenas 20-40%; posteriormente, com o uso dos cocatalisadores, chegou a 90% (SEYMOUR & CHENG, 1986; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Na década de 1970, surgiu uma segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta com o uso de dialquil-éteres, especialmente dibutil-éter e diisamil-éter, durante a etapa de moagem do TiCl_4 . Com os doadores internos de elétrons é possível modular a atividade catalítica, a estereoespecificidade do polímero e a resposta à presença de hidrogênio, promovendo melhorias no processo. Este tipo de doador também permite maior controle da massa molar, da taticidade e do conteúdo de oligômeros no material final. Os compostos de dialquil-éter são bases de Lewis com a função de remover o veneno do catalisador AlEtCl_2 , gerado a partir do AlCl_3 cocristalizado ou absorvido pelo TiCl_3 . Além disso, excesso de TiCl_4 foi usado para catalisar a transformação do β -

TiCl₃ nas formas γ e δ a baixas temperaturas, originando cristais menores e mais ativos de catalisador. Tais modificações aumentaram a isotaticidade para 95% e reduziram os níveis de resíduos catalíticos, mas ainda sem ser suficiente para eliminar do processo a etapa de purificação (VEN, 1990; MERZ, 2002; ODIAN, 2004; ASUA, 2007).

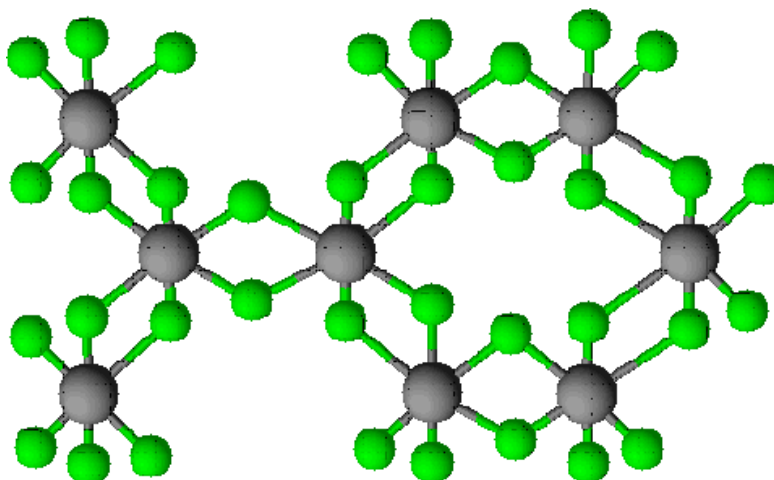


Figura 2.5: Cristal de α -TiCl₃ (adaptado de ASUA, 2007).

A década de 1980 anunciou a implementação comercial dos catalisadores suportados, já muito difundidos no meio acadêmico. Na terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta, o composto principal com o metal de transição é fixado a um suporte (MgCl₂, SiO₂, Al₂O₃). Doadores internos de elétrons de vários tipos, sendo o mais comum deles o benzoato de etila, foram incorporados ao suporte e usados em conjunto com o cocatalisador como agente de controle da seletividade. Os doadores externos empregados foram ésteres de ácidos aromáticos, numa razão molar [Al]/[éster] aproximadamente igual a 2. Esses catalisadores suportados apresentaram atividade e estereoespecificidade altas, eliminando as etapas de desativação do catalisador e separação da fração atática (VEN, 1990; KISSIN, 2008)

No início de 1980, um sistema catalítico suportado em MgCl₂ suportado com um novo doador interno de elétrons de alquilftalato foi desenvolvido. Este catalisador com elevada atividade e isotaticidade em torno de 97-99% apresentou um avanço considerável no controle da morfologia, que permitiu a produção de polímero como pó fluidizável, eliminando até mesmo a necessidade de extrusão e peletização. Muitos doadores internos têm sido empregados, tais como 1,3-diona, isocianato, 1,3-diéter, éster malônico, succinato, éster de 1,3-diol e 1,5-diol, éster de ácido glutárico, diamina,

1,4-diol, ésteres de ftalato, ésteres cicloalquílicos, além de complexos binários. Os doadores externos usados em conjunto com o cocatalisador AlEt_3 são geralmente silanos, piperidinas estericamente blindadas e acetais. As propriedades do catalisador diferem muito, dependendo do tipo de composto usado como doador. Atualmente, os catalisadores que utilizam 1,3-diéter, succinato ou éster de 1,3-diol têm sido comercializados e são amplamente usados na indústria de polipropileno (KISSIN, 2008; QIAO *et al.*, 2011).

Em 1989, um catalisador de PP contendo 1,3-diéter como doador interno de elétrons foi concebido pela empresa Himont. A presença deste composto proporcionou atividade extremamente alta, sem a necessidade de qualquer doador externo, contradizendo as duas últimas gerações de catalisadores Ziegler-Natta, que utilizava este modificador para melhorar o rendimento e a estereoespecificidade do sistema. Em comparação com o catalisador Ziegler-Natta convencional, a quinta geração apresenta atividade mais elevada, maior sensibilidade ao hidrogênio e produto com distribuição de massas molares mais estreita. Além disso, o polímero obtido exibe uma alta isotaticidade e baixo teor de oligômeros. Os polipropilenos obtidos com estes catalisadores são adequados para o processo de fiação por fusão por causa do índice de polidispersão menor (KISSIN, 2008; QIAO *et al.*, 2011).

A princípio, catalisadores de quinta geração não requerem o uso de doadores de elétrons externos como componentes da mistura com cocatalisador, sendo que o uso de compostos do tipo AlR_3 como cocatalisador seriam suficientes. Contudo, na polimerização de propeno com 9,9-bis(metóxi-metil)fluoreno / AlEt_3 , a fração cristalina do polímero foi aumentada de 96% para 99% com a utilização de di-ciclopentil-dimetóxi-silano, um típico doador de elétrons externo da quarta geração, conhecido como Donor-D (VITALE *et al.*, 2006).

Os catalisadores Ziegler-Natta são altamente sensíveis à presença de oxigênio, umidade e um grande número de compostos químicos. Por conseguinte, requisitos muito rigorosos de pureza dos reagentes e o máximo cuidado em todas as manipulações são obrigatórios para alcançar reprodutibilidade experimental e confiabilidade. Alcanos e compostos aromáticos não exercem qualquer efeito substancial sobre a polimerização e, portanto, podem ser usados como solventes. Alcenos, alcinos e dienos geralmente apresentam efeito negativo sobre as taxas de polimerização e são conhecidos por atuarem como venenos de catalisador, uma vez que tendem a formar complexos

estáveis. Quase todas as substâncias polares exercem forte influência negativa sobre a polimerização, sendo que traços em torno de 0,2 ppm já são capazes de afetar a atividade catalítica. Nem o solvente nem o monômero gasoso devem conter mais de 5 ppm de água, dióxido de carbono, álcoois ou outros compostos polares (KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Por um período de mais de 50 anos, desde a descoberta da polimerização estereoespecífica, pesquisadores envolvidos com a síntese destes catalisadores sempre perseguiram dois objetivos: aumentar a produtividade do catalisador e a fração de polímero isotático. O aperfeiçoamento da tecnologia Ziegler-Natta fez surgir gerações mais modernas de catalisadores suportados com alta atividade, alta estereoespecificidade e morfologia controlada que dispensam o tratamento posterior do polímero para eliminação de resíduos indesejáveis. Atualmente, o catalisador mais usado na indústria de PP é o catalisador de quarta geração, que usa ftalato como doador interno de elétrons e composto orgânicos de silano como doador externo (QIAO *et al.*, 2011).

2.1.1.2 Catalisadores Metalocênicos

De acordo com a **Figura 2.6**, em 1957 Breslow e Natta desenvolveram o primeiro sistema metalocênico, o titanoceno diclorado (Cp_2TiCl_2) cocatalisado por um ácido de Lewis ($AlClEt_2$), para a polimerização de olefinas. Porém, a baixa atividade restringiu sua utilização apenas a estudos com caráter investigatório. Em 1976, os cientistas alemães W. Kaminsky e H. Sinn descobriram uma nova classe de catalisadores Ziegler-Natta homogêneos com um único tipo de sítio de coordenação bem definido e boa solubilidade em hidrocarbonetos. Os catalisadores metalocênicos Cp_2ZrCl_2 ativados por metilaluminoxano (MAO), $[Al(CH_3)O]_n$ também ficaram conhecidos como a sexta geração de catalisadores Ziegler-Natta (KISSIN, 2008).

Os metallocenos possuem fórmula geral do tipo LMX_2 ; porém, nem todos os metallocenos podem ser usados como catalisadores para a polimerização de olefinas. Somente o ligante combinando aos átomos do metal de transição apropriado formam um sistema catalítico eficiente. Conforme mostra a Figura 2.7, L é o ligante ciclopentadienila (Cp) com um ou dois anéis ou seus derivados, incluindo 1-indenila (Ind), 4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila (H_4Ind) e 9-fluorenila (Flu). M é um átomo central de metal de transição. Por este motivo esses compostos ficaram conhecidos como

compostos sanduíche. Os metais de transição mais adequados são titânio, zircônio e háfnio. X é geralmente um grupo funcional do tipo Cl ou CH₃. Os ligantes Cp apresentam um sistema π-elétrons que se coordena ao centro metálico utilizando os orbitais de fronteira; por esta razão, a estrutura do ligante exerce papel fundamental sobre o desempenho do catalisador (ODIAN, 2004; KANDILL, 2005; ASUA, 2007).

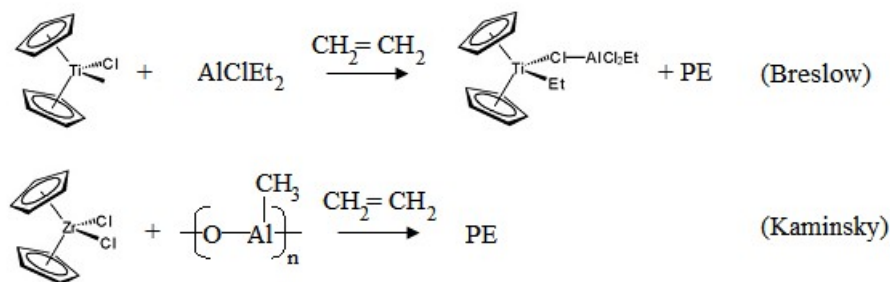


Figura 2.6: Diagrama esquemático dos primeiros catalisadores metalocênicos (CHUM & SWOGGER, 2008).

Os cocatalisadores podem ser compostos organometálicos (alquilaluminóxanos ou alquilalumínios) ou compostos aniônicos (boratos ou boratos fluorados). MAO e outros aluminóxanos são os cocatalisadores mais populares, mas tris(pentafluorofenil)borano (TPFB) também pode ser usado, especialmente com catalisadores de um anel aromático. O MAO exerce duas funções principais: a alquilação da ligação metal de transição–cloreto seguida pela abstração do segundo íon cloreto para produzir um cátion metalocênico com um sítio de coordenação vago, conforme pode ser observado na Figura 2.8. A propagação prossegue de modo semelhante ao descrito para os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais. O metal de transição tem dois sítios ativos e a reatividade é alta por causa do contra-ânion, (CMAO)⁻ ou (CH₃MAO)⁻ ou uma mistura dos dois, que é um ânion de coordenação fraca. A carga positiva no metal de transição é consequência do estado de oxidação tetravalente do metal de transição em Cp₂ZrCl₂ (ODIAN, 2004; KANDILL, 2005).

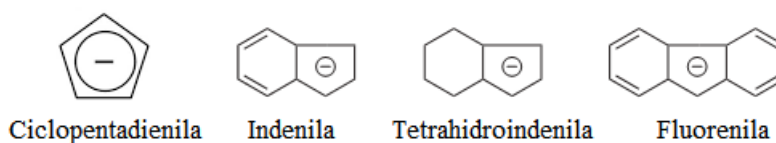


Figura 2.7: Ligantes organometálicos usualmente empregados em catalisadores metalocênicos (ODIAN, 2004).

A descoberta dos catalisadores metalocênicos foi de grande importância para a produção de poliolefinas, pois esses sistemas são extremamente versáteis e capazes de produzir polímeros com um perfil de propriedades melhor controlado. Os sistemas metalocênicos são capazes de produzir polipropileno com diferentes estereorregularidades, incluindo formas aleatória, sindiotática e isotática, com bom controle da posição dos comonômeros na cadeia de polímero. Entretanto, os catalisadores metalocênicos na forma solúvel não são adequados para a produção de poliolefinas em escala industrial, uma vez que os processos mais modernos são conduzidos em fase gasosa e em massa (monômero líquido), requerem uso de catalisadores heterogêneos (SILVEIRA *et al.*, 2000; QIAO *et al.*, 2011). Sistemas catalíticos homogêneos podem estar sujeitos a restrições à transferência de calor e massa no meio reacional viscoso, além de imporem a aplicação de etapas de purificação do produto e reciclagem do solvente, elevando os custos de produção.

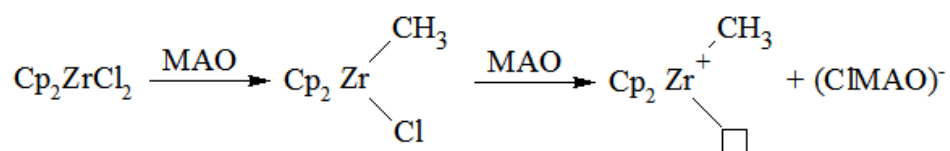


Figura 2.8: Esquema da ativação do catalisador metalocênico por MAO (ODIAN, 2004).

Uma forma de heterogeneização dos catalisadores metalocênicos é a imobilização ou fixação em suportes inorgânicos como sílica, alumina, cloreto de magnésio ou outros. Quando os catalisadores metalocênicos são suportados, seu comportamento é afetado, ocorrendo redução da taxa de polimerização, aumento da massa molar média do polímero e alargamento da distribuição de massa molar. Em alguns casos, ocorrem mudanças na estereoquímica e regioselectividade. Ao alterar o ambiente estérico e eletrônico ao redor dos centros ativos, é possível modificar a acessibilidade e a reatividade dos sítios, produzindo poliolefinas com diferentes microestruturas (SILVEIRA *et al.*, 2000; ASUA, 2007; KISSIN, 2008).

Embora os polímeros produzidos por catalisadores metalocênicos apresentem propriedades mecânicas e ópticas diferenciadas, há limitações quanto ao processamento devido às distribuições de massas molares mais estreitas e aos mais baixos índices de polidispersão. A natureza dos sítios ativos deste tipo de catalisador faz com que os

meros do polímero sejam incorporados à cadeia de maneira mais uniforme, resultando em materiais com maior estereorregularidade e mais homogêneos (PARK *et al.*, 2007). A menor processabilidade dos polímeros metalocênicos limitou o uso comercial desses materiais, por aumentar os custos do processamento.

2.1.1.3 Catalisadores Não-metalocênicos

Os catalisadores descritos na literatura como não-metalocênicos homogêneos ou pós-metalocênicos constituem uma família de catalisadores que não usam ligantes de ciclopentadienila, indenila ou fluorenila. Os ligantes neste caso são grupos alquilas e arilas monodentadas, bidentadas e multidentadas, contendo oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre como átomos de coordenação. Além disso, esses catalisadores utilizam uma variedade de complexos de diferentes metais, incluindo desde metais de transição até lantanídeos e actinídeos; contudo, utilizam os mesmos cocatalisadores dos sistemas metalocênicos. Por isso, o número total de diferentes complexos que podem ser transformados em catalisadores de polimerização de olefinas é muito grande; no entanto, apenas alguns destes complexos foram estudados (KISSIN, 2008; QIAO *et al.*, 2011).

Em 1995, Brookhart desenvolveu os primeiros catalisadores coordenados aos metais de transição à esquerda da tabela periódica. Os complexos catiônicos de Ni e Pd com ligantes volumosos (Figura 2.9) de α -diimina se mostraram adequados para a polimerização de olefinas. Os complexos são solúveis em tolueno e cloreto de metileno. Complexos neutros de α -diimina / Ni combinados com MAO são extremamente ativos como catalisadores para a polimerização de eteno, a temperaturas de 0 a 25 °C. O comportamento destes sistemas pode ser interpretado como um mecanismo de migração e propagação conhecido como *chain walking*. O centro ativo pode se afastar do fim da cadeia e "caminhar" pela estrutura do polímero, levando à formação de ramificações curtas na ausência de comonômeros. Variando a temperatura de polimerização e a pressão do monômero, é possível sintetizar materiais com densidades que variam entre valores típicos do HDPE e do ULDPE (SIMON *et al.*, 2001).

Posteriormente, muitos outros catalisadores não-metalocênicos de sítio único foram desenvolvidos, tais como catalisadores de Grubbs e catalisadores de FeBis(imino)piridina (JOHNSON *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 1998; BRITOVSEK *et al.*, 1998; KISSIN, 2008). Apenas alguns catalisadores não-metalocênicos de sítio único

foram usados em processos comerciais. O catalisador de alto rendimento à base de amino-piridila, desenvolvido pela Dow em conjunto com a Symyx em 2004, mostrado na Figura 2.10, permite a copolimerização de propeno com diversos monômeros olefinicos com composições variadas, alto grau de isotaticidade e elevada massa molar (CHUM & SWOGER, 2008).

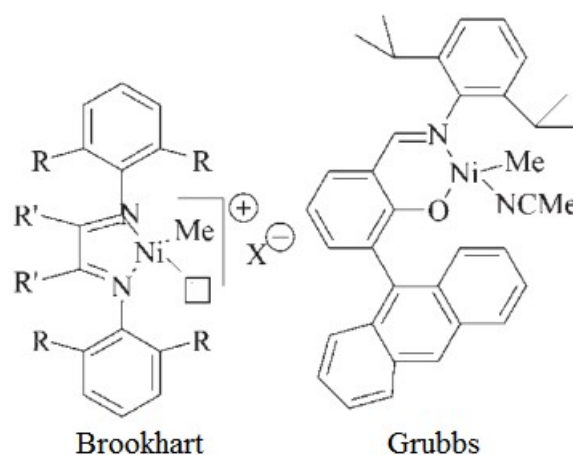


Figura 2.9: Alguns catalisadores não-metalocênicos à base de níquel (MÜLHAUPT, 2003).

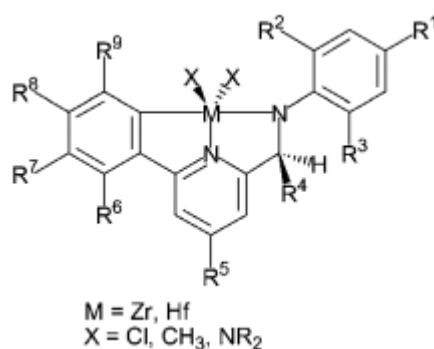


Figura 2.10: Complexo de Zr e Hf contendo ligante amino-piridila (QIAO *et al.*, 2011).

Outra tecnologia não-metalocênica de sítio único emprega dois catalisadores com diferentes capacidades de incorporação de comonômeros, adicionando-se um agente de transferência de cadeia para promover a troca alquílica entre os catalisadores, o que possibilita a produção de novos copolímeros em multiblocos. O agente de transferência alquílica (*chain shuttling agent*, CSA) é um composto ou mistura de compostos que permite a transferência de fragmentos de cadeias entre diferentes

catalisadores durante a polimerização. O polímero formado é constituído por uma fase cristalina de PE de alta densidade com ponto de fusão mais elevado, alternando com outra fase elastomérica com alto teor de comonômero. Por causa das diferenças estruturais, as propriedades físicas e mecânicas proporcionam melhor desempenho em muitas aplicações (ARRIOLA *et al.*, 2006).

Alguns catalisadores não-metalocênicos de polietileno já foram usados industrialmente; entretanto, os catalisadores não metalocênicos para polipropileno estão ainda em fase de laboratório. Os três tipos mais representativos de catalisadores não-metalocênicos para PP são os catalisadores de níquel diimina / paládio, ferro diimina piridina / cobalto e titânio salicilal diminato / zircônio (QIAO *et al.*, 2011).

2.1.1.4 Catalisadores Phillips

Os catalisadores Phillips, também chamados de sistemas catalíticos de cromo ou Cr / SiO₂, apresentam caráter heterogêneo e são importantes para a síntese de HDPE com distribuição de massa molar larga e regulada pelas características do suporte. Como apresentam baixa incorporação de α -olefinas e não realizam polimerização estereoespecífica, não são aplicados para as sínteses de LLDPE e PP (ODIAN, 2004; McDANIEL, 2008).

Geralmente, os catalisadores Phillips contêm 0,5-5% em peso de óxido de cromo, principalmente CrO₃, suportado em sílica (SiO₂) ou aluminossilicato (SiO₂/Al₂O₃, 75-90% de sílica). A síntese do sistema catalítico é realizada em dois passos: a impregnação do suporte particulado com uma solução aquosa de ácido crômico ou solução orgânica de um sal de cromo, seguida da remoção por evaporação do solvente a elevadas temperaturas. A ativação do catalisador seco é feita por calcinação a 500-850 °C num ambiente oxidante seco. A estas temperaturas, a água restante e a maior parte dos grupos hidroxila são removidas da superfície do catalisador e precursores dos sítios ativos, grupos cromato de silício contendo espécies Cr^{VI}, são formados. Compostos com oxigênio, acetileno, nitrogênio e cloro são considerados venenos deste tipo de catalisador, que não requerem o uso de cocatalisadores. Contudo alquis-alumínio são usados com frequência para manter o meio isento de impurezas. O hidrogênio, usado como agente de transferência de cadeia em sistemas Ziegler-Natta e metalocênicos, não é eficaz para os catalisadores Phillips (THEOPOLD, 1997; BRYDSON, 1999; ODIAN, 2004; ASUA, 2007; McDANIEL, 2008).

Apesar do grande interesse acadêmico e industrial, o conhecimento das estruturas dos sítios ativos dos catalisadores Phillips ainda é controverso. A ativação das espécies provavelmente resulta na reação de grupos hidroxila presentes na superfície do suporte com o CrO_3 para formar espécies cromato e dicromato, de acordo com a Figura 2.11. A iniciação envolve a formação de ligações carbono-cromo com os sítios ativos e é acelerada pelo tratamento térmico do catalisador em atmosfera redutora de CO , H_2 ou hidreto metálico ou pelo tratamento com AlR_3 ou Al(OR)_3 . Numerosas modificações dos catalisadores foram preparadas por meio do uso de alcóxidos de titânio (ODIAN, 2004; GROPPPO *et al.*, 2005; KISSIN, 2008).

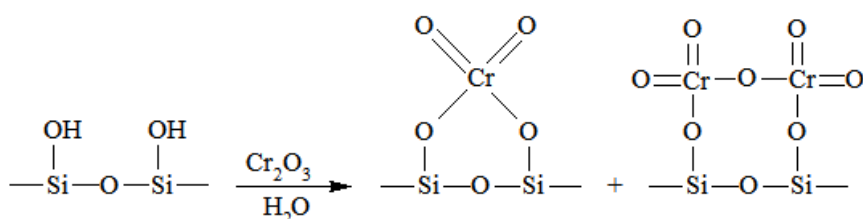


Figura 2.11: Diagrama esquemático da ativação do catalisador Phillips no suporte (ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

A indústria de poliolefinas sempre buscou produzir HDPE com catalisadores de cromo em fase gasosa. Por isso, muitos pesquisadores têm investigado a atividade catalítica deste processo de polimerização no modo de condensação reduzida (McDANIEL, 2008; QIAO *et al.*, 2011).

2.1.2 Processos de Polimerização

A depender da natureza do sistema, os processos de polimerização podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Nos processos homogêneos, as reações ocorrem em apenas uma fase, como a polimerização em massa e em solução, e mesmo com baixa conversão, a viscosidade do meio reacional pode ser muito elevada. Os processos heterogêneos são caracterizados pela existência de ao menos duas fases. O polímero formado se encontra então disperso em uma fase imiscível que contém o monômero (ODIAN, 2004; ASUA, 2007).

Diferentes tecnologias podem ser empregadas na produção de poliolefinas e a escolha do processo está condicionada a fatores relacionados à separação do material

polimérico e à operação do sistema. Para polimerizações comerciais de eteno e propeno destacam-se os processos em lama, solução, massa e fase gasosa, o que não limita desenvolvimentos acadêmicos para produção de EVA em emulsão. Os processos em suspensão e emulsão são comercialmente empregados apenas para reações iniciadas por radicais livres (IACOVIELLO, 1982; BRYDSON, 1999).

É importante ressaltar que cada processo usa o seu sistema catalítico mais adequado, na forma solúvel, dispersa ou suportada. Os catalisadores metalocênicos homogêneos são adequados ao processo em solução, mas apenas uma pequena parcela da produção mundial de polietileno e uma fração quase desprezível da produção de polipropileno são sintetizadas em solução. Nos processos em lama ou em leito fluidizado, os catalisadores metalocênicos homogêneos provocam problemas operacionais devido à incrustação do polímero nas partes internas do reator, ao aumento da viscosidade do meio reacional e à produção excessiva de partículas finas de polímero (SILVA, *et al.*, 2001).

2.1.2.1 Polimerização em Massa (*Bulk*)

O método mais simples e direto de converter monômero em polímero em grandes quantidades é através do processo de polimerização em massa. A alimentação típica consiste de monômero líquido e um sistema catalítico. Para o caso de monômeros gasosos em condições normais de temperatura e pressão, estes devem ser condensados. Na polimerização em massa de propeno, com o objetivo de manter o monômero em fase líquida, os reatores são geralmente operados em torno de 30 bar. Quando o polímero é solúvel no monômero, o meio reacional permanece homogêneo durante todo o processo. Alguns polímeros, como PVC (policloreto de vinila) e *i*PP, não são solúveis em seus monômeros; então, são precipitados assim que se formam, dando origem a uma suspensão e facilitando a separação. As principais vantagens deste processo são a pureza do material sintetizado e a elevada taxa de produção por unidade de volume do reator (ASUA, 2007).

Como os componentes da formulação se resumem basicamente a monômeros e catalisador ou iniciador, ocorrem dificuldades para controlar a temperatura do meio reacional. Monômeros vinílicos como as olefinas são extremamente exotérmicos, quando polimerizados. Como sistemas orgânicos apresentam baixa capacidade calorífica, a temperatura pode aumentar rapidamente, descontrolando o sistema. Além

disso, o aumento da viscosidade do meio dificulta a transferência de calor. Como resultado, os coeficientes de transferência de calor globais podem ser baixos, tornando difícil a remoção do calor gerado pela reação (BRAZEL & ROSEN, 2012). Se o meio for heterogêneo, o coeficiente de transferência de calor depende pouco da quantidade de polímero suspensa no meio.

Os problemas de superaquecimento em polimerizações em massa podem ser contornados mantendo ao menos uma dimensão do reator menor, para facilitar a remoção do calor; operando em temperaturas mais brandas e com baixas concentrações de iniciador ou catalisador; e iniciando a reação com uma mistura de polímero e monômero, ao invés de monômero puro (BRAZEL & ROSEN, 2012).

O processo em massa em batelada é muitas vezes usado para fazer objetos com uma determinada forma diretamente num molde. O processo contínuo é utilizado para a produção de termoplásticos via radicais livres, por coordenação ou em etapas. Os reatores contínuos que usam propeno líquido como meio reacional são do tipo autoclave e tubular com reciclo (QIAO *et al.*, 2011).

A polimerização em massa de olefinas é utilizada para produzir polietileno via radicais livres, polipropilenos e copolímeros aleatórios de propeno. Processos em fase líquida são inviáveis para produção de copolímeros heterofásicos, devido à solubilidade do elastômero no monômero líquido. Em função disso, a maioria dos copolímeros de alto impacto é produzida por meio de processos híbridos, consistindo de homopolimerização em fase líquida e subsequente copolimerização em fase gasosa (ODIAN, 2004).

2.1.2.2 Polimerização em Lama (*Slurry*)

A polimerização em lama é um tipo específico de polimerização em suspensão que utiliza como diluente um solvente orgânico, ao invés de água. Os solventes mais comuns são hidrocarbonetos inertes leves, tais como hexano, heptano e tolueno. No processo em lama o monômero é carregado sob pressão, formando uma solução com o solvente e o restante dos reagentes (catalisador e comonômeros). Num processo típico, a conversão de polímero é de 85%, podendo alcançar 99,8%. Ao final da reação, a lama polimérica contém cerca de 40% em peso de polímero, que se encontra suspenso no meio e deve ser totalmente precipitado, separado, lavado, seco e purificado (BRYDSON, 1999; KRICHELDORF *et al.*, 2005; KISSI, 2008).

Na operação em semibatelada a obtenção em linha de dados referentes à taxa de reação pode ser realizada com auxílio de medidas de vazão do monômero. O consumo contínuo do monômero no meio reacional é suficiente para permitir a entrada de reagente, o que pode ser facilmente verificado com medidores de fluxo convencionais (MATOS *et al.*, 2002).

O processo em lama foi o primeiro método comercialmente desenvolvido para obtenção de polipropileno. Em particular, os processos em massa e em fase gasosa foram desenvolvidos para evitar a necessidade de remoção e reciclo de solvente, porém perdendo a capacidade de troca térmica entre as partículas de polímero e o diluente. Catalisadores Ziegler-Natta tradicionais e óxidos metálicos do tipo Phillips são usados em polimerizações em lama de eteno. Para propeno, apenas os sistemas Ziegler-Natta são aplicados, uma vez que os catalisadores Phillips não são estereosseletivos (BRYDSON, 1999; ODIAN, 2004).

2.1.2.3 Polimerização em Fase Gasosa

Na polimerização em fase gasosa, o meio reacional é constituído por uma mistura bem agitada de catalisador, polímero em pó e monômero gasoso. A agitação do leito é realizada de forma mecânica ou por fluidização das partículas. O catalisador é continuamente adicionado ao leito catalítico, enquanto o polímero formado é retirado do sistema. Após sair do reator, o polímero é facilmente separado do monômero não reagido por um vaso de *flash*. A polimerização ocorre no centro ativo do catalisador por difusão do reagente gasoso através dos poros. A ausência de solvente representa grande economia em relação ao processo em lama e solução. A temperatura deve ser mantida abaixo da temperatura de amolecimento do polímero, para evitar a aglomeração do produto. O controle de temperatura é geralmente dificultado pelas elevadas taxas de reação e menores taxas de transferência de calor e massa. Contudo, em reatores industriais é comum a introdução no meio reacional de líquidos voláteis (solventes ou monômeros) com a finalidade de melhorar a troca térmica. (ODIAN, 2004; ASUA, 2007; KISSIN, 2008).

A utilização de processos em fase gasosa tem aumentado consideravelmente desde o uso inicial em 1968, para a polimerização de eteno. Também foi estendido para copolímeros de eteno e propeno. Geralmente são empregados catalisadores de cromo e titânio de alta atividade. Na última década, a polimerização de olefinas em fase gasosa

com catalisadores Ziegler-Natta teve um grande crescimento e foram desenvolvidas muitas tecnologias em leito fluidizado e leito agitado para propeno, representando 25% da produção mundial de polipropileno (KISSIN, 2008; BRAZEL & ROSEN, 2012).

2.1.2.4 Polimerização em Solução

As polimerizações em solução são usualmente conduzidas em reatores autoclave agitados, usando um hidrocarboneto alifático como solvente. As reações são conduzidas a pressão constante e acima de 100 bar e temperaturas em torno de 250 °C, condições suficientes para manter o polímero formado em solução. O tempo médio de residência no reator é curto, na ordem de 5 a 10 minutos. Como se trata de um processo que opera a em temperaturas maiores, o processo exige espécies de catalisadores Ziegler-Natta (à base de vanádio) e metalocênicos que resistam a essas condições. O controle térmico do reator é facilitado no processo em solução, pois o solvente aumenta a capacidade calorífica, sem contribuir para a evolução do calor de polimerização. Conseqüentemente, a taxa de geração de calor por unidade de volume do reator é menor. Além disso, o calor pode ser convenientemente removido por refluxo do solvente. No entanto, a viscosidade pode aumentar rapidamente com o crescimento da cadeia polimérica, dificultando a obtenção de resinas de massa molar elevada. O alto consumo de energia para reciclar o solvente e a dispendiosa separação do polímero da solução, muitas vezes impactando também as propriedades finais, fizeram este processo ser gradualmente substituído pelo processo em massa (KRICHELDORF *et al.*, 2005; ASUA, 2007; BRAZEL & ROSEN, 2012).

O processo em solução com catalisadores Phillips, com temperaturas mais elevadas, possui eficiência relativamente baixa e é limitado à produção de polietileno de baixa massa molar; entretanto, é bastante adaptável aos catalisadores metalocênicos que não utilizam suporte. A polimerização em solução também permite o uso comonômeros de maiores massas molares, tais como 1-hexeno e 1-octeno, para produzir LLDPE (ODIAN, 2004; ASUA, 2007).

2.1.2.5 Polimerização em Suspensão

Uma maneira de alcançar uma boa distribuição da temperatura no meio reacional e evitar o uso de solventes é usar a polimerização em suspensão. Neste processo é empregado, além do monômero, um iniciador organossolúvel e um espessante, para

manter a dispersão em água. Cada uma das gotículas de monômero atua como um reator em massa independente. Embora a viscosidade interna da gota aumente com a conversão do monômero, a viscosidade da suspensão permanece baixa, permitindo uma boa transferência de calor. A estabilidade da suspensão e o tamanho das gotas são controlados pela agitação e pelos agentes de suspensão, para evitar a coalescência das gotículas

viscosas de monômero / polímero antes que se complete a polimerização. A precipitação do polímero ocorre espontaneamente quando se interrompe a agitação, depositando-se o polímero sob a forma de pérolas ou contas. Por utilizar água como solvente, em geral a temperatura do meio reacional não excede 70 °C (MANO & MENDES, 2004; ASUA, 2007).

Estireno, ésteres acrílicos e metacrílicos, cloreto de vinila, acetato de vinila e tetrafluoretileno são polimerizados comercialmente pela técnica em suspensão, resultando em polímeros com tamanho de partícula na faixa de 1 a 10 µm (MANO & MENDES, 2004; ODIAN, 2004).

2.1.2.6 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão origina polímeros finamente dispersos (diâmetros de partícula variando geralmente de 80 a 500 nm) em um meio contínuo, frequentemente aquoso. A formulação básica inclui monômeros, agentes de emulsão, água e um iniciador hidrossolúvel. Além desses componentes, essenciais à polimerização em emulsão, é comum utilizar tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial e agentes de redução. Os radicais livres se formam na fase aquosa e migram para a fase polimérica, formada pela nucleação das micelas do emulsificante. A gota de monômero funciona como um reservatório de material; ao longo da reação, o monômero difunde para o interior das partículas de polímero. Os radicais livres gerados na fase aquosa entram nas micelas e partículas de polímero, onde ocorre de fato a polimerização. Após a nucleação, as partículas formadas permanecem inchadas com o monômero. A reação de propagação só é interrompida quando um segundo radical entra na partícula e provoca a terminação de cadeia (MANO & MENDES, 2004; ASUA, 2007).

Essa técnica foi empregada pela primeira vez durante a Segunda Guerra Mundial para a produção de borracha sintética de 1,3-butadieno e estireno. Atualmente, é o

processo comercial predominante usado na fabricação de elastômeros, como borracha de estireno-butadieno (SBR) e borracha acrilonitrila-butadieno (NBR), plastissóis, como PVC, e polímeros sob a forma emulsionada, para tintas e adesivos, como poli(acetato de vinila) (PVAc) e poli(acrilato de butila) (PBA). Além da polimerização em emulsão clássica, do tipo óleo / água, em que a fase monomérica orgânica se encontra dispersa na fase aquosa contendo o emulsificante, pode também ser utilizada a emulsão inversa (MANO & MENDES, 2004; ODIAN, 2004).

2.1.3 *Produção de Polipropileno*

Até meados de 1950, as únicas poliolefinas com importância comercial produzidas eram polietileno, poliisobutileno e copolímeros de isobutileno-isopreno (borracha butílica). As tentativas para produzir polímeros a partir de outras olefinas tinha, na melhor das hipóteses, resultado apenas em materiais de baixo peso molecular, aparentemente sem qualquer valor comercial. Somente a partir do advento da polimerização estereoespecífica e a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta é que a indústria de polipropileno teve início. Por meio de variações nos sistemas catalíticos, foi possível produzir diferentes tipos de polipropilenos, que encontraram aplicações tão diversas quanto suas propriedades (BRYDSON, 1999).

Os polipropilenos produzidos industrialmente em larga escala podem ser classificados em quatro categorias: polipropileno isotático, um dos mais importantes plásticos *commodities*³, que é um polímero semicristalino resistente; polipropileno de alto impacto, uma mistura de polipropileno isotático e copolímero amorfo de eteno / propeno; polipropileno sindiotático, polímero semicristalino usado como plástico de engenharia; polipropileno atático, material amorfo utilizado como ligante de plásticos e materiais inorgânicos, especialmente na indústria da construção civil (KISSIN, 2008).

O *iPP* é um termoplástico semicristalino rígido com densidade de 0,903 g/cm³, com ponto de fusão de aproximadamente 165 °C e transição vítrea em torno de -10 °C. Apresenta elevada resistência mecânica, com resistência à tração de 35 MPa e módulo de flexão de 1,2-1,7 GPa. Com tais propriedades, o polipropileno isotático é empregado também como plástico de engenharia. Dois tipos de catalisadores são utilizados para a

³*commodities* são mercadorias em estado bruto ou produtos básicos de importância comercial, cujo preço é controlado por bolsas internacionais (MICHAELIS, 2011).

síntese de polipropileno isotático: catalisadores de $\text{TiCl}_4 / \text{MgCl}_2$ e catalisadores de metalocênicos suportados. Polímeros sintetizados com catalisadores Ziegler-Natta representam 93-95% da produção mundial de polipropileno (MOORE, 1996; BENEDIKT, 1999; SCHEIRS & KAMINSKY, 2000).

A demanda por polipropileno isotático com maior resistência ao impacto em baixas temperaturas resultou no desenvolvimento e na produção comercial de polipropileno de alto impacto. Por meio do uso de catalisadores suportados de alta atividade (Ziegler-Natta ou metalocênicos), é possível formar partículas poliméricas porosas, em cujo interior podem ser incorporados outros monômeros, resultando na formação de ligas poliméricas *in-situ*. O copolímero dissipa a energia durante o impacto, aumentando a resistência destas resinas. Por isso, são usados na fabricação de filmes de sustentação, embalagens industriais, geomembranas e tubos médicos. A T_g de polipropilenos de alto impacto contendo de 10 a 15% de copolímero é bastante reduzida, de forma que estes materiais podem ser utilizados a temperaturas abaixo de zero (ASUA, 2007; KISSIN, 2008).

Os polipropilenos de alto impacto são produzidos em pelo menos dois reatores. No primeiro, *iPP* altamente cristalino é sintetizado. Em seguida, as partículas de resina com o catalisador ainda ativo são transferidas para o segundo reator, onde ocorre a reação de copolimerização de eteno / propeno que dá origem à fase amorfa intimamente dispersa na fase cristalina. A distribuição do tempo de residência no reator desempenha um papel importante na distribuição das fases de homopolímero e de copolímero. Se cada partícula de polímero (composta de catalisador Ziegler-Natta heterogêneo rodeado pelo polímero produzido no reator) é visualizada como um microrreator, quanto mais tempo a partícula permanece no reator, maior é seu crescimento devido à formação de polímero nos sítios catalíticos (ASUA, 2007).

O polipropileno sindiotático (*sPP*) é um termoplástico semicristalino rígido com densidade de $0,88 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de aproximadamente $130 \text{ }^\circ\text{C}$, resistência à tração de 15 MPa e módulo de flexão de $0,48\text{-}0,5 \text{ GPa}$, valores inferiores aos do *iPP*. No entanto, este polímero tem maciez excepcional e maior transparência e brilho, sendo produzido exclusivamente com catalisadores metalocênicos. O mecanismo de formação é atribuído à mudança de posição da cadeia de polipropileno após cada inserção, causando a alternância de quiralidade local e, conseqüentemente, alternância das duas

configurações possíveis de unidades de repetição adjacentes da cadeia (BENEDIKT, 1999; SCHEIRS & KAMINSKY, 2000; MÜLHAUPT, 2003; ASUA, 2007).

O polipropileno atático é um material amorfo com T_g de $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Este material está sempre presente em pequenas quantidades (1-5%) em resinas de polipropileno comerciais produzidas com catalisadores Ziegler-Natta. A presença de uma pequena quantidade de fração atática modifica bastante as propriedades do polipropileno. A depender do teor encontrado, pode melhorar o desempenho a baixa temperatura, a processabilidade e as propriedades ópticas, mas diminuir a rigidez e aumentar o nível de deterioração a longo prazo (BENEDIKT & GOODALL, 1998).

Mais de 50% do *i*PP é destinado à produção de artigos moldados por injeção, tais como peças automotivas, eletrodomésticos, brinquedos, embalagens rígidas e dispositivos médicos. Fibras fiadas por fusão representam a segunda utilização mais significativa de polipropileno isotático, 25-30%. Essas fibras são usadas na fabricação de tapetes e carpetes. Outras aplicações de polipropileno isotático incluem filme biaxialmente orientado e filme fundido (10-13%), folha extrudada de várias espessuras e tubos (3-4%). Apenas 2% de todo o volume de polipropileno produzido é relativo ao polímero sindiotático. Suas principais aplicações incluem folhas e filmes e misturas com outros polímeros, para produção de artigos médicos esterilizáveis, elastômeros e plastômeros (KISSIN, 2008).

As pesquisas empregadas para o desenvolvimento de novos catalisadores e a melhoria dos já existentes e o avanço nos processos de polimerização de olefinas oferecem oportunidades únicas para conceber polímeros com propriedades desejadas. Deve-se notar que os polipropilenos produzidos atualmente diferem muito dos materiais sintetizados inicialmente na década de 1960. O melhor desempenho dessas poliolefinas é resultante de melhorias bem-sucedidas nos sistemas catalíticos utilizados e nos processos aplicados (MÜLHAUPT, 2003).

Entre os polímeros termoplásticos, o polipropileno apresenta notável versatilidade; por este motivo, é assunto de vários livros (KARGER-KOCSIS, 1990; KARGER-KOCSIS, 1995; MOORE, 1996; DOGAN, 2012; KARIAN; 2003). Atualmente, com os sistemas catalíticos disponíveis, é possível sintetizar polipropilenos com arquitetura molecular bem controlada e afinada com a propriedade de interesse. As novas oportunidades para controlar a microestrutura das poliolefinas têm ajudado a

alcançar uma melhor compreensão das correlações entre estrutura e propriedades, com o objetivo de expandir as aplicações dos polipropilenos.

Enquanto muitos catalisadores convencionais de sítios múltiplos produzem uma mistura de polipropilenos de alta massa molar e de baixa massa molar contendo régio e estéreo-irregularidades, catalisadores metalocênicos produzem polipropileno isotático uniforme, com distribuição aleatória e pouco frequente de régio- e estéreo-irregularidades ao longo da cadeia. No entanto, os polipropilenos sintetizados com catalisadores de sítio único apresentam limitações quanto ao processamento, devido às distribuições de massas molares mais estreitas e aos baixos índices de polidispersão. Os polipropilenos isotáticos com largas distribuições de massas molares permanecem como os polímeros com predominante atrativo comercial (MÜLHAUPT, 2003, KISSIN, 2008).

2.2 Copolimerização de Olefinas

2.2.1 Aspectos Gerais

Uma variedade quase infinita de polímeros pode ser produzida com o conhecimento tecnológico atual. A depender da combinação particular entre processo, sistema catalítico e seleção dos monômeros, um determinado polímero encontra aplicação como fibra, plástico flexível, plástico rígido ou elastômero. Alguns polímeros podem ser usados em mais de uma categoria, a partir da manipulação adequada de suas propriedades, por meios químicos ou físicos capazes de modificar a cristalinidade, por exemplo (ODIAN, 2004).

Com a copolimerização é possível alterar a cristalinidade, flexibilidade, transparência, transições térmicas, dentre muitas outras propriedades das cadeias poliméricas. Dependendo da razão de reatividade do par monomérico, das condições de polimerização e do sistema catalítico utilizado, a distribuição do comonômero ao longo da cadeia pode variar conforme representadas pelas estruturas da Figura 2.12, influenciando sobremaneira o conjunto final de propriedades associadas ao material (MANO & MENDES, 2004).

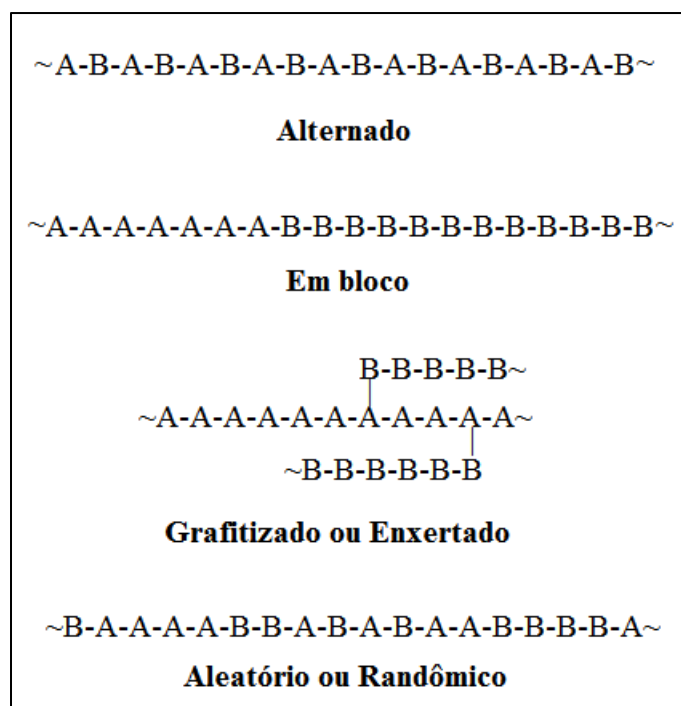


Figura 2.12: Alguns exemplos de distribuição do comonômero na cadeia polimérica.

Composição do Copolímero – Mayo-Lewis (1944)

A composição do material polimérico não corresponde necessariamente à composição da alimentação de comonômero, pois cada monômero apresenta uma reatividade distinta para a copolimerização. Assim, admitindo-se que a reatividade química da cadeia propagante depende apenas da identidade da unidade métrica presente na ponta da cadeia em crescimento (modelo último ou terminal ou de Mayo-Lewis) e independe da composição da cadeia que precede a última unidade, é possível prever a composição do polímero formado.

Considerando o modelo terminal válido, a reatividade da espécie propagante depende exclusivamente da unidade métrica presente no final da cadeia. Quando dois monômeros M_1 e M_2 são copolimerizados, existem quatro possíveis reações de propagação, de acordo com a Equação (2.1), em que k_{pij} é a constante cinética para propagação da cadeia terminada no mero i com o monômero j (BILLMEYER, 1984; ODIAN, 2004):



Se as reações de propagação são consideradas irreversíveis, a partir dos balanços de massa para as espécies envolvidas é possível chegar à Equação (2.2), conhecida como equação de Mayo-Lewis:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])}
 \tag{2.2}$$

Os parâmetros r_1 e r_2 são as razões de reatividade dos monômeros M_1 e M_2 , definidas como:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}
 \tag{2.3}$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}
 \tag{2.4}$$

A razão de reatividade é influenciada pelas condições do experimento ao qual é submetido o par de monômeros. Temperatura, a natureza e concentração do solvente, o tipo de processo, o sistema catalítico, o procedimento analítico usado para gerar os dados e o método de estimação dos parâmetros influenciam nos valores obtidos e restringem o uso das razões de reatividade apenas às condições experimentais nas quais foram determinadas. Entre os parâmetros estruturais que podem afetar r_1 e r_2 estão as diferenças na acessibilidade do monômero ao sítio ativo do catalisador e diferenças que resultam de fatores estéricos ou eletrônicos. Valores típicos da razão de reatividade para o par eteno / propeno estão listados na Tabela 2.1 (ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005; SILVA, 2006).

Tabela 2.1: Razões de reatividade para o sistema eteno / propeno.

Sistema Catalítico	T (°C)	r_1	r_2	Referência
TiCl ₃ /Al(C ₆ H ₁₃) ₃	70	15,7	0,11	EHRlich & MORTIMER, 1970
TiCl ₃ /AlEt ₃	70	9,0	0,10	EHRlich & MORTIMER, 1970
Cp ₂ ZrMe ₂	20	31	0,005	HERFERT & FINK, 1992
[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	50	6,61	0,06	HERFERT & FINK, 1992
[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	25	1,3	0,20	HERFERT & FINK, 1992
VOCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	26	12,1	0,018	COZEWITH & VER STRATE, 1971

2.2.2 Elastômeros de Propeno / Eteno

A reação de ramificação é de grande interesse e está relacionada à incorporação de ramos alquílicos de cadeia longa, contudo α -olefinas de maiores massas molares são macromônmeros menos reativos. As inovações dos catalisadores de sítio único exerceram um impacto importante sobre a produção de polietileno e ampliou o leque de polietilenos com densidade reduzida e novos elastômeros termoplásticos, também conhecidos como plastômeros. No passado, a maioria dos catalisadores falhou ao tentar incorporar α -olefinas de maiores massas molares ao polietileno e polipropileno. Como consequência, os comonômeros de α -olefinas eram predominantemente incorporados nas frações de baixa massa molar. Desta forma, foram desenvolvidos catalisadores para inserção aleatória de monômeros na cadeia, como no caso das borrachas EPR (borracha de eteno / propeno) e EPDM (terpolímero de eteno / propeno / dieno) (MÜLHAUPT, 2003).

São produzidos dois tipos básicos de copolímeros elastoméricos de eteno / propeno. O primeiro é um copolímero aleatório de eteno e propeno contendo de 40 a 60% em peso de eteno conhecido como EPR. Estes materiais encontram uma diversidade de aplicações práticas devido à grande possibilidade de combinações entre as propriedades de cada monômero. A depender da relação de composição eteno / propeno e de sua distribuição, são originados desde elastômeros até termoplásticos. A borracha EPR é comercialmente produzida com catalisadores Ziegler-Natta. Contudo, por causa da ausência de insaturações necessárias para o processo de vulcanização, seu uso é limitado. A introdução de quantidades controladas de ligações duplas através da

copolimerização com dienos não-conjugados constitui uma forma clássica para funcionalização posterior (ODIAN, 2004; KANDILL, 2005; KISSIN, 2008).

Os copolímeros de eteno / propeno são vulcanizados exclusivamente com peróxidos, pois não possuem insaturações disponíveis para serem modificadas por outros métodos (HOFMANN, 1989). Como alternativa à vulcanização com peróxido, foi desenvolvida uma borracha sintética à base de propeno, eteno e dieno que também poder ser vulcanizada com enxofre ou radiação, embora o custo destes processos seja maior. Assim, nas reações de copolimerização de eteno e propeno é usado um terceiro monômero diolefinico ou cíclico (1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5,8-diciclopentadieno, norborneno, entre outros) para produzir um elastômero conhecido como borracha EPDM. Na terpolimerização, a escolha do termonômero e sua quantidade alimentada são variáveis muito usadas para definir a sequência de distribuição das ramificações ao longo da cadeia. Geralmente a composição da borracha EPDM, contém de 55 a 60% em peso de eteno, 35 a 40% em peso de propeno e 5 a 10% em peso de dieno. São inúmeras as aplicações encontradas pela borracha EPDM principalmente em situações que exijam do material maior resistência a intempéries, como componentes de revestimento (HOFMANN, 1989; HASEGAWA *et al.*, 1998; KOLBERT & DIDIER, 1999).

Os primeiros catalisadores desenvolvidos na década de 1960 para produção de borracha EPR e EPDM ainda são amplamente utilizados. Estes sistemas catalíticos são compostos de VCl_4 ou $VOCl_3$ com cocatalisadores de $AlEt_2Cl$ ou $AlEt_3$, geralmente com elevadas taxas de desativação. Os catalisadores Ziegler-Natta homogêneos são usados na síntese de borrachas porque eles não produzem polímero com alta cristalinidade. A cristalinidade elevada exerce um impacto negativo sobre as propriedades do elastômero. Outro tipo de catalisador utilizado comercialmente é o complexo metalocênico. Ambos os tipos de catalisadores produzem copolímeros em que a composição da cadeia é aproximadamente a mesma, independentemente da massa molar do polímero (BRYDSON, 1999; ASUA, 2007).

Os elastômeros EPR e EPDM são solúveis em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Uma grande parte da produção é realizada em reatores contínuos do tipo tanque agitado (CSTR), utilizando processo em solução ou em massa (propeno líquido). A terceira tecnologia empregada é o processo em fase gasosa em leito fluidizado, semelhante à produção de HDPE, LLDPE e *i*PP. A síntese de frações amorfas

características dos elastômeros EPR em fase gasosa é dificultada por causa da aglomeração das partículas de polímero. Para contornar este problema, uma quantidade significativa de carga inorgânica em pó é adicionada ao reator (KISSIN, 2008).

Os polímeros EPR e EPDM têm boa estabilidade química para uma variedade de compostos inorgânicos corrosivos, ao calor, à luz e à oxidação, especialmente por ozônio. São produtos com bom custo-benefício, o que os tornam atrativos, uma vez que a elasticidade e a resistência são mantidas, mesmo quando misturados a grandes quantidades de cargas inorgânicas e óleo. São utilizados na indústria automotiva para a fabricação de artigos perfilados, mangueiras de radiador, juntas vedantes e reforço de pneus. Também encontram aplicações como materiais de cobertura para construção civil, cabos, fios de isolamento e em uma variedade de artigos moldados (ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005; KISSIN, 2008).

Copolímeros em bloco de eteno e propeno classificados como heterofásicos reúnem as propriedades de um homopolímero cristalino com um copolímero amorfo. Assim, utilizar as borrachas EPR e EPDM para a síntese de elastômeros termoplásticos olefínicos permite combinar as vantagens de processamento dos termoplásticos polietileno e polipropileno com as propriedades físicas dos elastômeros vulcanizados (KANDILL, 2005). No entanto, para melhorar a compatibilidade dessas misturas binárias, são enxertados monômeros vinílicos na matriz polimérica de PP, PE, EPR e EPDM. Exemplo disso é o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH), usado em blenda de PP/EPDM e copolímero de eteno e octeno usado em blenda de PP/HDPE e PP/EPDM (LIN *et al.*, 2009, ZHANG *et al.*, 2015).

2.2.3 Copolímeros de Eteno / Dieno

A produção de copolímeros oferece oportunidade para modificar as propriedades do polietileno numa direção desejada, por meio da introdução dos comonômeros apropriados. A polimerização de dienos pode ser conduzida de várias maneiras, a depender da sua estrutura química. Os dienos são classificados como *conjugados* ou *não conjugados*, de acordo com a localização das ligações duplas. Em dienos conjugados, as duas ligações duplas são separadas por apenas uma ligação simples C – C, de modo que formem polímeros lineares. Os dienos não conjugados podem ser utilizados para promover reticulação ou ciclização interna, a partir da copolimerização com outros

monômeros, como eteno e propeno. Os dienos não conjugados podem ter ligações duplas com reatividade diferente, como no caso do 1,4-hexadieno e 5,7-di-metil-1,6-octadieno. Assim, apenas a insaturação reativa é polimerizada, não havendo formação de ciclos. A situação é diferente se ambas as ligações duplas têm reatividades semelhantes, como no caso do 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. Desta maneira, seus polímeros apresentam proporção elevada de unidades cíclicas (ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005; LIMA, 2010; BRAZEL & ROSEN, 2012; LIMA *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2014).

É importante encontrar combinações de monômeros com propriedades únicas, mas que não interfiram drasticamente na atividade catalítica a ponto de impedir a formação de polímero. A dificuldade em utilizar os dienos como comonômeros está no fato deles atuarem como venenos de catalisador Ziegler-Natta, uma vez que tendem a formar complexos estáveis (KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Alguns autores relataram a copolimerização de eteno com 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno em tolueno utilizando catalisadores metalocênicos (SERNETZ *et al.*, 1997; IMANISHI & NAGA, 2001). O comonômero 1,5-hexadieno foi incorporado sob a forma de ciclos. Por outro lado, o 1,7-octadieno foi incorporado tanto por ciclo-adição quanto por adição 1-2, deixando insaturações não reagidas em ramificações laterais. Estes grupos pendentes podem ser usados para modificar o polietileno posteriormente. No caso da copolimerização de eteno com 1,5-hexadieno, ou ocorreu reticulação ou anéis de 1,3-ciclopentano foram formados, independentemente da natureza do catalisador zirconoceno.

PIETIKÄINEN *et al.* (1999; 2000) estudaram o efeito da temperatura na copolimerização de eteno e dienos não-conjugados (1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 7-metil-1,6-octadieno) em heptano, utilizando o sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO . No caso da copolimerização com 1,5-hexadieno, ocorreu reticulação no polímero obtido na faixa de temperatura entre 20 e 65 °C. O grau de reticulação aumentou, à medida que a temperatura de polimerização foi reduzida. A reticulação também foi observada na copolimerização com 1,7-octadieno na mesma faixa de temperatura; no entanto, o grau de reticulação não dependeu da temperatura de reação nem do teor de comonômero alimentado. Em ambos os casos, a reticulação não ocorreu quando as copolimerizações foram conduzidas a 90 °C. Quando 7-metil-1,6-octadieno (MOD) foi usado, o grau de reticulação foi menor, independentemente da temperatura de polimerização.

NAGA e IMANISHI (2002) investigaram a copolimerização de eteno com 1,7-octadieno e 1,9-decadieno em tolueno utilizando sete diferentes catalisadores à base de zirconoceno, a fim de relacionar a estrutura do catalisador com a estrutura do copolímero. A separação das frações solúveis e insolúveis do polímero foi feita em 1,2-diclorobenzeno. A fração insolúvel era constituída por polímero reticulado, originado por reações intermoleculares entre as ligações duplas. Nas copolimerizações que utilizaram os catalisadores $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, um aumento da fração solúvel foi observado com o aumento do teor de 1,7-octadieno. Os copolímeros obtidos com Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ e $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ mostraram uma tendência oposta, de redução do teor de solúveis com o aumento do teor de 1,7-octadieno, devido à presença maior de reticulação. Com auxílio da técnica de RMN- ^{13}C , foi possível observar que estes catalisadores produziram poli(etileno-co-1,7-octadieno) com ramos de 1-hexenila e algumas unidades de 1,3-ciclo-heptano. O catalisador $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ produziu copolímeros com maior percentual de ciclo-heptano na cadeia.

UOZUMI *et al.* (2000) reportou a copolimerização de eteno e 1,9-decadieno em tolueno, usando o sistema $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$. Ciclização e reticulação não ocorreram, devido à inserção consecutiva das duplas ligações do dieno. A instauração pendente na cadeia pode ser hidrolisada quantitativamente com polissiloxanos, para produzir polímero graftizado.

JIN *et al.* (2002) investigaram a copolimerização de eteno com 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno e 1,7-octadieno em tolueno, utilizando um dicloreto de bis(2-metil-indenila)zircônio como catalisador. Em reações conduzidas a baixas temperaturas, observou-se um aumento na fração insolúvel em xileno do copolímero formado. No entanto, os copolímeros de eteno / 1,4-hexadieno eram completamente solúveis em xileno. A atividade catalítica, massa molar e propriedades térmicas foram avaliadas. Copolímeros de eteno / 1,5-hexadieno e eteno / 1,7-octadieno mostraram picos endotérmicos de fusão alargados. Os copolímeros de eteno / 1,4-hexadieno mostrou picos endotérmicos de fusão mais estreitos, devido à falta de estruturas cíclicas e reticuladas. A adição de 1,4-hexadieno e 1,7-octadieno reduziu a taxa de polimerização e a massa molar do copolímero em um grau mais elevado do que na presença de 1,5-hexadieno.

MARQUES *et al.* (2006) avaliaram o comportamento de três sistemas metalocênicos na polimerização de eteno com 1,7-octadieno em tolueno. Diferentes concentrações de comonômero foram empregadas e o tempo de reação variou de 1 até 4 h. Os resultados mostraram que o catalisador Cp_2ZrCl_2 foi mais eficiente do que $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ na síntese de copolímeros com elevado teor de dieno. Por outro lado, os catalisadores $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ produziram baixo teor de insaturação, possivelmente formando estruturas cíclicas e reticulação.

LI *et al.* (2008) estudaram a polimerização de 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e copolimerização com eteno em tolueno catalisada por $2\text{-CpMe}_4\text{-4,6-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}]\text{TiCl}_2$ na presença de $\text{Al}i\text{Bu}_3$ e $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{TIBA})$. O sistema catalítico apresentou atividade moderada sobre a homopolimerização de ENB e maior atividade na copolimerização com eteno. A análise RMN- ^1H indicou que o ENB foi incorporado à cadeia através da ligação dupla endocíclica, deixando a dupla ligação do etilideno disponível. O grupo etilideno contido no poli(etileno-*co*-ENB) foi quantitativamente convertido em grupos epóxi com ácido *m*-cloroperbenzóico, gerando poli(etileno-*co*-ENB) funcionalizado.

MESHKOVA *et al.* (2015) também investigaram a polimerização de ENB e copolimerização com eteno em tolueno, porém utilizando catalisadores à base de *ansa*-zirconocenos com diversos tipos de substituintes no ligante indenila: $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (1), *rac*- $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (2), *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (3), *rac*- $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (4) e *rac*- $\text{Me}_2\text{C}(\text{tBuInd})_2\text{ZrCl}_2$ (5), com MAO como cocatalisador. O catalisador 5, que tem a ponte Me_2C e o substituinte terc-butila, se mostrou mais ativo na homopolimerização de eteno. O catalisador 1, que tem a ponte Et, foi o ativo na copolimerização de eteno e ENB no que diz respeito ao rendimento dos copolímeros. A introdução do substituinte terc-butila no ligante de zirconoceno diminuiu significativamente a incorporação do comonômero cíclico na cadeia de polímero. Em termos de produto das constantes de copolimerização calculadas, a tendência de alternância do comonômero foi maior para o catalisador 1 ($r_1.r_2 = 0,042$) do que para o catalisador 3 ($r_1.r_2 = 0,061$). Os copolímeros amorfos sintetizados com o catalisador 1 apresentaram a maior temperatura de transição vítrea.

O dicitopentadieno (DCP) é outra opção de comonômero cíclico para copolimerização de α -olefinas. Na reação com eteno, catalisada por zirconocenos / MAO, o DCP foi polimerizado com eteno através do encadeamento dos anéis de norborneno, sem prover abertura dos ciclos. O resultado dessas reações foi a formação

de polímeros amorfos com propriedades ópticas e maior compatibilidade com outros materiais. Uma desvantagem do uso de dicitlopentadieno é que as resinas sofreram oxidação quando expostas por longo período às condições atmosféricas, tornando-se insolúveis nos solventes orgânicos usuais (SUZUKI *et al.*, 1999).

Em todos os estudos citados, as polimerizações foram essencialmente conduzidas em lama, utilizando heptano ou tolueno como meio reacional e utilizando catalisadores metallocênicos. Apenas MARQUES e COUTINHO (1993; 1995) e LIMA (2010) reportaram o uso de catalisadores Ziegler-Natta suportados na copolimerização de eteno com 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno.

MARQUES e COUTINHO (1993; 1995) sintetizaram um catalisador à base de $TiCl_4$ suportado em MgH_2 para copolimerização de eteno e dienos (1,5-hexadieno e 1,7-octadieno) em tolueno. O cocatalisador empregado foi $Al(C_2H_5)_3$. Nas copolimerizações com 1,5-hexadieno ocorreu ciclização de 50%. O aumento do tempo de polimerização praticamente não influenciou a composição do copolímero ou a estrutura das unidades repetitivas do dieno encadeado e não causou diminuição acentuada da atividade catalítica. Nas copolimerizações com 1,7-octadieno houve desativação gradativa do catalisador e a incorporação do dieno foi baixa (até cerca de 4% molar), mas aumentou linearmente com o aumento da concentração de dieno no meio reacional. As unidades repetitivas do dieno no copolímero não apresentaram nenhuma estrutura cíclica. Como no caso das copolimerizações de eteno com 1,5-hexadieno, a incorporação de 1,7-octadieno ocorreu via adição 1-2, produzindo insaturações na cadeia lateral do copolímero. O aumento do tempo de reação não provocou aumento no teor de dieno incorporado.

LIMA (2010) utilizou um sistema catalítico Ziegler-Natta à base de $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ de alta atividade em copolimerizações de eteno e propeno com 1-hexeno, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. Os estudos mostraram que a produção dos copolímeros à base α -olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em lama (isododecano) e em massa é viável; porém, a presença do comonômero causa redução das atividades do catalisador. A incorporação da diolefina promoveu redução apreciável das propriedades térmicas e mecânicas é perfeitamente viável porque as velocidades de reação foram compatíveis com as obtidas no ambiente industrial. Observou-se ainda a possibilidade de incorporar 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno de forma significativa à cadeia polimérica, resultando na diminuição da

temperatura de fusão do copolímero e no aumento da solubilidade em xileno, quando comparada ao homopolímero de polietileno e polipropileno. A redução da densidade foi maior no material com 1,5-hexadieno, enquanto que a redução de solubilidade e os efeitos térmicos foram mais evidentes nas amostras com 1-hexeno. Os polímeros sintetizados em massa apresentaram maiores massas molares médias do que aqueles produzidos em lama, mas a grande maioria dos copolímeros não pode ser analisada devido à insolubilidade das resinas provocada pela alta massa molar e por possíveis reticulações da cadeia. A incorporação dos dienos com o catalisador estudado levou à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e o aumento dos teores de dieno alimentado originou polímeros reticulados, resultando em materiais insolúveis nos solventes orgânicos usuais.

2.2.4 Copolímeros de Propeno / Dieno

Copolímeros aleatórios de propeno são extensamente utilizados no mercado de embalagens como filme. Na maioria das vezes os filmes poliméricos têm que ser impressos e metalizados, com a finalidade de conservar o alimento por mais tempo e de melhorar as características estéticas do produto final. Por apresentarem baixa tensão superficial, estes copolímeros têm que ser submetidos a tratamentos químicos, que consistem na criação de grupos oxidados sobre a superfície do filme, aumentando a tensão superficial e melhorando a compatibilidade entre a superfície polimérica e a camada de aditivo aplicado (geralmente, tintas e metais) (AUSTIN & ETHELTON, 1992).

Em relação aos comonômeros utilizados com o propeno nas copolimerizações, o eteno ocupa um lugar de destaque. O emprego do eteno como comonômero é uma prática consolidada, tanto no meio acadêmico como nas indústrias que utilizam catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, para sintetizar uma ampla categoria de materiais poliméricos abordados nas seções anteriores deste capítulo (CHU, 1998; ARNOLD *et al*, 2002; COATES & MASON, 2006; SILVA, 2006).

Apesar da enorme aplicabilidade das borrachas EPR e EPDM, os copolímeros de propeno e dieno possuem propriedades térmicas e reológicas diferenciadas, devido ao arranjo estrutural dos ciclos formados na cadeia e à presença de ligações duplas não reagidas. Durante o tratamento com radiação ultravioleta, o material à base de propeno e

α - ω -diolefinas não sofre as variações estruturais comuns aos copolímeros de propeno / eteno, podendo ser usados como insumo na fabricação de dispositivos médicos que devem ser esterilizados. Adicionalmente, a inclusão dos dienos não-conjugados na cadeia polimérica favorece a diminuição das temperaturas de fusão e de selagem do filme polimérico (AUSTIN & ETHERTON, 1992). Além disso, os altos teores de eteno e a presença de ciclos e insaturações na estrutura do material estão diretamente relacionados a valores de viscosidade mais baixos e temperaturas de transição vítrea inferiores, em comparação aos polímeros rígidos com massas molares médias semelhantes (MORTAZAVI *et al.*, 2011).

Vários dienos, como isopreno, 2-metil-1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, MOD e 1,9-decadieno, foram copolimerizados com propeno e eteno em hexano, usando sistemas catalíticos homogêneos ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) e heterogêneos (Solvay – TiCl_3). Para os copolímeros de propeno, o conteúdo de dieno incorporado foi superior nos materiais sintetizados com catalisadores TiCl_3 do tipo Solvay, enquanto que a atividade se mostrou bem inferior (LEE *et al.*, 1997).

Outros compostos que podem ser usados para melhorar a transparência e a resistência ao calor do polipropileno são os comonômeros cíclicos. Na copolimerização de eteno e 5-etilideno-2-norborneno (ENB), usando catalisador solúvel de zirconoceno e MAO, o encadeamento do monômero bicíclico ocorre por meio da dupla ligação endocíclica, disponibilizando as insaturações exocíclicas na cadeia final. Em contraste, na mesma reação catalisada por TiCl_3 e alquilalumínio, o ENB é incorporado pela cadeia lateral vinílica (MARATHE & SIVARAM, 1994). A utilização de sistemas *ansa*-zirconocênicos para copolimerizar propeno e ENB apresenta o mesmo tipo de encadeamento promovido pelos zirconocenos testados anteriormente. Mesmo com a sensibilidade do comonômero ao impedimento estérico e à flexibilidade do ligante, a incorporação do dieno promoveu redução drástica da temperatura de fusão da resina (SARAZIN, *et al.*, 2005).

HENSCHKE *et al.* (1997) investigaram a copolimerização de norborneno e propeno com um catalisador metalocênico isoespecífico, produzindo poliolefinas com elevada temperatura de transição vítrea. Uma desvantagem da utilização de cicloolefinas é a baixa produtividade, o que limita a produção de poliolefinas com grupos cíclicos por síntese direta. Uma maneira alternativa para sintetizar polímeros com estruturas cíclicas na cadeia foi relatada por WAYMOUTH *et al.* (1990), que realizou

ciclopolymerizações de dienos não-conjugados, em particular 1,5-hexadieno, com catalisadores metalocênicos. Foi possível realizar com sucesso a síntese de poli(metileno-1,3-ciclopentano) por ciclopolymerização enantiosseletiva de 1,5-hexadieno com zirconocenos opticamente ativos.

A copolymerizações de propeno e dienos não-conjugados com catalisadores metalocênicos estereoespecíficos é um método útil para sintetizar polipropileno com grupos cíclicos e para estudar o mecanismo de estereosseletividade na inserção e ciclização de dienos. NAGA *et al.* (1999a) reportaram copolymerizações de propeno / 1,5-hexadieno e propeno / 1,7-octadieno em tolueno com catalisadores *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (1) e Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ (2). As microestruturas dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno mostraram que a inserção 1-2 do comonômero ocorreu no sítio de controle enantiomórfico. Por outro lado, a estereosseletividade da ciclização foi independente da estereoespecificidade dos catalisadores. Na copolymerização de propeno / 1,7-octadieno, embora a estereosseletividade do 1,7-octadieno não possa ser determinada por RMN-¹³C, a seletividade da ciclização com o catalisador (1) foi maior. Este resultado foi oposto ao mostrado pela copolymerização com 1,5-hexadieno.

WALTER *et al.* (2001) pesquisaram a adição de pequenas quantidades de 1,7-octadieno, variando de 0,5 a 5,0% molar, na polimerização de propeno em tolueno catalisada com *rac*-Me₂Si(2-Me-4-fenil-Ind)₂ZrCl₂/MAO. A temperatura de fusão dos copolímeros variou de 120 a 160 °C em função do teor de dieno. A presença de ramificações longas foi verificada pelo perfil de viscosidade cisalhante, combinado com o comportamento pseudoplástico acentuado nos copolímeros com polidispersão inferior a 4. As medidas reológicas revelaram a ocorrência de reticulação. O comonômero prejudicou a atividade catalítica; entretanto, na presença de traços de eteno, a atividade aumentou significativamente, mesmo com elevado teor de 1,7-octadieno.

ARNOLD *et al.* (2002) sintetizaram polipropilenos modificados com 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno em tolueno, com catalisador metalocênico. A incorporação dos dienos resultou em polímeros com estruturas cíclicas e ramos lineares. Variando as condições de polimerização, a seletividade de ciclização tendeu a diminuir. Os copolímeros com maior quantidade de ligações duplas pendentes foram usados em reações química posteriores de epoxidação.

SHI *et al.* (2011) copolymerizaram propeno e 1,5-hexadieno na presença de dimetil-piridil-amido-háfnio, (Ph₃C)(B(C₆F₅)₄) e tri-isobutilalumínio. O complexo

catalítico exibiu notável atividade, obtendo-se copolímeros de elevadas massas molares e com distribuição unimodal. A estrutura dos copolímeros continha apenas ciclos, sem qualquer grupo vinílico e reticulação. O dieno se encontrou distribuído aleatoriamente na cadeia e a cristalinidade diminuiu com o aumento do teor de comonômero. Os copolímeros contêm quantidades variáveis de 1,5-hexadieno e as propriedades físicas variaram entre propriedades características de polímeros termoplásticos e polímeros elastoméricos.

LIMA *et al.* (2012) produziram copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno, contendo diferentes teores de comonômeros, utilizando técnicas de polimerização em lama e em massa com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos de alta atividade. A densidade dos polímeros, transições térmicas, massas molares médias e cristalinidade diminuíram a incorporação do comonômero, pois as cadeias laterais reduziram a organização da estrutura do copolímero. Os efeitos de densidade se mostraram mais apreciáveis nos polímeros com 1,5-hexadieno, enquanto que a redução das temperaturas de fusão e o aumento do teor de solúveis em xileno foram mais evidentes nas amostras com 1-hexeno. Os resultados de ressonância nuclear magnética evidenciaram que a incorporação do 1,5-hexadieno levou à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e aumentando o teor de dieno ocorreu reticulação das cadeias, resultando na produção de material insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

Recentemente MA *et al.* (2014) utilizaram pequenas quantidades de 1,5-hexadieno (abaixo de 0,1 mol/L) na polimerização de propeno em massa, usando um catalisador Ziegler-Natta à base de $TiCl_4/MgCl_2/9,9$ -bis(metóxi-metil)flúor. A estabilidade térmica dos copolímeros foi melhorada por conta da possível ciclização interna; porém, a mudança na estrutura da cadeia de polipropileno foi imperceptível pelos métodos analíticos de RMN- ^{13}C e RMN- 1H . Os resultados indicaram que, embora a atividade catalítica e a massa molar média do polímero apresentassem queda devido à presença de 1,5-hexadieno, as principais propriedades relacionadas ao processo de cristalização permaneceram praticamente inalteradas. Não houve formação de reticulação e a inserção do dieno exerceu pouca influência na estrutura da cadeia de polipropileno. As temperaturas de início da degradação dos copolímeros foram maiores em 20 °C do que a do homopolímero, indicando que pequenas quantidades da diolefina

foram efetivamente inseridas na cadeia e que a estrutura cíclica pode aumentar a rigidez e melhorar a estabilidade térmica do polímero.

SARAZIN *et al.* (2005) utilizaram catalisadores metallocênicos *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂ (1), *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (2) e *rac*-Me₂Si(2-Me-benz-Ind)₂ZrCl₂ (3) para copolimerizar eficientemente propeno e 5-vinil-2-norborneno (VNB) em tolueno. Os catalisadores (1) e (2) resultaram em altas produtividades, enquanto que o catalisador (3) permitiu moderada incorporação de dieno. Surpreendentemente, os catalisadores (1) e (2), que têm estruturas muito similares, mostraram diferentes reatividades para o VNB: o catalisador (1) apresentou maior afinidade para VNB do que para propeno. Os copolímeros foram quantitativamente convertidos em poliolefinas com funcionalidades polares. O encadeamento do monômero bicíclico ocorreu por intermédio da dupla ligação endocíclica, disponibilizando as insaturações exocíclicas na cadeia final. Mesmo com a sensibilidade do comonômero ao impedimento estérico e à flexibilidade do ligante, a incorporação do dieno promoveu redução drástica da temperatura de fusão da resina.

Polietileno e polipropileno isotático contendo unidades cíclicas hidroxiladas foram sintetizados por meio da copolimerização de eteno ou propeno com cicloolefinas (diciclopentadieno, VNB e ENB), usando catalisadores à base de zirconoceno e uma reação subsequente de hidroboração dos grupos insaturados residuais. Os copolímeros hidroxilados resultantes apresentaram maior temperatura de transição vítrea (T_g) do que os copolímeros originais e hidrogenados. A relação entre o teor de cicloolefina e ΔT_g , diferença entre as transições vítreas dos copolímeros hidroxilados e hidrogenados, foi determinada por uma reta independente da estrutura dos comonômeros. Em particular, foi observada melhoria no efeito de memória de forma no copolímero de etileno-VNB hidroxilado, indicando um aumento da resistência à deformação permanente (NAGA *et al.*, 2006). A massa molar média e a densidade de ramificação aumentaram linearmente com o tempo de polimerização. O índice de polidispersão apresentou o mesmo comportamento linear até um tempo limite, quando passou a crescer exponencialmente. Este evento mostra que a formação de gel é importante neste sistema e que pode ser evitada, limitando-se o tempo de residência no reator ou limitando-se a quantidade de dieno alimentada. Desta forma, para reatores industriais, parece ser mais apropriado utilizar pequenos volumes de diolefinas para

produzir polímeros ramificados e simultaneamente evitar a reticulação (NELE *et al.*, 2003).

Os copolímeros com estruturas cíclicas na cadeia são resinas de engenharia que podem ser usadas em novas aplicações funcionais, como em embalagens de medicamentos, adesivos, dispositivos foto-resistentes e encapsulantes de eletrônicos. Como qualquer polímero com estrutura de hidrocarbonetos, esses materiais apresentam baixa permeabilidade à água, estabilidade hidrolítica e resistência a solventes polares. Várias rotas já foram desenvolvidas para preparar polímeros contendo grupos cicloalifáticos; como a ciclopolymerização de dienos não-conjugados e a homo- e copolymerização catalítica de ciclo-olefinas (MÜLHAUPT, 2003).

Os copolímeros de propeno e diolefinas apresentam potencialmente elevado interesse comercial. Há muitos trabalhos na literatura que reportam o uso de dienos como comonômeros de propeno. Quando a intenção é manter uma das insaturações no polímero final, muitos autores recorrem aos catalisadores metalocênicos à base de zircônio, háfnio e titânio. Por apresentarem sítio único de polimerização, esta tecnologia é considerada como uma catálise específica para adição do tipo 1-2 do dieno na cadeia polimérica (ANORLD *et al.*, 2002, PAN *et al.*, 2011, SHI *et al.*, 2011). A desvantagem dos sistemas metalocênicos é a distribuição de massa molar estreita do polímero, que prejudica a processabilidade do material, como já reportado (WITTCOFF *et al.*, 2004, TYNYS, *et al.*, 2007b). Outro fator que favorece o uso dos catalisadores heterogêneos de titânio é a oportunidade de obter novos materiais sem a necessidade de realizar muitas modificações nas variáveis de processo, utilizando catalisadores Ziegler-Natta convencionais já empregados na produção de polipropileno isotático.

2.3 Modificação de Poliolefinas

As poliolefinas são amplamente utilizadas em muitos setores da indústria e nas atividades cotidianas, devido às excelentes propriedades químicas e físicas e à facilidade de processamento e de reciclagem. Por essas razões, as poliolefinas são os polímeros com o maior potencial comercial. No entanto, a natureza inerte do material obtido limita significativamente a mistura com outros materiais e dificultam algumas aplicações que requerem boa adesão, pintura e tingimento.

A modificação química de poliolefinas em processos de pós-polimerização pode permitir a produção de poliolefinas funcionais que seriam difíceis ou impossíveis de obter por polimerização direta. Infelizmente, devido à sua inércia química, as poliolefinas regulares são extremamente difíceis de serem quimicamente modificadas. Em muitos casos, este tipo de modificação resulta em reações secundárias de degradação e reticulação. A funcionalização das poliolefinas constitui, portanto, um grande desafio para os pesquisadores (YANJARAPPA & SIVARAM, 2002).

A presença de grupos polares na estrutura da macromolécula permite alterar as propriedades físicas e químicas como permeabilidade e adesão. Outra vantagem da inserção de grupos funcionais é a formação de sítios ativos para a produção de copolímero enxertado, que é muito útil como agente compatibilizante na produção de blends. Há duas maneiras de inserir substâncias polares na cadeia polimérica: utilizar monômeros funcionais que não interfiram na atividade catalítica (o que é um grande desafio porque a maioria dos grupos funcionais é constituída por ácidos de Lewis fortes, que ocupam permanentemente o sítio ativo do catalisador à base de metais de transição, reduzindo a formação de produto) ou fazer reações químicas pós-reator (para converter o copolímero em resina funcional) (MARATHE & SIVARAM, 1994; SIRAZIN *et al.*, 2005; NOMURA *et al.*, 2006).

Os monômeros funcionais que contêm borano podem ser utilizados nas reações de copolimerização sem provocar a desativação do catalisador. A reação de β -eliminação do hidreto de boro pode ser usada para aumentar a taxa de terminação da polimerização de propeno catalisada por zirconoceno e metilaluminoxano, produzindo polipropileno insaturado de baixa massa molar que posteriormente pode ser submetido a transformações químicas convencionais, tais como halogenação, hidroxilação e aminação. Os polímeros aminados são usados comercialmente para melhorar a dispersão de preenchimentos biocompatíveis (SHIONO *et al.*, 1993).

DEAK *et al.* (2001) e PURGETT & VOGL (1988) estudaram a polimerização direta de monômeros funcionais com grupos carboxila utilizando catalisadores Ziegler-Natta. As carboxilas primeiro foram convertidas a um grupo éster e posteriormente complexadas com o alquilalumínio. Os grupos éster podem ser ainda transformados para ácidos carboxílicos ou imidazolidas. O grande problema de utilizar catalisadores Ziegler-Natta diretamente com monômeros funcionais é o caráter polar desses grupos, que promovem interação com os centros ativos do catalisador, resultando em atividade

pobre (e, por conseguinte, distribuição de composição não-uniforme) (UOZUMI *et al.*, 2000).

A polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP, *atom transfer radical polymerization*) é considerada uma polimerização *quasi-viva* e por este motivo permite polimerizar uma variedade de monômeros vinílicos polares e apolares de maneira ordenada. O crescimento controlado da cadeia e o caráter vivo da reação fazem da ATRP uma ferramenta versátil, usada na produção de polímeros em bloco e enxertados. Na síntese de poli(propileno-*co*-1,4-divinilbenzeno) com catalisador de TiCl_4 suportado em MgCl_2 , o comonômero cíclico sofre monoencadeamento seletivo, resultando num material com grupos benzenovinílicos pendentes. Por meio da hidrocloreção, este copolímero foi transformado em haleto benzílico usado como precursor da ATRP com metacrilato de metila ou estireno. Desta forma, o polímero final pode ser construído e apresentar propriedades características de todos os monômeros envolvidos. A preservação das insaturações do 1,4-divinilbenzeno se deve à pequena capacidade dos catalisadores Ziegler-Natta de incorporar monômeros volumosos, reforçada pelo impedimento estérico da cadeia polimérica (CAO *et al.*, 2005).

A maioria dos processos de modificação comerciais baseiam-se em processos pós-polimerização. Há diversos documentos relatando os mecanismos envolvidos nestes processos de modificação. A modificação de polipropileno, polietileno e EPR tem sido extensivamente investigada usando graftização via radicais livres em fase fundida. O processo consiste na ativação do polímero por quebra das ligações na presença de iniciadores, originando pontos reativos na cadeia principal do polímero. Radiação ionizante, como raios-X e raios- γ , na presença de ar, ozônio e radiação UV com iniciadores (em geral, os peróxidos orgânicos) são comumente utilizados como agentes grafitizantes (HU *et al.*, 1997).

Geralmente, a reação de funcionalização da poliolefina envolve a ativação da cadeia polimérica por meio da quebra de algumas ligações estáveis do tipo C–H, conforme ilustrado na Figura 2.13, levando à formação de radicais livres. Os radicais poliméricos resultantes promovem, em seguida, reações de adição. Na presença de monômeros funcionais, essas reações podem ser acompanhadas de reações secundárias indesejáveis, tais como reticulação, degradação e homopolimerização (HINSKEN *et al.*, 1991; MOAD, 1999; BOAEN & HILLMYER, 2005; DOGAN, 2012).

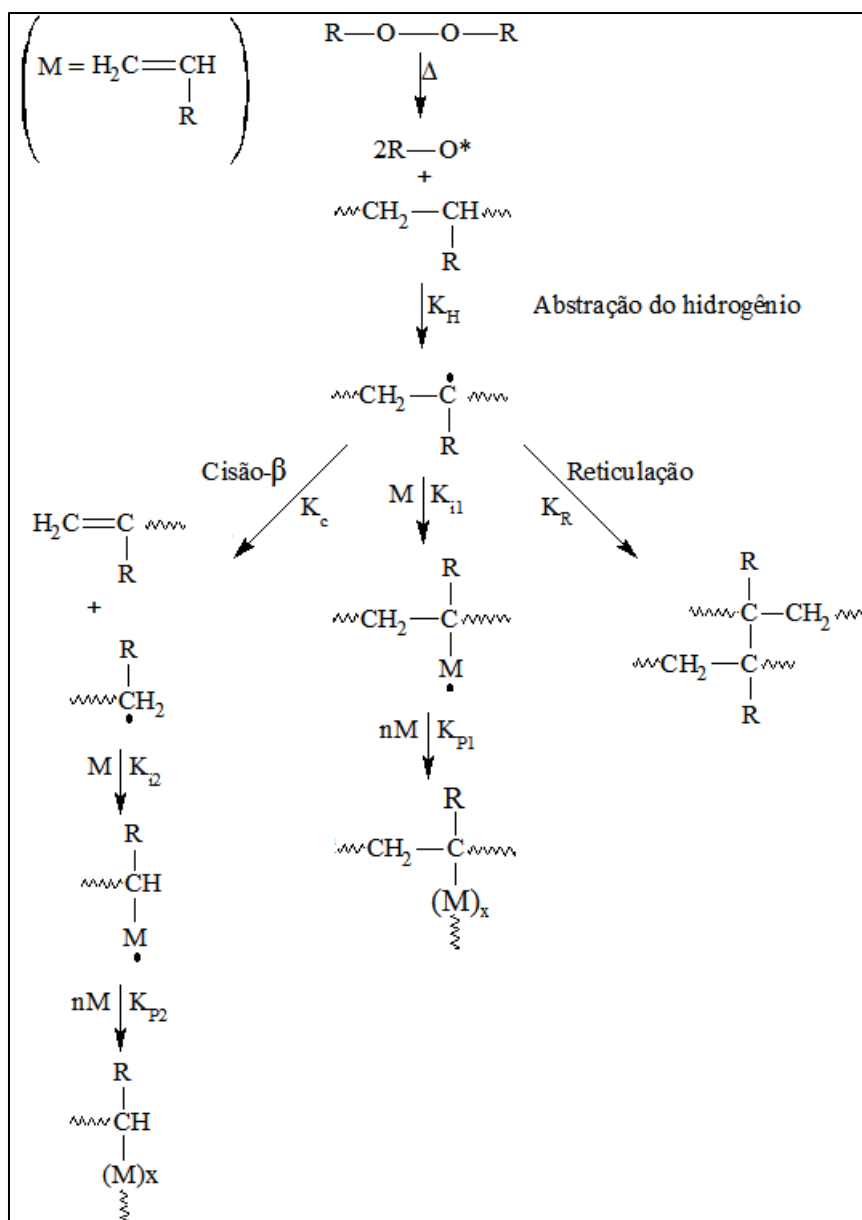


Figura 2.13: Reações de modificação de poliolefinas (adaptado de KANDILL, 2005).

A capacidade para criar radicais a partir da estrutura do polímero é essencial para um processo de modificação via radicais livres. Uma vez que a estabilidade dos radicais de carbono diminui na ordem do carbono terciário para o primário, a susceptibilidade de abstração do hidrogênio segue a mesma tendência. Consequentemente, entre as três poliolefinas mais investigadas, PE, PP e EPR, o PP é o mais fácil de ser atacado por radicais livres, enquanto o PE é o mais difícil. Além da questão da estabilidade química a rigidez da cadeia e a cristalinidade também dificultam as reações de modificação (MOAD, 1999).

Os processos de modificação via radicais livres requerem altas temperaturas. Além da reação de funcionalização com o monômero M, ocorrem potenciais reações de cisão- β e de reticulação. Para os radicais poliméricos posicionados em carbonos terciários, como no caso do PP, as reações de cisão- β geralmente ocorrem antes da reação de funcionalização. Na verdade, este conhecimento tem sido usado para produzir resinas com reologia controlada por intermédio de extrusão reativa. Contudo, as reações de cisão- β são indesejáveis, pois reduzem a massa molar média dos polímeros. Outra reação secundária indesejável é o acoplamento entre os radicais poliméricos, que resulta em um produto reticulado. Para o PP, a degradação é a reação mais significativa, enquanto que para o PE a reticulação é o problema mais encontrado. Os mesmos problemas se estendem a todas as modificações que envolvem radicais livres gerados por outras fontes. Para minimizar estas reações secundárias com solvente, os processos são usualmente conduzidos em massa de polímero fundido (AGLIETTO *et al.*, 1990; MOAD, 1999).

A halogenação é outro método importante para introduzir grupos funcionais na cadeia de poliolefinas. O processo comercial mais utilizado é realizado por borbulhamento de halogênio em suspensão aquosa de poliolefinas na presença de um iniciador, como a luz UV ou peróxido. Mais uma vez, como em outros processos via radicais livres, as reações de halogenação podem ser acompanhadas por reações secundárias indesejadas (BRYDSON, 1990; ODIAN, 2004).

Copolímeros de poliolefinas graftizadas são amplamente empregados como compatibilizantes de misturas com polímeros polares, como poliamidas. Copolímeros graftizados de metacrilato de glicidila (GMA) em polietileno, poli propileno e poli(etileno-*co*-propileno) foram preparados por polimerização via radicais livres em fase fundida. A capacidade de um grupo epóxi presente no metacrilato de glicidila para reagir com vários outros grupos funcionais, como carboxila, hidroxila, anidrido e amina, torna tais copolímeros muito úteis como compatibilizante. A graftização em fase fundida via radicais livres é geralmente acompanhada por diversas reações secundárias, tais como a reticulação e a degradação do polímero (TORRES *et al.*, 2001; XIE *et al.*, 2000; CARTIER & HU, 1998).

As reações de funcionalização do polímero previamente produzido requerem que haja a formação de precursores na etapa de síntese do material, para disponibilizar pontos de inserção da nova cadeia, como no caso de insaturações residuais e anéis

presentes nas ramificações de alguns copolímeros. Os copolímeros que apresentam cadeias laterais com ligações duplas podem ser originados a partir da copolimerização de α -olefinas e dienos não-conjugados, cuja dupla ligação não reagida se encontra livre para conversão a grupos polares através de um processo de modificação pós-reator. A funcionalização dos copolímeros de propeno e dieno possibilita a introdução de polaridade para melhorar a estabilidade térmica e química da resina, uma vez que os pontos mais suscetíveis à oxidação são extintos. Outra característica da poliolefina funcionalizada após a polimerização é que a temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser ajustada às necessidades de produto, usando um comonômero adequado (RUCKER *et al.*, 2008).

A utilização de perácidos, como o ácido perfórmico e o ácido m-cloroperbenzóico, pode promover a oxidação da fração insaturada do polímero, gerando um material epoxidado que contém óxido de etileno no lugar da ligação dupla. Para a abertura do anel gerado após a funcionalização, ainda pode ser feita uma hidrólise, para produzir um copolímero glicólico (MARATHE & SIVARAM, 1994).

Segundo a de funcionalização, um copolímero intermediário reativo deve ser eficazmente sintetizado para ser posteriormente convertido a polímero funcional. Por meio desta técnica, novos comonômeros reativos podem ser incorporados à poliolefina por intermédio dos ramos laterais ou no final da cadeia, produzindo novas resinas na forma de copolímeros graftizados ou blocos funcionais.

2.4 Considerações finais

Devido ao baixo custo de produção e processamento e por apresentar uma grande capacidade de substituição de diversos materiais como vidro, alvenaria e metais, as poliolefinas são consideradas como materiais muito versáteis, encontrando aplicações nas indústrias de embalagens e descartáveis, aparelhos eletrônicos, construção civil, automóveis e na agricultura (QIAO *et al.*, 2011).

O desenvolvimento das poliolefinas pode ser traduzido em torno do desenvolvimento dos catalisadores. Foi o progresso nas áreas de catálise e dos processos de síntese que proporcionou uma série de avanços tecnológicos na indústria de poliolefinas. Dos catalisadores Phillips e Ziegler-Natta convencionais de sítio múltiplo

até o surgimento da família dos metalocenos, desenvolvida mais recentemente a partir da década de 90, foi possível acumular maior compreensão sobre como a arquitetura molecular do sistema catalítico pode interferir na estrutura da cadeia polimérica, permitindo maior controle da taticidade do polímero e das distribuições de composição e ramificação, resultando também no aumento da pureza do material produzido (CHUM & SWOGER, 2008, QIAO *et al.*, 2011).

Mais de 60 anos se passaram desde a descoberta do primeiro catalisador estereoespecífico heterogêneo. O aperfeiçoamento da tecnologia Ziegler-Natta fez surgir gerações mais modernas de catalisadores suportados em cloreto de magnésio com alta atividade, alta estereoespecificidade e com morfologia controlada que dispensam posterior tratamento do polímero para eliminação dos resíduos catalíticos. Todo este progresso faz dos sistemas Ziegler-Natta os mais competitivos em relação a qualquer outra família de catalisadores. Além disso, o processo em massa, por não utilizar solventes, é a tecnologia mais empregada atualmente (GALLI & VICCELIO, 2004).

Grande parte dos copolímeros à base de propeno e dienos é produzida utilizando catalisadores metalocênicos. Os estudos destes materiais são direcionados principalmente à catálise da reação e estrutura do polímero obtido e não à determinação de mudanças nas propriedades do copolímero. Os dienos não-conjugados mais investigados com estes sistemas foram 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno (MOD), 1,7-octadieno e 1,9-decadieno. O dieno cíclico 5-etilideno-2-norborneno também foi investigado. Os sistemas metalocênicos são mais seletivos e específicos do que os catalisadores Ziegler-Natta convencionais no que diz respeito à atividade do catalisador e à manutenção das ligações duplas no polímero formado (MOGSTAD & WAYMOUTH, 1992; CHUNG *et al.*, 1994; BERGEMANN *et al.*, 1997; SERNETZ *et al.*, 1997; KIM *et al.*, 2001; NAGA & IMANISHI, 2002; MARQUES *et al.*, 2004; TAKEUSHI *et al.*, 2008).

Em particular, copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno apresentam resistência à radiação aumentada, devido à presença de duplas ligações que reticulam após exposição aos raios ultravioletas. Em contraste, o polipropileno sofre degradação (perda da massa molecular) quando exposto à radiação ultravioleta. Essa característica permite que estes copolímeros sejam usados para fabricar dispositivos médicos (AUSTIN, 1992).

Ciclos podem ser inseridos na cadeia principal de polipropileno por meio da copolimerização de propeno com dienos não-conjugados e ciclodienos. Os materiais

obtidos apresentam estabilidade à hidrólise e degradação química, baixa constante dielétrica, excelente transparência e alta temperatura de transição vítrea (T_g), encontrando aplicação como insumo de discos compactos, lentes, dispositivos médicos e materiais ópticos. As estruturas cíclicas também contribuem significativamente para melhora do processamento das resinas (HENSCHKE, *et al.*, 1997, SUZUKI, *et al.*, 1998, BOGGIONI *et al.*, 2003; KRICHELDORF *et al.*, 2005; CHUM & SWOGGER, 2008; SHI *et al.*, 2011).

É importante salientar que são raros os estudos relacionados à produção de copolímeros à base de propeno / dienos utilizando sistemas catalíticos Ziegler-Natta heterogêneos de alta atividade em processos em massa. Além disso, não há nenhum dado reportado sobre a extensão dos dados para ambientes de planta piloto. De forma geral, acredita-se que dienos exerçam forte ação inibitória sobre a polimerização das olefinas quando se aplica esta tecnologia (LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2014). A queda de atividade possivelmente justifica o baixo interesse pelos dienos como comonômeros. No entanto, grandes modificações nas propriedades finais dos polímeros podem ser alcançadas mesmo na presença de pequenas quantidades destes dienos, o que afeta menos a produtividade e abre oportunidades para a utilização da família das α - ω -diolefinas como agentes modificadores de polipropilenos (MA *et al.*, 2014). Portanto, existe motivação para o estudo das reações de copolimerização de olefinas com dienos para a produção de novas resinas.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Este capítulo faz a descrição da metodologia experimental comum a todas as etapas do trabalho desenvolvido e detalha as técnicas de caracterização empregadas para avaliação das modificações promovidas pelas diolefinas 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno nas propriedades das cadeias poliméricas.

Os procedimentos experimentais e reagentes utilizados especificamente para síntese dos copolímeros na unidade de bancada do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ e na planta piloto da Braskem S.A. em Triunfo – RS, usando reatores de bancada do *bunker*, além dos respectivos resultados de caracterização dos materiais produzidos e dos testes de modificação dos copolímeros pós-reator, estão descritos nos capítulos subsequentes.

3.1 Reagentes

- Xileno, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,8% de pureza – usado como recebido para extrair a fração não cristalina dos polímeros sintetizados;
- Ciclohexano, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99% de pureza – usado como recebido como solvente da picnometria;
- Acetona PA, fornecida pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,5% de pureza – usada como recebida na limpeza dos materiais e equipamentos e para recuperar a fração cristalina e quantificar a fração amorfa dos polímeros sintetizados;
- Metanol PA, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,5% de pureza – usado como recebido para quantificar a fração amorfa dos polímeros sintetizados;
- Etanol comercial, fornecido pela Coperalcool (Guarulhos, Brasil) com 92,8% de pureza – usado como recebido na filtração para lavagem e recuperação dos polímeros obtidos;

- 1,1,2,2-Tetracloroetano deuterado (TCE-d₂), fornecido pela Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (California, USA) com pureza mínima de 99.5% – usado como recebido na preparação de amostras do polímero para análise de RMN-¹³C;
- Peróxido de benzoíla, fornecido pela Química Fina (São Paulo, Brasil) com dosagem anidra de 65% – usado no teste de graftização para oxidação das insaturações e ciclos presentes nas amostras;
- Tolueno, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,8% de pureza – usado como recebido para extração da fração de poliestireno dos copolímeros sintetizados via radicais livres;
- 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol (BHT), fornecido pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) – usado como recebido como estabilizante do xileno nos testes de solubilidade em xileno e extração de géis.

3.2 Materiais e Equipamentos

- Picnômetro de vidro de 50 mL, fornecido pela Roni Alzi Vidros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado para caracterização de massa específica por picnometria do material sintetizado nas polimerizações;
- Balão de fundo redondo de uma via de 500 mL, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado nos testes de solubilidade em xileno;
- Balão de fundo redondo três vias de 2 L, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado nos testes de extração de gel;
- Balão de fundo redondo de três vias de 1 L, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado para armazenar reagentes livres de umidade;
- Barra magnética sem anel central 80 x 30 mm;
- Bécher de 1 L, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado nos testes de solubilidade em xileno;
- Condensador de bolas, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado nos testes de solubilidade em xileno;
- Extrator Soxhlet de 150 mL, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado para fracionamento do polímero em tolueno;

- Funil de líquidos, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado nos testes de solubilidade em xileno;
- Papel de filtro 75 mma filtragem rápida, fornecido pela Nalgon (São Paulo, Brasil) – utilizado na extração de gel, nos testes de solubilidade em xileno e para fracionamento do polímero em tolueno;
- Pérolas de vidro de 2mm, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizadas para extração de gel;
- Placa de agitação modelo C-MAG HS7 (IKA, Alemanha) – utilizada nos testes de extraíveis em xileno e para homogeneizar a solução de catalisador;
- Estufa de aquecimento modelo Q-317B (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para secagem de vidrarias;
- Estufa de aquecimento com recirculação de ar modelo Q-314 (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para secagem de amostras;
- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, São Paulo, Brasil) com precisão de 0,0001 g– usada para pesar amostras;
- Espectrômetro Varian Wide bore 400 – usado para análises de RMN do material sintetizado realizadas na Braskem S. A.;
- Espectrômetro Varian Mercury DX 300 – usado para análises de RMN do material sintetizado realizadas no IMA/UFRJ;
- Calorímetro Perkin Elmer DSC7 300 – usado para análises de FT-IR do material sintetizado;
- Cromatógrafo Waters modelo 150C – usado para análises de SEC do material sintetizado;
- Plastômetro Tinius Olsen modelo MP 993 – usado na medição do índice de fluidez do material sintetizado;
- Analisador termomecânico TA Instruments modelo DMA Q800 993 – usado nas análises de DMA do material sintetizado;
- Microscópio óptico binocular SMZ800 com ampliação de 50x (Nikon, Japão) acoplado à câmera digital (Nikon Coolpix 995) – usado para análises de micrografia do material sintetizado;
- Reômetro ARES G2 TA Instruments – usado na reologia do material sintetizado;
- Analisador térmico TGA-7 Perkin Elmer – usado para análise de TGA do material sintetizado.

3.3 Técnicas de Caracterização

São descritos a seguir os métodos analíticos utilizados para caracterização dos materiais poliméricos obtidos em laboratório e na planta piloto. A composição e diversas propriedades do polímero foram determinadas com o objetivo de verificar a incorporação dos dienos e comparar os efeitos por eles introduzidos.

3.3.1 Extração de Gel

Esta análise tem como finalidade separar as frações de polímero reticuladas das frações com estrutura isotática, amorfas e oligoméricas. Dessa forma, torna-se possível conhecer o teor de gel que o material possui e realizar outras análises em que os géis implicariam em resultados inadequados ou mesmo impossibilitariam a utilização prática do produto. A parte do polímero que compõe o gel é formada pela fase reticulada, que não é solúvel em xileno a 135 °C e, por isso, fica retida no papel de filtro.

Para a realização da análise, foram pesados aproximadamente 0,5 g da amostra no porta-amostra previamente preparado com papel de filtro. Após prender o porta-amostra com fio de cobre no bocal do balão que continha xileno estabilizado com 1 g/L de 2,6-ditercbutil-4-metilfenol (BHT), o material permaneceu em contato com 2 litros de xileno em ebulição por 8h. O porta-amostra foi retirado do balão com xileno em ebulição e foi mergulhado em xileno aquecido para lavagem. O polímero foi levado à estufa a 150 °C até peso constante. As amostras foram feitas em duplicata.

3.3.2 Solúveis em Xileno (SX)

A análise de solúveis em xileno é uma técnica de fracionamento que permite separar as frações cristalinas e amorfas do polímero. Por meio desta análise são avaliados os teores de solúveis, insolúveis, amorfo e oligômeros. É possível recuperar estas frações e caracterizá-las separadamente. Utilizando o mesmo princípio da técnica de extração de gel, a solubilidade do polímero em solvente, é possível separar de forma mais refinada a porção solúvel, onde se encontram o polímero amorfo e os oligômeros,

da porção insolúvel, que é composta pelo material isotático. A Figura 3.1 representa o esquema do procedimento experimental aplicado.

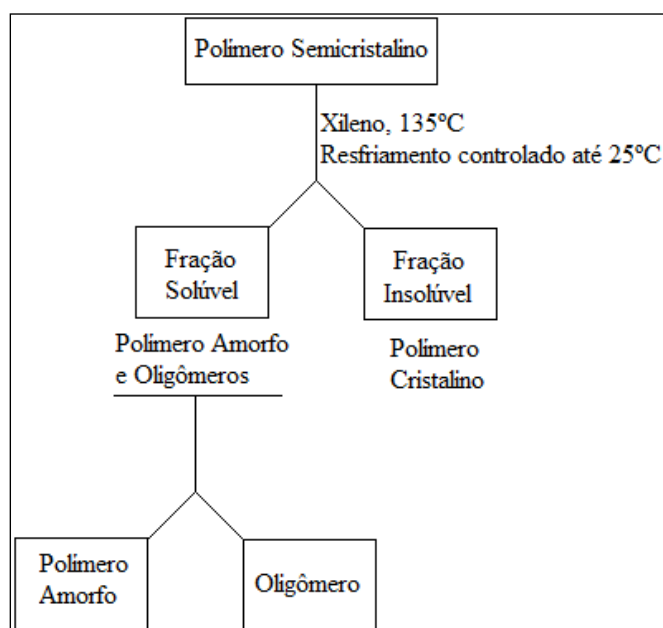


Figura 3.1: Diagrama esquemático da análise de solúveis em xileno.

Para a análise foram pesados 2,5 g da amostra. Em alguns casos, para recuperar as frações e obter massas maiores das diferentes frações, foram usados 4,0 g da amostra. O material foi solubilizado com 250 mL de xileno estabilizado com 1 g/L de 2,6-ditercetil-4-metilfenol a 135 °C sob agitação. Após 30 minutos, o sistema foi resfriado imediatamente até 100 °C, seguindo para um banho termostático a 25°C. Durante o resfriamento ocorre a precipitação do polímero cristalino, que é separado por filtração a vácuo, constituindo a fração insolúvel. O papel de filtro que continha o polímero cristalino isotático foi levado para estufa a 60 °C por 45 minutos. Do filtrado, foi recolhida uma alíquota de 50 mL para posterior remoção do solvente por evaporação sob aquecimento de 100 °C, sendo assim obtida a fração solúvel.

Para quantificar o polímero amorfo, foi retirada uma alíquota de 100 mL do filtrado e precipitada com 600 mL de uma solução 1:1 de acetona e metanol sob agitação na temperatura ambiente. O material precipitado foi filtrado a vácuo.

A recuperação da fração insolúvel foi realizada lavando o precipitado da primeira filtração com 250 mL de acetona em ebulição e sob agitação. Este procedimento foi repetido três vezes. O esquema da Figura 3.2 resume a análise completa.

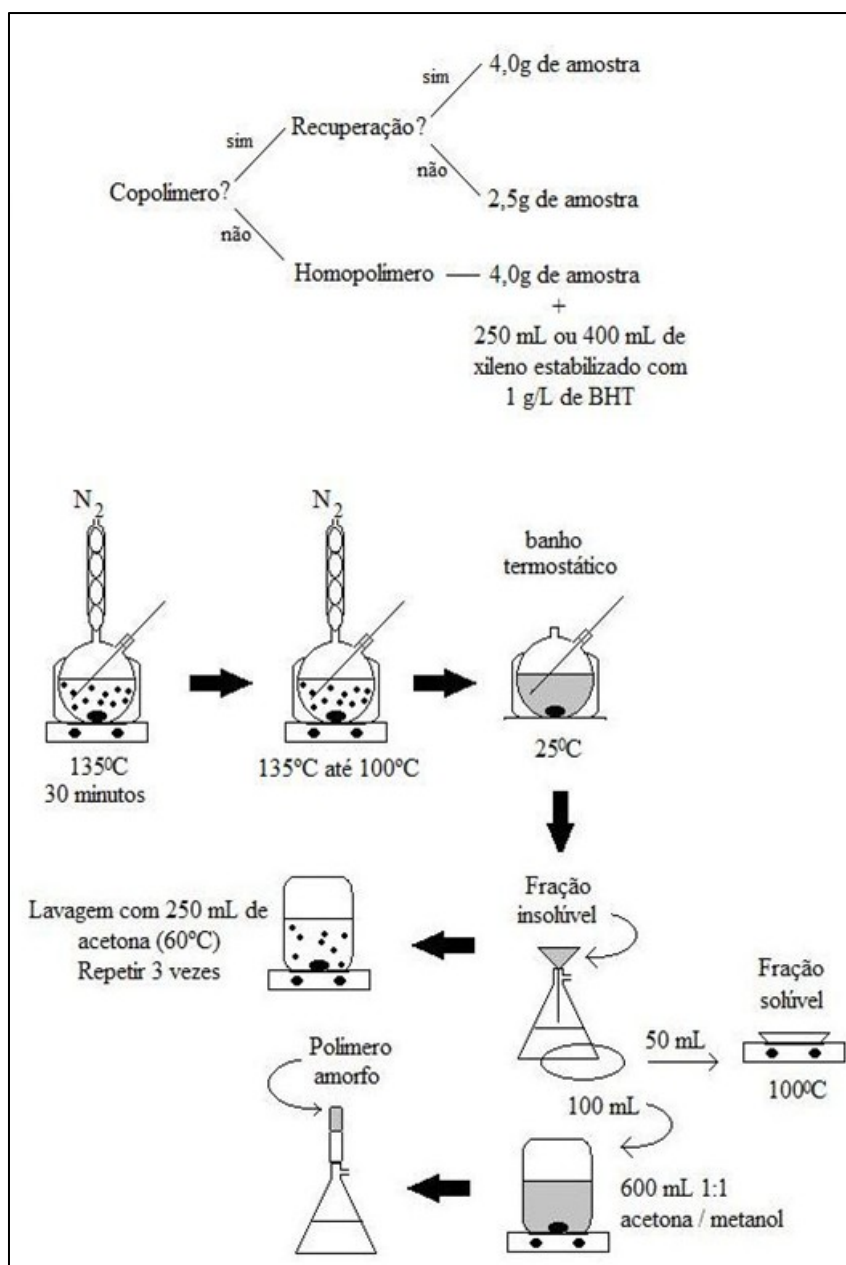


Figura 3.2: Procedimento usado para análise de solúveis em xileno.

O cálculo feito para se chegar aos valores percentuais que compõem o polímero está expresso nas Equações (3.1) a (3.4).

$$\% \text{ solúveis} = \frac{((\text{massa da cápsula} + \text{solúveis}) - \text{massa da cápsula seca}) * \text{volume inicial de xileno} * 100}{\text{massa da amostra} * \text{volume da alíquota de solúveis}} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ insolúveis} = 100 - \% \text{ solúveis} \quad (3.2)$$

$$\% \text{ amorfo} = \frac{((\text{massa do filtro+agitador})_{\text{com resíduo}} - (\text{massa do filtro+agitador})_{\text{limpo}}) * \text{volume inicial de xileno}}{\text{massa da amostra} * \text{volume da alíquota de amorfo}} \quad (3.3)$$

$$\% \text{ oligômeros} = \% \text{ solúveis} - \% \text{ amorfo} \quad (3.4)$$

3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-¹³C)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é o método espectroscópico mais importante para a química orgânica moderna usada para análise qualitativa e quantitativa de polímeros. Muitos núcleos podem ser estudados por RMN, mas carbono e hidrogênio são os mais comuns e disponíveis. O desvio químico é o parâmetro mais frequentemente usado para a determinação da estrutura pela técnica de RMN; no entanto, a análise de padrões de acoplamento e comportamento de relaxação podem fornecer detalhes adicionais. A abordagem multidimensional permite determinar estruturas químicas complexas, facilitando a correlação com vários parâmetros espectrais. A aplicabilidade da técnica se estende além da caracterização química, para a investigação de fenômenos cinéticos, dinâmicos e morfológicos (BRANDOLINI & HILLS, 2000).

Na análise de RMN, a amostra é submetida a um campo magnético e atinge um estado de excitação. Quando retorna ao estado inicial, a amostra emite energia na região de radiofrequência entre 4 e 900 MHz. A determinação dos valores das radiofrequências emitidas e da velocidade com que a amostra regressa ao estado inicial permite obter informações sobre a estrutura molecular. (BOVEY & MIRAU, 1996; TONELLI, 1989).

Para as análises realizadas na Braskem, o equipamento utilizado foi um Varian Wide bore 400 que operou na frequência de Hidrogênio de 400 MHz (9,39 Tesla), com amostrador do tipo ONENMR de 5 mm e pulsos de gradiente de campo e detecção direta de carbono 13. Foram usados ângulo de pulso de 74° (tempo do pulso 5,18 us), potência de 63 dB, tempo entre pulsos de 10 segundos, tempo de aquisição de 1,54 segundos, número de pontos na aquisição de 32 k e repetições de 5k. A janela espectral foi de 230 ppm. As análises foram realizadas a 120 °C em solução de TCE.

A amostra foi preparada com 50 mg de polímero e 0,8 mL de TCE-d2. O solvente foi previamente degaseificado (vácuo e nitrogênio líquido), assim como os

tubos de RMN, que foram passados em fluxo de nitrogênio. Isso serve principalmente para prevenir degradação do polímero por oxidação devido à alta temperatura de aquisição do espectro.

Para as análises realizadas no Instituto de Macromoléculas da UFRJ, foram solubilizados 100 mg do polímero em 1 mL de TCE e analisados em um equipamento Varian Mercury DX 300 (Varian Analytical Instruments, California, USA) com sonda de 10 mm, operando a 74.5 MHz com intervalo de tempo de 1 s e pulso de 90°. As análises foram realizadas a 120 °C, usando procedimentos similares aos descritos.

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Qualquer composto que apresente ligações covalentes absorve luz em várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta região apresenta comprimentos de onda mais longos do que aqueles associados com a luz visível, situados entre aproximadamente 400 a 800 nm, porém mais curtos do que aqueles associados com microondas, que vão além de 1 mm. Para fins químicos, a região de interesse é a porção vibracional do espectro infravermelho (PAVIA *et al.*, 2010).

A técnica permite utilizar para identificar a composição química e a presença de grupos funcionais existentes na amostra. A técnica se baseia na interação da luz de comprimento de onda da radiação infravermelha com a matéria. A fração da energia absorvida por uma molécula é convertida em energia de vibração molecular. O comprimento de onda onde ocorre a absorção é correlacionado à presença de grupos de átomos na molécula, tornando possível a identificação de um determinado composto (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Tais frequências, com comprimentos de onda localizados entre 4000 e 400 cm^{-1} , dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. As frequências de ressonância observadas, quando amostras são submetidas à incidência da luz infravermelha, constituem uma espécie de impressão digital dos grupos químicos que a compõem (SKOOG *et al.*, 2002).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos básico: vibração de deformação axial ou estiramento (*stretching*) e vibração de deformação angular (*bending*), podendo estas deformações serem simétricas ou assimétricas. As

deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos e as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre o plano que contém a ligação e um plano de referência. As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: simétrica no plano (*scissoring*), assimétrica no plano (*rocking*), simétrica fora do plano (*wagging*) e assimétrica fora do plano (*twisting*) (PAVIA *et al.*, 2010). A combinação de dados de RMN e FT-IR frequentemente são suficientes para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida (PAVIA *et al.*, 2010).

Para investigar as modificações causadas pela copolimerização, as análises foram realizadas no espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) com detector MCT/B Smart Orbit, resolução 4 e 128 varreduras (64 varreduras de fundo), em temperatura ambiente, com o polímero no estado sólido.

3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura mede a variação de entalpia em função do tempo (dH/dt), fornecendo informações sobre o fluxo de calor no compartimento da amostra como função da variação da temperatura ou do tempo (a T constante). Esta técnica permite observar uma variação na entalpia correspondente a uma mudança química ou física na amostra, sendo usada uma amostra inerte de referência ou padrão. Esta análise permite a determinação das transições térmicas e as mudanças caloríficas de materiais poliméricos. A diferença entre a energia fornecida à substância e ao material-referência é medida como função da temperatura, enquanto a substância e o material estão submetidos a uma programação de temperatura controlada, detectando eventos endotérmicos (fusão do material polimérico - T_m) ou exotérmicos (cristalização do material - T_c) (SKOOG *et al.*, 2002).

Para realização da análise, foram pesados aproximadamente 10 mg de amostra em uma cápsula. Em seguida, este conjunto era prensado para selagem da cápsula. Para determinação da T_m foi utilizado um calorímetro DSC7 (Perkin Elmer, California, USA) com aquecimento de -20 °C até 200 °C sob taxa 10 °C/min. A primeira rampa de aquecimento e resfriamento era descartada, para eliminar a história térmica do polímero. Os dados analisados foram referentes à segunda rampa de aquecimento e resfriamento, sendo aplicada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A cristalinidade foi calculada pela integração da área do pico da T_m (entalpia de fusão - ΔH_{DSC}), sendo este valor dividido por 190 J/g (entalpia teórica de um PP isotático 100% cristalino - ΔH_f^*) para obter o grau de cristalinidade (X_c), de acordo com a Equação (3.5) (KARGER-KOCSIS, 1995).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_{DSC}}{\Delta H_f^*} * 100 \quad (3.5)$$

3.3.5.1 Teste de Graftização

Em algumas situações, como na presença de poucas ligações vinílicas ou baixa incorporação do dieno, é possível verificar se a copolimerização realmente ocorreu por meio da análise do comportamento térmico das amostras reagidas com peróxido de benzoíla sob aquecimento. O peróxido, quando aquecido, é um agente oxidante extremamente ativo que reage com as prováveis insaturações da cadeia e pode realizar abertura dos anéis de carbono, formando frações reticuladas no material. Desta forma, é simulado o processo de oxidação das ligações duplas remanescentes que o copolímero pode sofrer durante as análises de infravermelho e ressonância magnética, o que interfere nos espectros gerados e, muitas vezes, pode mascarar os sinais menos intensos (MARQUES, 1993). Fazendo a graftização do material por meio das reações secundárias iniciadas pelo peróxido, não ocorre transição térmica e a curva resultante deste processo não apresenta pico endotérmico.

As amostras para o teste de graftização foram preparadas por meio da mistura física de peróxido de benzoíla com o polímero sintetizado em massa (polipropilenos) ou via radicais livres (poliestirenos) a 10% p/p. Estas amostras foram separadas em dois grupos. O primeiro grupo foi aquecido em estufa a 90 °C durante 24 horas, com a finalidade de iniciar a reação secundária antes da análise de DSC. O segundo grupo não sofreu aquecimento prévio, de forma que a reticulação se inicia apenas com o aquecimento promovido durante a análise de DSC.

3.3.6 *Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)*

A cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) ou por permeação em gel (GPC) é uma técnica dirigida à separação de compostos que se diferenciam pela massa

molecular. É muito utilizada para determinar a massa molar ponderal média (M_w), a massa molar média numérica (M_n), a distribuição de massas molares (MWD) e o índice de polidispersão (PDI) dos polímeros (ASUA, 2007).

A SEC de alta temperatura é uma técnica de cromatografia líquida que fraciona cadeias de polímero utilizando uma série de colunas, em geral empacotadas com poli(estireno-*co*-divinilbenzeno) reticulado com diferentes diâmetros de poros. Cadeias de polímero são separadas de acordo com os volumes hidrodinâmicos em solução: cadeias com volumes mais elevados penetram apenas em poros maiores e saem das colunas mais rapidamente do que as cadeias com volumes menores, que podem penetrar nos poros numa faixa mais ampla de diâmetros (ODIAN, 2004).

O equipamento usado para conduzir esta análise era constituído por uma fase móvel (solvente) capaz de solubilizar a amostra, uma bomba peristáltica, um sistema de injeção de amostra, uma fase estacionária (colunas cromatográficas), um detector e um sistema de aquisição de dados (PEIXOTO, 2007). As colunas cromatográficas foram formadas pelo empacotamento de partículas pequenas ($\sim 10\mu\text{m}$) de sílica ou de polímero, constituídas por partículas porosas, de estrutura rígida ou semirrígida, contendo uma rede de poros uniformes nas quais moléculas do soluto e do solvente se difundem (SKOOG *et al.*, 2002).

Para a construção da curva de calibração (massa molar x tempo de eluição), utilizaram-se padrões de polímeros monodispersos de massas molares conhecidas. O polímero utilizado como padrão das análises foi o poli(estireno), com massas molares conhecidas entre 5.10^3 e 1.10^7 Da.

A massa molar numérica média e o índice de polidispersão das resinas foram determinados em um cromatógrafo Waters modelo 150C. As amostras foram solubilizadas em 1,2,4-triclorobenzeno grau HPLC a $160\text{ }^\circ\text{C}$. Após 1 hora de solubilização foram filtradas e injetadas em três colunas Waters Styragel HT-6E com vazão de 1 mL/min , equipado com um detector refratométrico. Todas as análises foram conduzidas a $140\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.7 Índice de Fluidez

O índice de fluidez (IF) tem sido amplamente utilizado na indústria para caracterizar propriedades de fluxo dos polímeros devido à simplicidade e à agilidade da

técnica de determinação. Algumas propriedades poliméricas, como processabilidade e resistência de filmes ao rasgamento, e propriedades moleculares, como massa molar média e distribuição de ramificações, são frequentemente consideradas correlacionadas ao índice de fluidez. O IF é um parâmetro definido empiricamente e pode ser chamado de viscosidade do fundido, mas é inversamente proporcional à viscosidade real do material; ou seja, como um polímero com baixa viscosidade flui mais facilmente, o seu IF é maior do que para um polímero mais viscoso (ROCHA *et al.*, 1994).

O IF é determinado com o plastômetro, constituído por um capilar com dimensões definidas e aquecido eletricamente e um pistão que promove a extrusão do termoplástico a uma dada temperatura e taxa de cisalhamento, especificados pelas condições operacionais de medida. A quantidade de massa extrudada em 10 minutos é definido como o índice de fluidez da amostra ensaiada e o resultado é expresso em g/10 min. A comparação entre termoplásticos deve ser feita sempre dentro no mesmo grupo polimérico, pois a técnica usa somente um único ponto de viscosidade determinado a baixas taxas de cisalhamento, não sendo aplicado para diferenciação de grupos poliméricos distintos (SHIT, 1993; HALL, 1995).

Variações da vazão de escoamento com o tempo de extrusão são decorrentes de efeitos elásticos no início da medida e de efeitos viscosos ou de degradação em tempos maiores. Os efeitos elásticos são mais pronunciados quanto menor for o índice de fluidez do polímero. Materiais elásticos tendem a apresentar maior dependência da vazão com a aplicação da pressão (ROCHA *et al.*, 1994).

Sabe-se também que a técnica é sensível ao tamanho e estrutura das moléculas, que afetam o fluxo. Moléculas mais longas e mais ramificadas fluem com maior dificuldade, reduzindo o IF. Por vezes o tamanho de uma molécula é relacionado à sua massa molar; logo, polímeros constituídos por cadeias longas também apresentam maior viscosidade e menor índice de fluidez (ASUA, 2007).

A técnica utilizada para determinação do índice de fluidez consiste na quantificação de material que escoar por extrusão sob aquecimento de 230 °C durante 10 minutos com peso padrão de 2,16 kg, seguindo a norma ASTM 1238-00. O plastômetro utilizado foi do fabricante Tinius Olsen modelo MP 993. As medidas foram analisadas em relação ao incremento ou redução, de modo a verificar como a copolimerização influencia a massa molar média do polímero.

3.3.8 *Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)*

O estudo das propriedades viscoelásticas dos polímeros como função da temperatura foi feito com auxílio de análises termodinâmico-mecânicas. O teste consiste na flexão do corpo de prova submetido a uma oscilação, normalmente senoidal, de baixa amplitude. A deformação sofrida pela variação da frequência de oscilação ou a tensão resultante da mudança de temperatura foram medidas. Deste modo, foi possível avaliar a variação do módulo de armazenamento e de perda do polímero.

Os valores do módulo de elasticidade ou armazenamento (E'), módulo viscoso ou de perda (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) são úteis para a avaliação da flexibilidade de materiais, propriedades de impacto e distribuição de fases. Por exemplo, o módulo de elasticidade está relacionado diretamente com a rigidez do material, enquanto o fator de amortecimento está relacionado com a resistência ao impacto (SANTOS, 2006).

A análise de DMA foi realizada no equipamento DMA Q800 do fabricante TA Instruments. As pinças usadas foram do tipo Single-Cantilever, na temperatura de -150 °C a 600 °C, com frequência de 0,01 a 200 Hz e força de 0,0001 N a 18 N.

3.3.9 *Picnometria*

A técnica de picnometria é uma medida de densidade relativa que utiliza um solvente como referência. Quanto menos porosa for a amostra, mais fiel será o resultado. Em todas as análises foi utilizado um picnômetro de vidro de 25 mL. O solvente selecionado para análise foi ciclohexano, por ser menos denso que o material produzido, evitando que as partículas poliméricas flutuem. Para calibração do picnômetro, o solvente foi colocado em um bécher até que sua temperatura se mantivesse constante. O picnômetro foi preenchido cuidadosamente com o solvente, evitando-se a formação de bolhas. A temperatura do solvente era sempre anotada. Em seguida, o picnômetro era tampado, para que o excesso de solvente escorresse pelo capilar. A parte externa era seca com papel poroso e o conjunto picnômetro e solvente era pesado. Para medir a variação de massa, o solvente era descartado. O picnômetro era seco e pesado novamente. A amostra era colocada no interior do picnômetro e o conjunto era pesado. O picnômetro era preenchido com o solvente do bécher

lentamente, para evitar a formação de bolhas. Para finalizar, o conjunto picnômetro, amostra e solvente era pesado.

Todas as pesagens foram realizadas pelo menos três vezes. Admitindo-se que a densidade do solvente é conhecida como uma função da temperatura da análise, a densidade real do material pode ser calculada com a Equação (3.6) (PEIXOTO, 2007).

$$d_a = \frac{d_s(m_3 - m_2)}{m_1 - m_2 + m_3 - m_4}, \quad (3.6)$$

onde m_1 é a massa do picnômetro com solvente, m_2 é a massa do picnômetro seco, m_3 é a massa do picnômetro com amostra, m_4 é a massa do picnômetro com amostra e o solvente, d_a é a densidade da amostra e d_s é a densidade do solvente.

3.3.10 Micrografia e PSDA

A análise da microestrutura de uma resina permite correlacionar defeitos e propriedades. Conhecer a morfologia das partículas poliméricas é importante para compreender o comportamento do material e para descrever aplicações práticas e tecnológicas (KELLER, 1992).

Podem ser destacadas três técnicas que fornecem estas imagens, mas com diferentes resoluções: microscopia óptica, eletrônica de varredura e de força atômica. O microscópio óptico (MO) revela uma imagem resultante da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e por um sistema de lentes. O aumento máximo conseguido fica em torno de 2000 vezes.

A determinação das distribuições de tamanhos de partícula das amostras foi realizada com auxílio do programa computacional PSDA 1.0 (SOARES & PINTO, 2006), desenvolvido no LMSCP/PEQ/COPPE, utilizando micrografias obtidas no microscópio binocular Nikon SMZ800 equipado com uma câmera digital Nikon Coolpix 995 acoplada. Para uma análise satisfatória, foram selecionadas pelo menos 300 partículas das imagens obtidas por microscopia óptica. Estudos anteriores indicaram que esse número de partículas é suficiente para proporcionar boa precisão da avaliação da distribuição de tamanhos de partícula (PEIXOTO, 2007).

3.3.11 Reometria

As propriedades viscoelásticas dos polímeros foram estudadas como função da frequência de tensão imposta a um corpo de prova a uma temperatura fixa. As variações nos módulos de armazenamento e perda e na viscosidade complexa foram avaliadas por meio da varredura da frequência de oscilação.

As análises de reologia foram realizadas no equipamento ARES G2 do fabricante TA Instruments, na temperatura de 180 °C, com 5% de deformação, varredura de frequência de 0.01 a 100 Hz. Foram utilizados corpos de prova prensados na forma de discos de 25 mm de diâmetro, com 1,2 mm de espessura. Para prensagem, utilizou-se uma prensa hidráulica sem controle de resfriamento, a 175 °C, por 5 min.

3.3.12 Fracionamento em Tolueno (ST)

O teste de fracionamento em tolueno tem como finalidade separar as frações do polímero referentes ao poliestireno e ao polipropileno produzido via radicais livres. Desta forma, o material fracionado pode ser analisado com outras técnicas, como DSC, TGA e FT-IR, para verificar uma possível graftização do estireno no polipropileno, possivelmente obtida após a copolimerização com hidroperóxido de terc-butila (HTB). A fração insolúvel em tolueno constitui o polipropileno e seus copolímeros sintetizados em massa via catálise Ziegler-Natta, alimentados como comonômero da reação iniciada pelo HTB com estireno. Se nesta porção do material pode ser detectado algum sinal de estireno, a hipótese de que ocorre graftização na cadeia principal estará confirmada. A fração solúvel em tolueno corresponde ao poliestireno.

Para o teste, foram pesados aproximadamente 1,5 g do polímero em cada um dos dois porta-amostras preparados com papel de filtro. Cada análise foi conduzida em duplicata. A unidade usada para conduzir o fracionamento contínuo consistia em um balão de vidro com fundo redondo de 1 L, um extrator Soxhlet, um condensador de bolas e uma manta de aquecimento. Os porta-amostras foram colocados no extrator e mantidos sob refluxo de tolueno durante 240 minutos. Após o resfriamento do sistema, os porta-amostras foram secos em estufa de circulação a temperatura de 60 °C até peso constante. A massa de polímero restante foi pesada para posterior comparação. A fração solúvel em tolueno foi recuperada por precipitação com etanol e filtragem a vácuo.

3.3.13 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica ou a estabilidade dos materiais poliméricos obtidos, como função da temperatura. Para isso, foi medida a variação de massa de uma amostra em função do aumento continuado da temperatura do meio. A perda de massa está relacionada à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica (LUCAS *et al.*, 2001).

Para conduzir as análises de TGA, foi utilizado um equipamento Perkin Elmer, modelo TGA-7. As amostras foram submetidas a valores crescentes de temperatura, na faixa de 50 °C até 900 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio.

CAPÍTULO 4

Síntese de Copolímeros de Propeno/Dieno em Massa com Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos em Escala de Bancada

4.1 Introdução

A possibilidade de aplicação em virtualmente todos os setores da indústria e a capacidade de substituição de produtos mais pesados e com maior custo de transporte, processamento e ambiental faz das poliolefinas os polímeros de uso comercial mais vantajoso da atualidade (KRICHELDORF *et al.*, 2005). No entanto, a excelente estabilidade química e natureza inerte do polipropileno, que dão a esta poliolefina a segunda posição no mercado mundial de resinas plásticas, podem limitar o seu uso muitas vezes. O polipropileno isotático apresenta baixa miscibilidade com outras resinas, baixa adesão e dificuldade de recobrimento. Por causa destas características e da alta cristalinidade foi introduzida a copolimerização como uma maneira de reduzir a dureza e rigidez do homopolímero, com conseqüente melhoria do processamento e aumento do valor agregado (BRANDRUP *et al.*, 1999; SILVA, 2006).

Os plásticos industriais são frequentemente baseados em copolímeros, contendo apenas pequenas quantidades de comonômero, cuja função é modificar no grau desejado algumas das propriedades do homopolímero. Além da modificação na estrutura da cadeia polimérica promover redução da fase cristalina e o conseqüente aumento da transparência, também induz menores temperaturas de fusão, resultando em economia de energia no processamento. Em particular, nos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno (PPHD) e propeno / 1,7-octadieno (PPOD), a redução da temperatura de fusão é conseqüência da presença de ciclos na cadeia principal, formados pela porção diolefínica nas cadeias de polipropileno (MANO & MENDES, 2004; LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2014).

Recentemente um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade pré-polimerizado foi aplicado ao processo em lama, sendo verificada a viabilidade de

produzir famílias de plásticos baseadas em eteno e propeno como constituintes principais e 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno como comonômero. Para o sistema catalítico estudado, $TiCl_3+MgCl_2+AlEt_3$ pré-polimerizado, foi possível sintetizar copolímeros de eteno / dieno e propeno / dieno com incorporação significativa do comonômero apesar da ligeira queda da atividade catalítica. Propriedades como densidade e temperaturas de transição térmica foram reduzidas com a incorporação do dieno. No entanto, para concentrações de alimentação do comonômero maiores que 0,84 mol/L, verificou-se a formação de reticulação da cadeia polimérica, dificultando a avaliação das propriedades por causa da insolubilidade nos solventes usualmente empregados nas análises de caracterização (LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2012).

Apesar do processo em lama ainda ter destaque comercial na produção de poliolefinas, a dificuldade de recuperação total do solvente retido na massa polimérica e os riscos envolvidos com o manuseio de solventes estimulam a substituição pelo processo em massa e em fase gasosa, que utilizam o próprio monômero como meio de reação ao invés de um hidrocarboneto inerte, o que também permite elevar a taxa de reação. Ambos os processos se baseiam no fato do polímero formado ser insolúvel no meio reacional, minimizando os custos da etapa de recuperação do material final. Além disso, na reação em fase líquida há melhor dissipação de calor e maior possibilidade de empregar comonômeros que também se encontram em fase líquida nas condições atmosféricas (SILVEIRA *et al.*, 2000; MANO & MENDES, 2004).

Comparado as homopolimerizações de propeno e eteno e as copolimerizações com α -olefinas, existem poucos estudos na literatura sobre a síntese de copolímeros à base de propeno e 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno, principalmente utilizando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. Dentre os trabalhos publicados, quase a totalidade investigou polimerizações conduzidas em suspensões de heptano, hexano ou tolueno com catalisadores metalocênicos. Além disso, apenas três estudos reportaram copolimerizações em massa com dienos, porém com diferentes catalisadores Ziegler-Natta (LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2014). Estes estudos mostram que, dependendo das características do sistema catalítico Ziegler-Natta (por exemplo, tipo do doador de elétrons interno, razão Al/Ti), copolímeros aleatórios podem ser obtidos.

Para o presente estudo, inicialmente as reações de síntese dos copolímeros de polipropileno com 1,5-hexadieno (PPHD), 1,7-octadieno (PPOD) e 5-etilideno-2-

norborneno (PPENB) foram conduzidas em massa, em escala de bancada e com dois tipos de catalisadores Ziegler-Natta comerciais, com a finalidade de definir o comonômero e o catalisador que seriam posteriormente utilizados na planta piloto.

Os catalisadores apresentados nesta etapa do trabalho são comumente usados na operação industrial para a síntese de homopolímeros de propeno e copolímeros aleatórios com eteno em massa. O catalisador do tipo A (CatA) é um catalisador Ziegler-Natta não pré-polimerizado à base $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$ contendo 2,13% em massa de titânio, de 4º geração com doador interno de elétrons pertencente à família dos ftalatos. O catalisador do tipo B (CatB) também é um catalisador Ziegler-Natta não pré-polimerizado à base $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$ contendo 3,1% em massa de titânio, de 5º geração com doador interno de elétrons pertencente à família dos diéteres. Por questões de confidencialidade comercial, códigos comerciais de identificação e caracterizações, como micrografias e distribuição de tamanho de partículas destes catalisadores não puderam ser disponibilizadas.

4.2 Reagentes e Procedimentos experimentais

O sistema empregado para conduzir as reações de polimerização em massa em escala de bancada para síntese de amostras de PPHD, PPOD e PPENB é descrito a seguir.

4.2.1 Reagentes

Os reagentes foram utilizados mediante tratamento prévio descrito adiante. Os materiais necessários à purificação também são listados a seguir.

- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,5% de pureza – usada como recebida para limpeza dos materiais e equipamentos;
- Etanol comercial, fornecido pela Coperalcool (Guarulhos, Brasil) com 92,8% de pureza – usado como recebido para lavagem dos polímeros obtidos;
- Óleo mineral Drakeol 350, fornecido pela Agecom (São Paulo, Brasil) – usado após purificação como base da suspensão catalítica;

- Isododecano grau polimerização, doado pela Suzano Petroquímica (Bahia, Brasil) – usado após purificação como diluente da suspensão catalítica;
- Trietilalumínio (TEA) 15% p/p em hexano, fornecido pela Albemarle (Texas, USA) – foi utilizado como recebido como cocatalisador;
- Ciclohexil-metil-dimetóxi-silano (Doador C), fornecido pela Degussa Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil) com 99,5% de pureza – utilizado como recebido como doador de elétrons externo;
- 1,5-Hexadieno, fornecido pela Acros Organics (Geel, Bélgica) com 98,5% de pureza – usado após purificação como comonômero;
- 1,7-Octadieno, fornecido pela Merck S.A. (Rio de Janeiro, Brasil) com 98% de pureza – usado após purificação como comonômero;
- 5-Etilideno-2-norborneno, fornecido pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) com 99% de pureza – usado após purificação como comonômero;
- CatA (2,13% em massa de Ti), doado pela Braskem S.A. (Triunfo, Brasil) – usado como recebido para o preparo da suspensão catalítica;
- CatB (3,1% em massa de Ti), doado pela Braskem S.A. (Triunfo, Brasil) – usado como recebido para o preparo da suspensão catalítica;
- Propeno comercial pressurizado, doado pela Braskem (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,5% de pureza – usado como recebido como monômero;
- Nitrogênio comercial, fornecido pela Linde Gás Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,9% de pureza – usado após purificação para manter a atmosfera da câmara seca inerte durante o procedimento de manipulação do catalisador e do doador de elétrons;
- Nitrogênio A.P., fornecido pela Linde Gas Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,999% de pureza – usado após purificação para manter a atmosfera do reator inerte durante o preparo da polimerização;
- Nitrogênio líquido, fornecido pela Air Liquide (Rio de Janeiro, Brasil) – usado como recebido na filtração a vácuo.

4.2.2 *Materiais*

- Peneira molecular 3A, fornecida pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) – usada para retirar umidade dos comonômeros e do óleo mineral;
- Schlenk de 50 mL, fornecido pela Silab (Rio de Janeiro, Brasil) – usado para manipulação do catalisador e do doador de elétrons externo;
- Seringa hipodérmica de vidro (intercambiável, reutilizável e não estéril) de 1 mL Luer Lock, fornecida pela Arti Glass – usada para manipulação do catalisador;
- Seringa hipodérmica de vidro (intercambiável, reutilizável e não estéril) de 20 mL Luer Lock, fornecida pela Arti Glass – usada para manipulação dos comonômeros;
- Papel de filtro 75 mm filtragem rápida, fornecido pela Nalgon (São Paulo, Brasil) – usado para filtração do polímero.

4.2.3 *Tratamentos de Purificação*

Todos os gases foram armazenados em cilindros individuais e cada gás passou individualmente por duas colunas de purificação em série, sendo uma composta por zeólitas (para retirar a umidade) e a outra contendo catalisador de cobre (para retirar impurezas como o oxigênio).

Os reagentes líquidos foram secos com peneira molecular sob fluxo de nitrogênio durante pelo menos 24 horas e mantidos em balão vedado sob atmosfera inerte.

4.2.4 *Unidade Experimental*

O esquema da unidade experimental empregada nas polimerizações em bancada é apresentado na **Figura 4.1**, composto basicamente das partes descritas a seguir:

1. Sistema de armazenamento e purificação de gases, com coluna de zeólitas e catalisador de cobre;

2. Módulo controlador PARR 4848 (Parr Instruments, Illinois, USA), usado para o monitoramento e controle de temperatura, pressão e agitação do reator durante as reações de polimerização;
3. Banho de resfriamento HAAKE Phoenix II C25P (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) com bomba de recirculação e controlador de temperatura, usado para suprir água fria da serpentina interna de resfriamento;
4. Bomba de vácuo EDWARDS RV3 (BOC Edwards Brasil, São Paulo, Brasil), usada para purga de gases e no procedimento de preparação do reator para as polimerizações;
5. Medidor de fluxo mássico Brooks 5860S (Brooks Instruments, Pensilvânia, USA), usado para contabilizar a massa de gás alimentado ao reator;
6. Reator PARR 4563, confeccionado em aço 316 com capacidade de 600 mL (Parr Instruments, Illinois, USA), equipado com serpentina interna para refrigeração e controle de temperatura;
7. Transdutor ASHCROFT K2 (Dresser Instruments, Connecticut, USA), usado para medir a pressão no interior do reator;
8. Válvula solenóide ASCO 8262 (ASCO, New Jersey, USA), utilizada na malha de controle de temperatura, permitindo a passagem de água de refrigeração pela serpentina interna do reator;
9. Cilindro de aço 316 com capacidade de 250 mL acoplado a um sistema de engate rápido, usado para adição de propeno pressurizado (40 bar).

4.2.4.1 Outros Equipamentos

Os seguintes equipamentos também fizeram parte da unidade experimental:

- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, São Paulo, Brasil) com precisão 0,0001 g – usada para pesar amostras;
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3 (BOC Edwards Brasil, São Paulo, Brasil) – usada na filtração das amostras;
- Botijão Criogênico NITROVET BN 20 (Nitrovet Borella, São Paulo, Brasil) com capacidade volumétrica de 20 L – usado para armazenamento de nitrogênio líquido;

- Câmara Seca IT (Innovative Technology, Inc., Massachusetts, USA) – usada para manipulação dos catalisadores e do doador de elétrons em atmosfera inerte de nitrogênio;
- Estufa de aquecimento modelo Q-317B (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para secagem de vidrarias;
- Estufa de aquecimento com recirculação de ar modelo Q-314 (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para secagem de amostras.

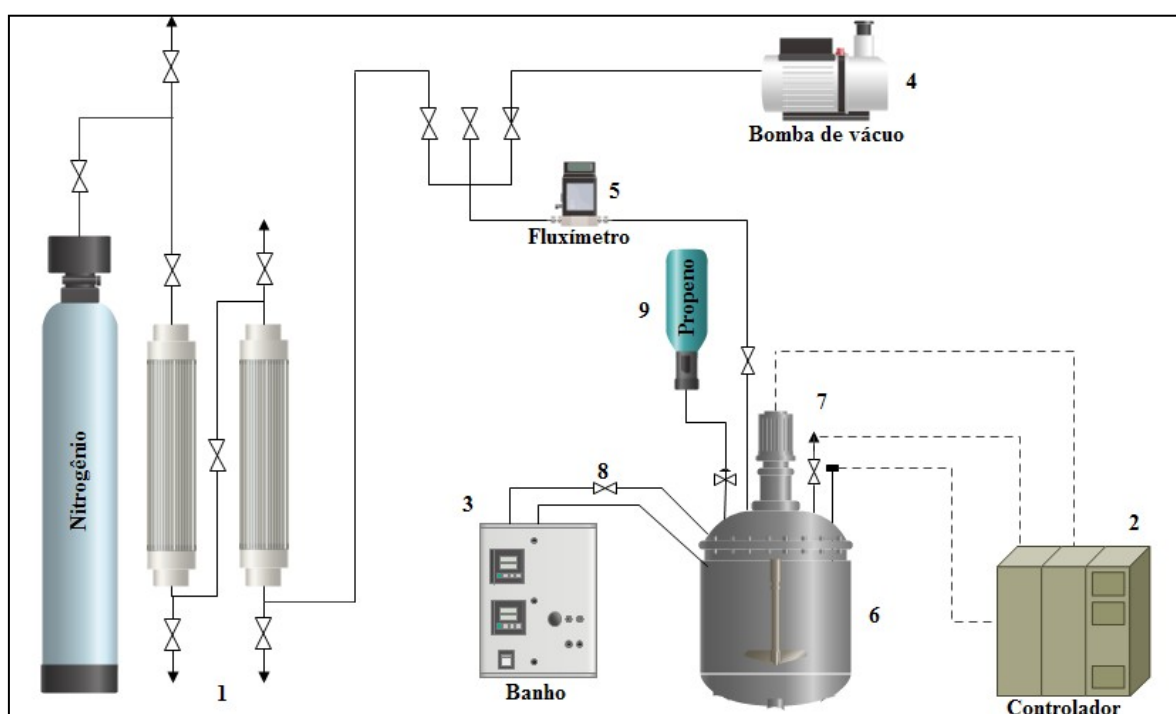


Figura 4.1: Diagrama esquemático da unidade experimental de bancada.

4.2.5 Reações de Polimerização

As reações foram conduzidas a 70 °C no reator PARR 4563 durante 1 hora. O aquecimento do meio reacional foi feito com auxílio de uma manta externa acoplada ao reator. Durante as polimerizações, o sistema reacional foi mantido sob agitação de 400 RPM com auxílio de um agitador equipado com um impelidor do tipo turbina. O propeno líquido das reações em massa foi adicionado ao reator com auxílio de cilindros pressurizados a 40 bar e com capacidade para 250 mL.

Antes de iniciar a adição dos reagentes, o reator era aquecido a 200 °C e resfriado com nitrogênio A.P. para eliminar contaminantes do sistema. Todos os reagentes foram

manipulados com técnicas padrões de manutenção de atmosfera inerte (técnica de Schlenk e câmara de luvas), para evitar contaminação por oxigênio e umidade.

No reator inertizado era adicionado sob fluxo de nitrogênio, nesta ordem, o cocatalisador (triethylalumínio, TEA), o catalisador (catA ou catB), o doador de elétrons externo (doador C), e, para o caso das copolimerizações, o dieno (1,5-hexadieno, 1,7-octadieno ou 5-etilideno-2-norborneno). Após 3 minutos de pré-contato da mistura catalítica, o reator era carregado com 250 mL de propeno líquido com auxílio do cilindro conectado ao reator, por meio das conexões do tipo engate rápido. A válvula do cilindro era mantida aberta durante alguns minutos, a fim de garantir seu descarregamento completo. O tempo de reação era contabilizado a partir do momento em que a temperatura ajustada de 70 °C era alcançada. O período de aquecimento do reator durava aproximadamente 10 minutos, como os catalisadores empregados não são pré-polimerizados, esta etapa pode ser tratada como uma pré-polimerização e é essencial para definição da morfologia do polímero. O controle de temperatura era realizado pelo módulo por intermédio da serpentina interna conectada ao banho de resfriamento e da válvula solenoide, para admissão de água fria. O propeno era mantido saturado; portanto, a pressão de operação (manométrica) de aproximadamente 30 bar era consequência da temperatura de trabalho.

Ao final das reações, o reator era despressurizado pela válvula esfera de alívio e resfriado até a temperatura ambiente. Etanol era adicionado para ajudar o resfriamento e a lavagem dos polímeros obtidos. O material foi filtrado sob vácuo e o etanol remanescente foi evaporado em estufa com recirculação de ar a 60 °C durante 24 horas.

Na Tabela 4.1 estão resumidas as condições experimentais utilizadas nas polimerizações em escala de bancada. Nas reações de copolimerização com 1,5-hexadieno (HD) ou 1,7-octadieno (OD), o conteúdo de comonômero alimentado variou de 0 a 2,0% molar em relação ao propeno. Para as copolimerizações com o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) foi utilizada a proporção de 2,5% e 5,0% molar. Em todas as reações foi mantida a razão de Al/Doador de 20 em base molar, a temperatura de reação de 70°C, o tempo de polimerização de 1 hora e a agitação do meio reacional de 400 RPM. A única exceção foi a reação R7 da Tabela 4.2, que foi realizada em duas etapas e é melhor discutida no tópico seguinte. A quantidade de cocatalisador foi dosada de acordo com o catalisador (% de Ti) para obter uma razão molar Al/Ti de 750 ou 1500.

Tabela 4.1: Condições utilizadas nas polimerizações em escala de bancada.

Catalisador (tipo)	Comonômero (tipo - % molar)	Al/Ti (molar)	Al/Doador (molar)	T _R (°C)	t _{pol} (min)	A _M (RPM)
CatA ou CatB	HD OD ENB 0 – 5%	750 ou 1500	20	70	60	400

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Atividade Catalítica

Nos códigos utilizados para a identificação dos polímeros sintetizados as duas primeiras letras se referem ao monômero utilizado (PP), seguida das duas letras que identificam o comonômero (HD, OD ou ENB). O número utilizado no código representa o percentual molar de comonômero alimentado, a letra após o número indica o catalisador empregado na reação (A ou B) e a letra minúscula diz respeito à repetição do experimento.

Segundo a Tabela 4.2, que mostra as atividades resultantes das polimerizações conduzidas em massa com os catalisadores CatA e CatB, nos experimentos PPA, PPOD1,2Aa, PPOD1,2Ab e PPOD0,5Aa foi utilizada uma razão Al/Ti de 750 molar, é possível notar que mesmo na presença de pequenas quantidades de 1,7-octadieno (OD) a atividade do sistema já é bastante afetada. Por não se tratar de um catalisador pré-polimerizado, os sítios ativos não estão recobertos por uma camada de polímero, sendo mais sensíveis às contaminações e ao dieno. Na tentativa de melhorar a atividade, foi adotada uma razão molar Al/Ti de 1500, ainda dentro dos valores normalmente utilizados nas reações de bancada. Esta mudança promoveu um discreto aumento da atividade no experimento PPOD0,5Ab em relação a PPOD0,5Aa, mas sem eliminar a redução característica da atividade, à medida que aumenta a proporção do comonômero no experimento. A alta atividade da reação PPOD2,0A, mesmo com maior alimentação de 1,7-octadieno do que nos experimentos PPOD0,5Ab e PPOD1,0A, é justificada pelas duas etapas de polimerização: a homopolimerização de propeno durante 1 hora, seguida da depressurização do reator e da copolimerização com 2,0% molar de 1,7-octadieno. A reação PPOD2,0A foi a única realizada em 2 etapas (como tentativa de produzir um

polímero heterofásico) e o material obtido foi composto predominantemente por polipropileno puro, como discutido adiante.

Tabela 4.2: Atividades catalíticas nas polimerizações de propeno / dienos em massa em escala de bancada.

Experimento	Catalisador (tipo)	Comonômero (tipo - % molar)	Al/Ti (molar)	Atividade (Kg pol/g cat/h)
PPA	CatA	0	750	17,6
PPOD1,2Aa	CatA	OD - 1,2	750	0
PPOD1,2Ab	CatA	OD - 1,2	750	0
PPOD0,5Aa	CatA	OD - 0,5	750	3,19
PPOD0,5Ab	CatA	OD - 0,5	1500	5,00
PPOD1,0A	CatA	OD - 1,0	1500	3,14
PPOD2,0A	CatA	OD - 2,0	1500	10,89
PPENB2,5A	CatA	ENB - 2,5	1500	0,40
PPENB5,0A	CatA	ENB - 5,0	1500	0
PPBa	CatB	0	750	11,2
PPBb	CatB	0	1500	18,3
PPBc	CatB	0	1500	18,15
PPHD0,5Ba	CatB	HD - 0,5	1500	11,6
PPHD0,5Bb	CatB	HD - 0,5	1500	15,1
PPHD1,0Ba	CatB	HD - 1,0	1500	14,8
PPHD1,0Bb	CatB	HD - 1,0	1500	16,3
PPHD2,0Ba	CatB	HD - 2,0	1500	15,2
PPHD2,0Bb	CatB	HD - 2,0	1500	16,4
PPOD0,5Ba	CatB	OD - 0,5	1500	10,9
PPOD0,5Bb	CatB	OD - 0,5	1500	16,4
PPOD1,0Ba	CatB	OD - 1,0	1500	9,81
PPOD1,0Bb	CatB	OD - 1,0	1500	8,62
PPOD2,0Ba	CatB	OD - 2,0	1500	4,76
PPOD2,0Bb	CatB	OD - 2,0	1500	4,52
PPENB2,5B	CatB	ENB - 2,5	1500	0,28
PPENB5,0B	CatB	ENB - 5,0	1500	0

Analisando o efeito dos dois dienos alifáticos sobre a atividade catalítica, pode ser notado que o catalisador CatB foi mais sensível à presença do 1,7-octadieno do que à presença do 1,5-hexadieno (HD). Esse fato se explica pela razão de reatividade do par monômero / comonômero diminuir, à medida que aumenta o estereopimpimento causado pelas cadeias maiores (LIMA, 2010). A queda de atividade observada nas copolimerizações com 1,7-octadieno foi bastante acentuada; já nas 6 reações conduzidas com 1,5-hexadieno, experimentos PPHD0,5Ba até PPHD2,0Bb, o sistema catalítico apresentou redução da atividade bem menor em relação à homopolimerização, experimentos PPBa, PPBb e PPBc.

O comonômero cíclico 5-etilideno-2-norborneno (ENB) promoveu drástica queda na atividade dos dois catalisadores, chegando a impedir a formação de copolímero nas reações com alimentação de 5,0% molar, embora tenha sido possível obter polímero nos experimentos PPENB2,5A e PPENB2,5B. Uma explicação para este fato é a razão de reatividade do par propeno / dieno. A insaturação endocíclica, por impedimento estérico, não se encontra tão disponível quanto as duas ligações duplas terminais do 1,5-hexadieno e do 1,7-octadieno. Para confirmar o efeito negativo da presença dos dienos, entre os vários experimentos de copolimerização sempre foram realizadas corridas padrões de homopolimerização do propeno, que resultaram sempre em boa atividade catalítica, não havendo razão para crer na contaminação do sistema ou do catalisador. Portanto, é possível afirmar que os dois catalisadores são extremamente sensíveis à presença do dieno cíclico. Por conta da atividade muito baixa, a caracterização destes materiais foi dificultada.

4.3.2 Solubilidade em Xileno

A solubilidade em xileno fornece informações sobre os teores de solúveis das amostras, que podem ser tomados como medidas indiretas da estrutura molecular do polímero. É muito difícil prever o teor total de solúveis em xileno (SX) apenas baseado nas informações sobre as condições de operação da polimerização. A solubilidade depende do teor e da composição da fase elastomérica e da quantidade de PP atático e oligômeros presentes no polímero. Portanto, também depende do desempenho do catalisador. No entanto, para resinas produzidas com um único catalisador e num único processo, o teor de atático é essencialmente constante (porque, neste caso, depende

principalmente da estrutura do catalisador). Já a quantidade de oligômeros depende basicamente da taxa de alimentação do hidrogênio, que controla a taxa de transferência de cadeia e o peso molecular médio do polímero. Para homopolímeros, a parte solúvel consiste basicamente de PP atático e oligômeros (LATADO *et al.*, 2001).

A queda da solubilidade em xileno é um indício da formação de alguma reticulação na cadeia do copolímero, apesar da inserção de cadeias laterais promover desestruturação de parte da fase cristalina do material, dependendo do percentual alimentado de comonômero, as ramificações laterais insaturadas podem reagir, formando os pontos de reticulação (OJEDA *et al.*, 1996; COLLE, *et al.*, 2008; LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2012). No entanto, os materiais sintetizados e caracterizados pela sua solubilidade em xileno não apresentaram teor de géis após 8 horas sob refluxo em xileno, o que evidencia a ausência de reticulações nos polímeros. A massa de amostra restante no filtro não foi detectada pela balança analítica e está fora da margem de precisão do equipamento. Cada análise foi realizada em duplicata. Esse resultado pode ser consequência dos baixos teores de comonômero ou de formação de estruturas cíclicas na cadeia principal (ao invés de duplas pendentes)

A análise da Figura 4.2 permite afirmar que a fração solúvel em xileno é maior nos copolímeros, comprovando a incorporação do 1,7-octadieno. A amostra PPOD0,5Aa, sintetizada com razão Al/Ti de 750 molar, possivelmente apresentou maior grau de incorporação do comonômero do que as amostras sintetizadas com razão Al/Ti de 1500 molar. Desta forma, o aumento da quantidade de cocatalisador parece melhorar a produtividade da reação em detrimento da inserção do dieno na cadeia polimérica. O aumento da solubilidade em xileno é promovido pela desorganização da estrutura cristalina do copolímero em relação ao homopolímero, permitindo a melhor penetração e interação com o solvente, como observado nas amostras com dieno.

Na Figura 4.3 é possível observar um aumento mais discreto da solubilidade em xileno do que nos copolímeros sintetizados com CatA, em relação ao seu respectivo homopolímero; porém, o dieno cíclico presente na amostra PPENB2,5B foi capaz de promover a maior desestruturação da fração cristalina de polipropileno. Os homopolímeros sintetizados por ambos os catalisadores apresentam percentual de material solúvel menor por causa da cristalinidade do polímero isotático. Pode-se observar que o CatB resulta em homopolímero com SX menor, indicando provavelmente o maior grau de isotaticidade, como reportado em planta.

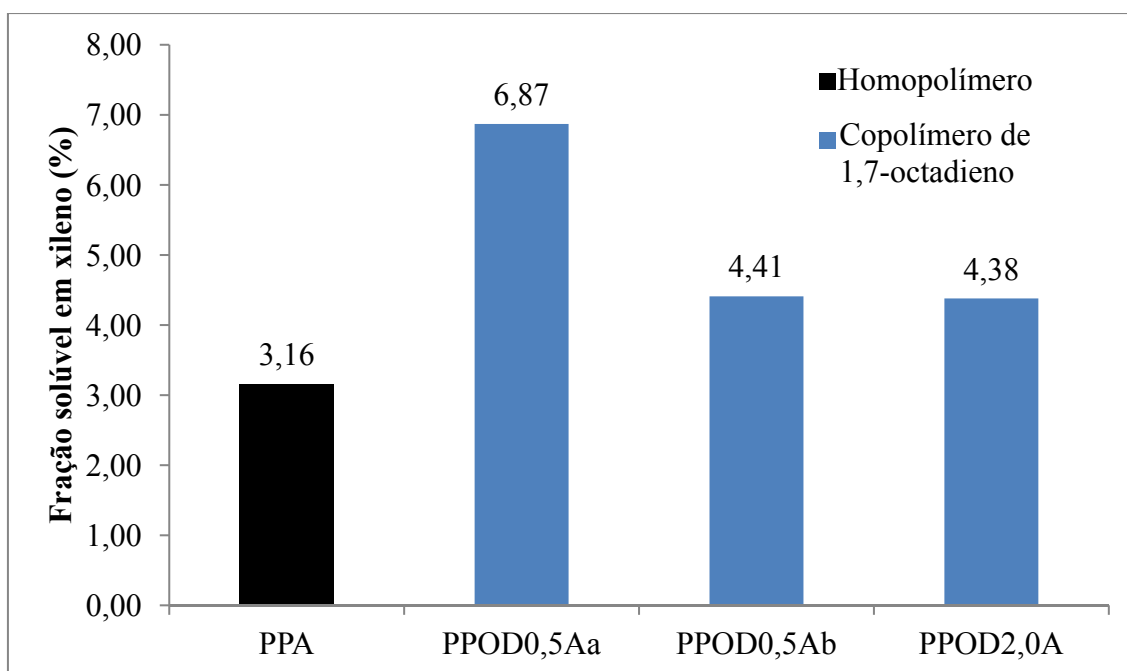


Figura 4.2: Fração solúvel em xileno dos polímeros sintetizados em massa em escala de bancada com o catalisador CatA.

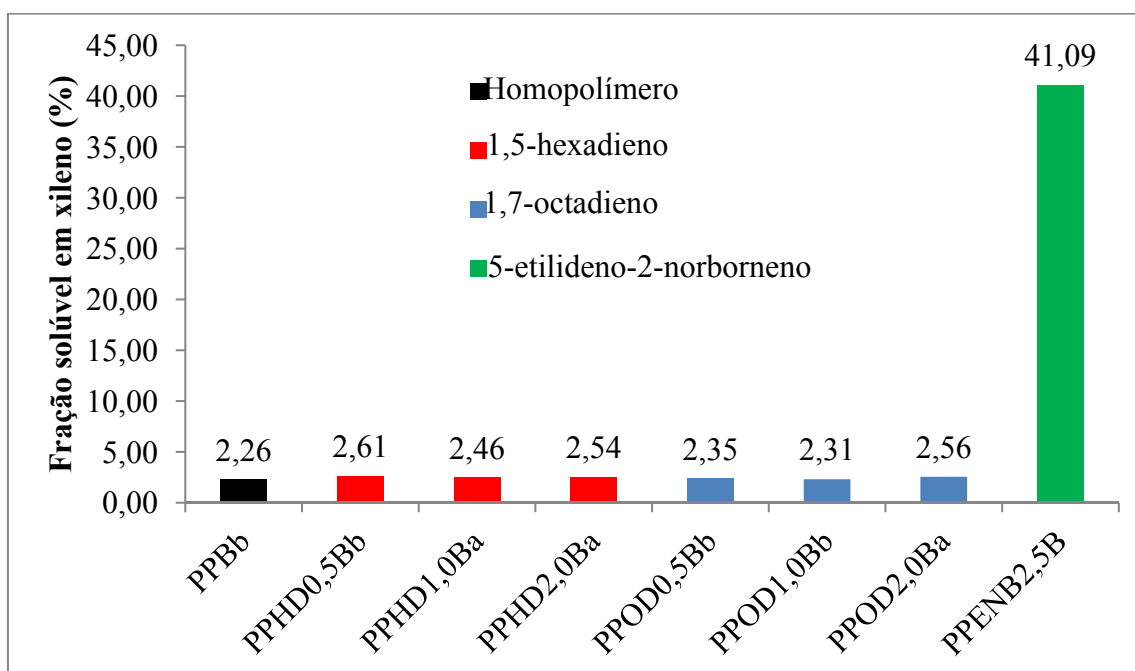


Figura 4.3: Fração solúvel em xileno dos polímeros sintetizados em massa em escala de bancada com catalisador CatB.

4.3.3 Composição e Microestrutura

A composição e a microestrutura dos copolímeros foram determinadas com auxílio da técnica de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C) e infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Os copolímeros de propeno / dieno foram caracterizados em termos dos grupos CH_3 , CH_2 e CH .

A Figura 4.4 e Figura 4.5 exibem os espectros característicos dos polipropilenos puros PPA e PPBb. Os sinais referentes ao carbono metílico (B1), em torno de 21 ppm, apresentam estrutura ressonante devido à taticidade da cadeia polimérica. Os sinais dos carbonos A1 e A2 estão localizados em torno de 28 ppm e 46 ppm, respectivamente.

A expansão da região da metila dos mesmos polímeros apresentada na Figura 4.6 e Figura 4.7 é útil para avaliar a isotaticidade dos materiais. Por meio da relação entre as tríades isotática (*mm*), heterotática (*mr*) e sindiotática (*rr*), foi realizado o cálculo do grau de isotaticidade dos homopolímeros sintetizados com ambos catalisadores. Do ponto de vista do mecanismo da polimerização, o sinal mais importante é o $(x)mm(x)$, que é produzido pela inserção da face pró-quiral preferencial do monômero e caracteriza a estereorregularidade do polipropileno. O sistema CatB foi capaz de produzir um polímero mais isotático, com 98,3% de isotaticidade, do que o polipropileno resultante da síntese com CatA, com 95,5% de isotaticidade. A análise de SX corrobora os resultados de RMN no que concerne o grau de isotaticidade, uma vez que o homopolímero produzido com o sistema catalítico CatB apresentou menor solubilidade em xileno, por causa da maior cristalinidade da resina. (BRANDOLINI & HILLS, 2000; BUDAVARI *et al.*, 1989; TONELLI, 1989).

A caracterização do copolímero foi realizada tomando como base os sinais referentes aos grupos CH_2 e CH . Vale salientar que os sinais da metila não foram levados em consideração, devido ao longo tempo de relaxação. A Tabela 4.3 mostra a faixa de detecção esperada para cada sinal. Para a fração de polipropileno, o pico referente ao CH_2 pode ser encontrado em uma faixa de detecção de 46-47 ppm, enquanto o pico referente ao CH encontra-se na região de 28 ppm. A região do espectro que caracteriza o solvente TCE é 73,78 ppm (BRANDOLINI & HILLS, 2000; BUDAVARI *et al.*, 1989).

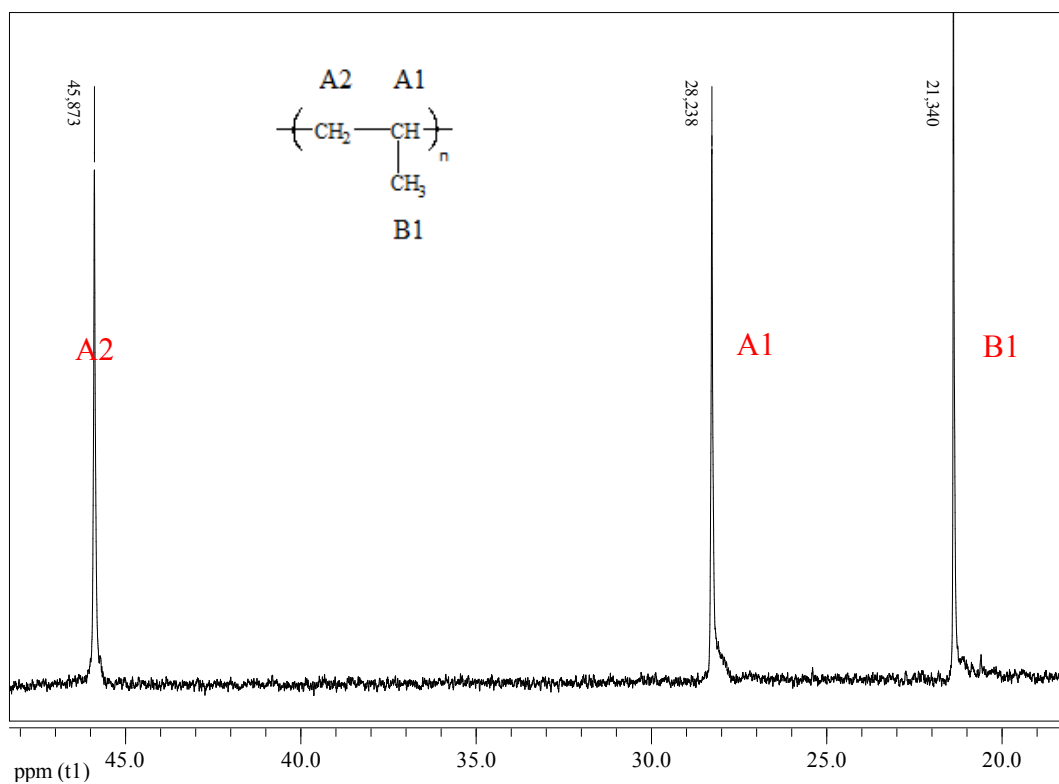


Figura 4.4: Espectro de RMN- ^{13}C do polipropileno sintetizado em escala de bancada com CatA (PPA).

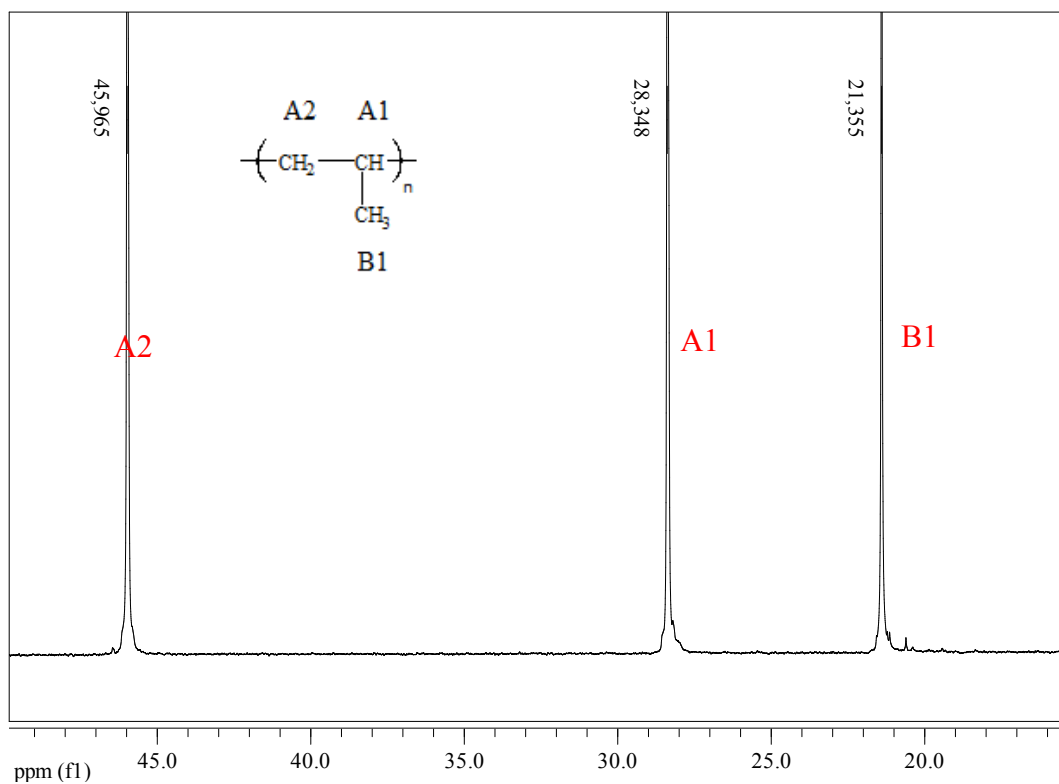


Figura 4.5: Espectro de RMN- ^{13}C do polipropileno sintetizado em escala de bancada com CatB (PPBc).

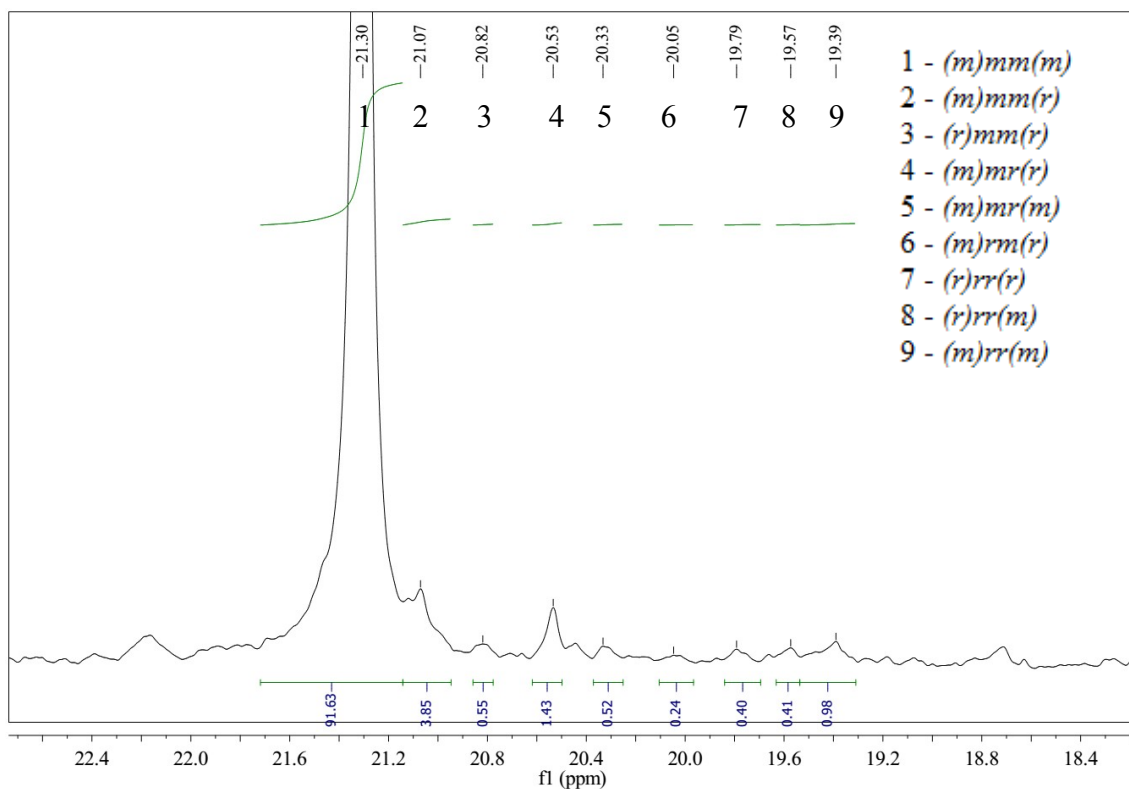


Figura 4.6: Expansão do deslocamento químico dos carbonos metila da amostra PPA.

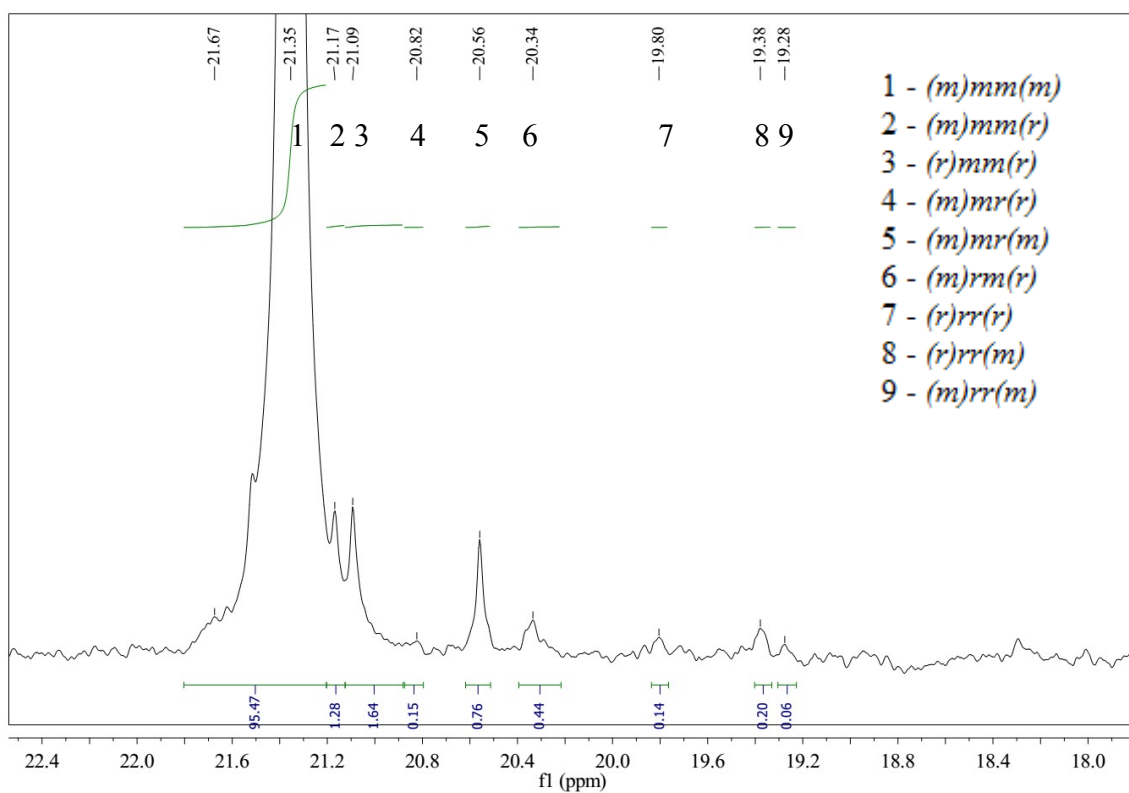


Figura 4.7: Expansão do deslocamento químico dos carbonos metila da amostra PPBc.

Tabela 4.3: Caracterização dos copolímeros poli(propeno-*co*-1,5-hexadieno), poli(propeno-*co*-1,7-octadieno) e poli(propeno-*co*-5-etilideno-2-norborneno) (NAGA *et al.*, 1999; BRANDOLINI & HILLS, 2000, MARQUES *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2008).

poli(propeno- <i>co</i> -1,5-hexadieno)			poli(propeno- <i>co</i> -1,7-octadieno)			poli(propeno- <i>co</i> -5-etilideno-2-norborneno)		
Sinal	Tipo de Carbono	Deteção (ppm)	Sinal	Tipo de Carbono	Deteção (ppm)	Sinal	Tipo de Carbono	Deteção (ppm)
A1	CH	39,8 / 41,2	A1	CH	37,1	A1	CH	46,3
A2	CH	37,5	A2	CH	37,5	A2	CH	47,1
A3	CH ₂	30,8	A3	CH ₂	30,8 / 28,8	A3	CH	30,8
A4	CH	45,1 / 46,1	A4	CH	46,5 / 47,5	A4	CH ₂	48,2
B1	CH ₂	39,8 / 41,6	B1	CH ₂	42,2 / 43,2	B1	CH ₃	20,1
B2	CH ₂	33,8 / 32,7	B2	CH ₂	36,8	C1	CH	36,7
B3	CH ₃	20,1 / 22,2	B3	CH ₂	26,7 / 29,8	C2	C	147,5
			B4	CH ₃	20,1	C3	CH ₂	34
						C4	CH	42,3
						C5	CH ₂	50,7
						C6	CH	111,7
						C7	CH ₃	13,8

O tipo de inserção do 1,5-hexadieno e do 1,7-octadieno resulta apenas na formação de estruturas cíclicas internas, uma vez que não foram encontrados em nenhum espectro de copolímero os sinais referentes aos carbonos do grupamento vinílico localizados no final da ramificação, que seriam detectados na região de 114,6 ppm e 139,5 ppm. As ligações vinílicas ocorrem na cadeia quando o dieno é incorporado ao polipropileno via adição-1,2 consumindo uma ligação dupla e conservando a outra como ramificação de 1-hexeno. Portanto, não parecem existir insaturações pendentes em concentrações significativas, segundo a análise de ressonância magnética. A fração que continha a estrutura linear insaturada pode ter sofrido forte oxidação no processo de preparação da amostra para análise ou ter sido

consumida pela reação de polimerização, levando ao aparecimento dos ciclos ou de estruturas reticuladas (MATOS, 1993; BRANDOLINI & HILLS, 2000).

Na Figura 4.8 é possível observar os principais sinais de estruturas finas características do 1,5-hexadieno. A faixa de detecção para o CH₂ do anel (B1 e B2) está localizada entre 32 e 39 ppm e o multiplete em 39 ppm apresenta ressonâncias de carbonos terciário e metilênico que estão parcialmente sobrepostas. Por esta razão, estes sinais não puderam ser usados nos cálculos do percentual de incorporação do dieno (NAGA *et al.*, 1999; BRANDOLINI & HILLS, 2000).

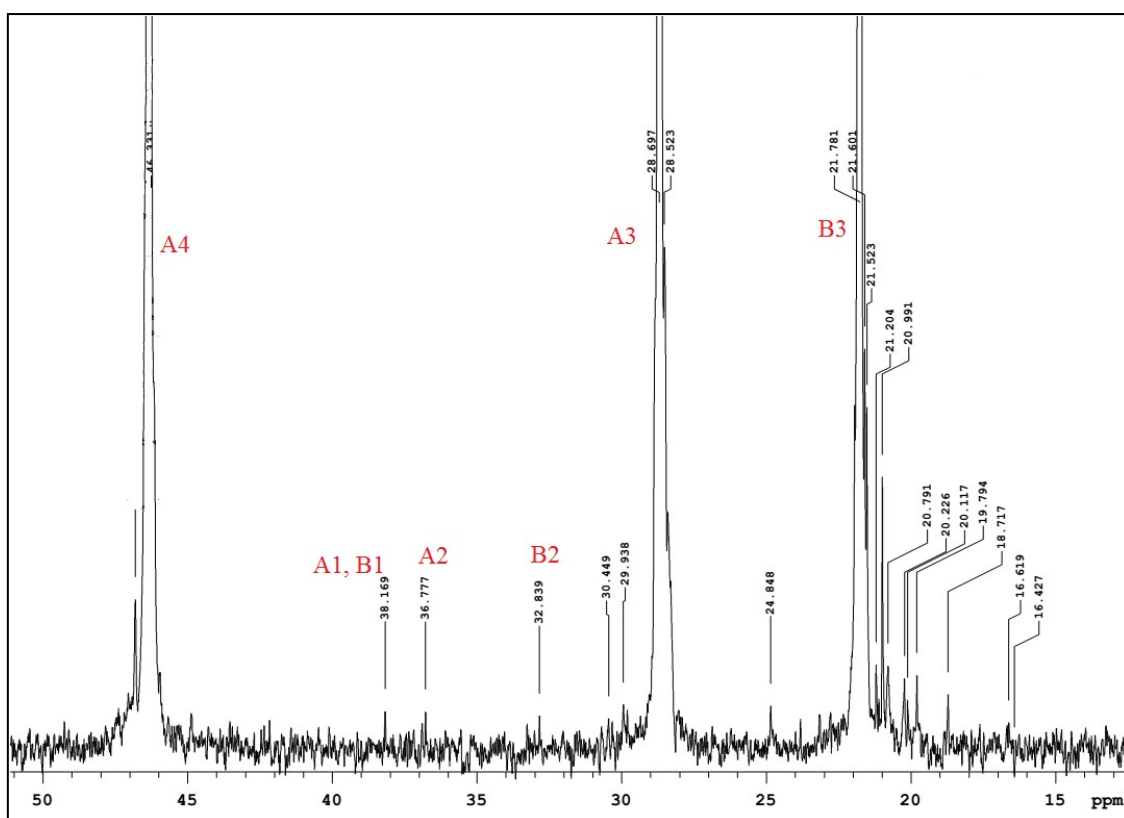


Figura 4.8: Espectro de RMN-¹³C do copolímero PPHD2,0Ba.

Como na situação do copolímero de 1,5-hexadieno, a Figura 4.9 mostra que a incorporação do 1,7-octadieno ocorre através da ciclização intramolecular, em detrimento da adição-1,2, que conserva uma das insaturações. Os picos referentes a esta inserção estão localizados entre 30 e 40 ppm. Novamente os sinais das ligações duplas laterais na região de 114 e 140 ppm não aparecem no espectro, indicando que as possíveis insaturações reagiram entre si, formando grupamentos cíclicos (MARQUES *et al.*, 2006). Apesar de não ser possível calcular a composição exata dos copolímeros, as

ressonâncias de carbonos terciário e metilênico, localizadas entre 32 e 39 ppm, se encontram parcialmente sobrepostas e com picos pouco distinguíveis, indicando baixa incorporação do comonômero.

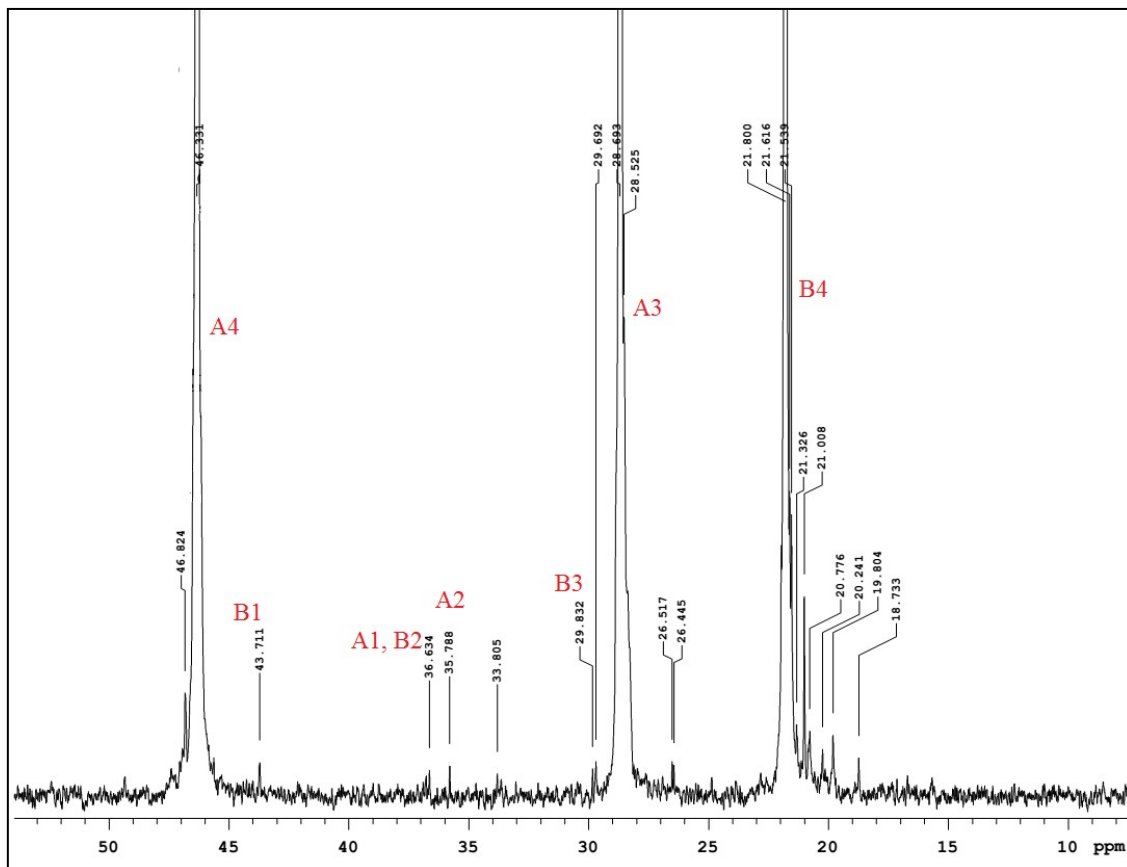


Figura 4.9: Espectro de RMN-¹³C do copolímero PPOD2,0Ba.

O espectro de RMN do copolímero de 5-etilideno-2-norborneno sintetizado com o catalisador CatB, Figura 4.10, não apresenta os sinais de ressonância da inserção do comonômero; porém, há outras evidências experimentais, como a solubilidade em xileno, que comprovam que ocorreu a incorporação do dieno cíclico, mesmo que em pequenas proporções não detectáveis pela técnica de ressonância magnética (LI *et al.*, 2008).

O espectro de FT-IR das poliolefinas pode ser interpretado basicamente em termos de quatro tipos de vibração: estiramento e deformação angular das ligações C–H e C–C. As vibrações de deformação angular das ligações C–C significativas ocorrem em frequências muito baixas (abaixo de 500 cm⁻¹) e por este motivo não aparecem no espectro. Com fraca intensidade aparecem numa ampla região de 1200 – 800 cm⁻¹ e são

geralmente de pouco valor para identificação. As vibrações mais características são decorrentes do estiramento e deformação angular das ligações C–H, sendo as originadas pelo metileno (CH₂) fora do plano usualmente de diagnóstico limitado pelo baixo valor e instabilidade. A ligação de CH₃ e CH₂ a outros átomos de carbono, ou a grupos carbonila ou anéis aromáticos, resulta em mudanças apreciáveis na frequência de estiramento e de deformação angular (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

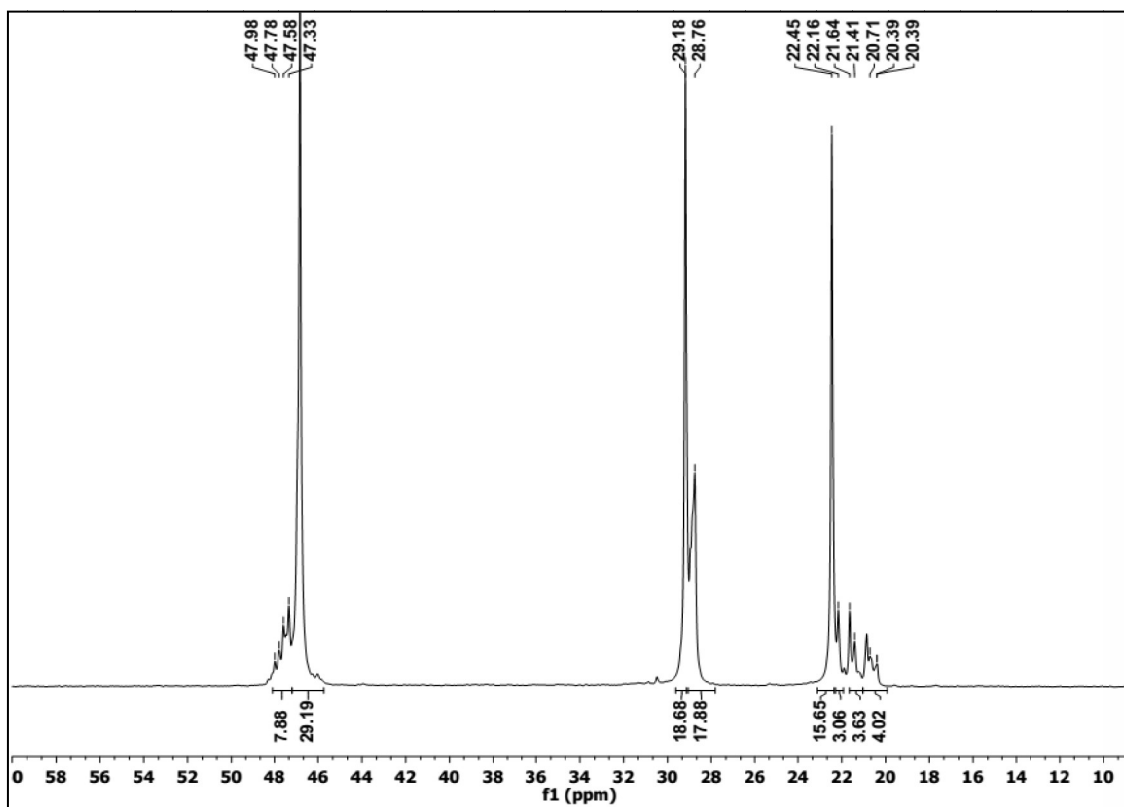


Figura 4.10: Espectro de RMN-¹³C do copolímero PLENB2,5B.

As estruturas cíclicas são estudadas principalmente por RMN-¹³C; no entanto, há como verificar evidências deste tipo de ligação com picos na região de comprimento de onda de 875 cm⁻¹ e 945 cm⁻¹. É importante ressaltar que apesar da técnica de FT-IR apresentar maior sensibilidade para a presença de ligações vinílicas, mesmo em concentrações extremamente baixas, esta análise não é um método eficiente para quantificar a incorporação de comonômero por causa da sobreposição dos picos de vibração metilênica. A presença de insaturações livres na cadeia dos copolímeros de propeno / dieno pode ser verificada pelas bandas de absorção do estiramento das ligações C=C (1560 - 1680 cm⁻¹) e deformação angular dos grupos vinila (910 cm⁻¹),

trans-vinila (965 cm^{-1}) e vinilideno (888 cm^{-1}). Porém, outro problema de detecção ocorre por causa da interferência do sinal referente à deformação angular dos grupos CH do polipropileno, que se localizam em 890 cm^{-1} (PIETIKÄINEN *et al.*, 1999, SILVERSTEIN *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2007).

Na Figura 4.11 as ligações presentes no polipropileno e copolímeros com 1,7-octadieno sintetizados com o catalisador CatA foram investigadas por FT-IR. As bandas de vibração típicas do estiramento das ligações C–H presentes nos grupos CH, CH₂ e CH₃ do polipropileno e seus copolímeros se localizam entre $2950 - 2837\text{ cm}^{-1}$. A deformação angular das metilas é encontrada nas frequências de 1376 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} e o pico na região de 1160 cm^{-1} é decorrente do estiramento das ligações C–C. As vibrações de estiramento dos grupos metilênicos da estrutura cíclica são praticamente as mesmas da estrutura alifática, na região de $3000 - 2840\text{ cm}^{-1}$. Porém, a ciclização diminui a frequência de vibração da deformação angular simétrica no plano do CH₂, deslocando o sinal correspondente de 1458 cm^{-1} (PPA) em cerca de 2 cm^{-1} (copolímeros).

Além do deslocamento promovido pelos ciclos, outra peculiaridade da região é que a razão entre as intensidades dos sinais em 1458 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} fornece informações sobre o teor de CH₂ presente no material, o que está diretamente relacionado ao dieno, uma vez que a copolimerização promove a ciclização intramolecular, que é responsável pelo aumento de carbonos do tipo CH₂ e CH. A vibração de deformação angular na frequência de 1376 cm^{-1} é estritamente ligada à metila, enquanto que o sinal em 1458 cm^{-1} se refere às deformações angulares metilênica simétrica no plano e metílica assimétrica. A razão entre essas intensidades está indicada na Figura 4.11 ao lado dos picos citados. A redução da razão T_{1458}/T_{1376} representa o aumento dos grupos CH₂ presentes no ciclo. No copolímero PPOD2,0A (última curva do espectro) esta redução não foi observada porque este material foi sintetizado em duas etapas: homopolimerização de propeno seguida da copolimerização com 1,7-octadieno, sendo o polímero composto basicamente por polipropileno puro. Os picos em 896 cm^{-1} podem caracterizar o radical vinilideno; porém, há interferência das bandas de deformação angular dos grupos CH do polipropileno. No entanto, com o aumento do percentual molar de 1,7-octadieno, esses sinais aparecem mais definidos em relação ao homopolímero. Na região de 910 cm^{-1} , que corresponde à ligação vinílica, não há presença de nenhuma banda de absorção. As bandas em baixa frequência ($800 -$

600 cm^{-1}) são atribuídas a possíveis contaminações pelo doador de elétrons, cuja estrutura possui ligações Si-O e Si-C que podem ser encontradas em 800-700 cm^{-1} (PIETIKÄINEN *et al.*, 1999, SILVERSTEIN *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2007; PALOMINO *et al.*, 2007).

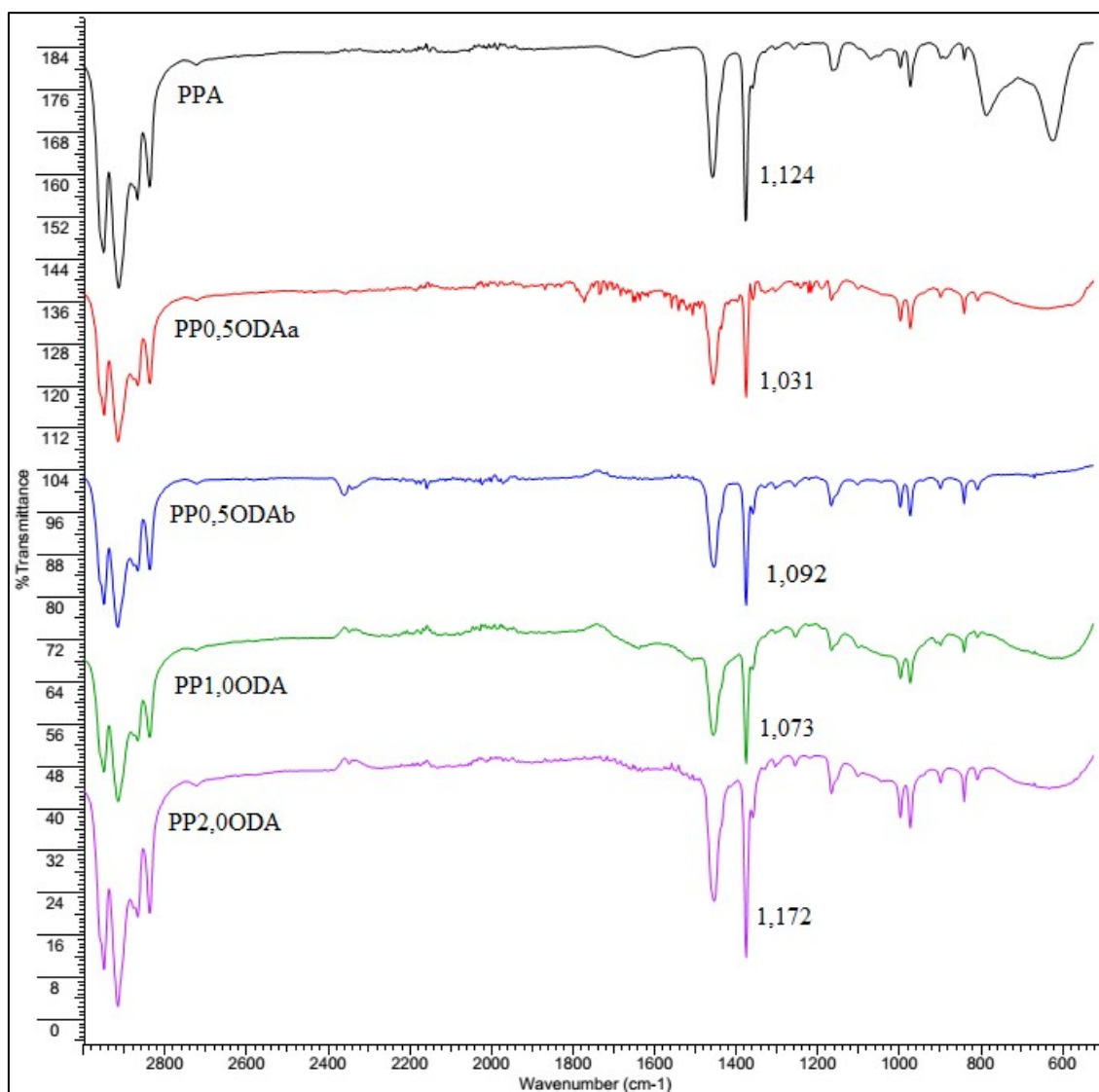


Figura 4.11: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno-*co*-1,7-octadieno) sintetizados com CatA.

Na Figura 4.12, o polipropileno é comparado às frações separadas com auxílio do teste de solubilidade em xileno. As bandas em baixa frequência decorrentes da possível contaminação por silano já não aparecem após a lavagem com o solvente. A fração insolúvel apresenta uma curva com mais características da curva do polipropileno total (PPA), indicando que o material produzido é preferencialmente

insolúvel por causa de sua cristalinidade. Para um polímero isotático, a estereorregularidade é caracterizada pelas bandas em 1163, 997, 899 e 840 cm^{-1} . As frações solúvel e amorfa apresentam um sinal em 1732 cm^{-1} que não existe na fração insolúvel, com aumento relevante da intensidade dos sinais em 800 e 700 cm^{-1} , indicando possível contaminação. O alargamento da região entre 1100 e 1000 cm^{-1} é decorrente da presença de oligômeros (OZZETTI *et al.*, 2002; PAVIA *et al.*, 2010; SPECTRA ANALYSIS INSTRUMENTS, 2015).

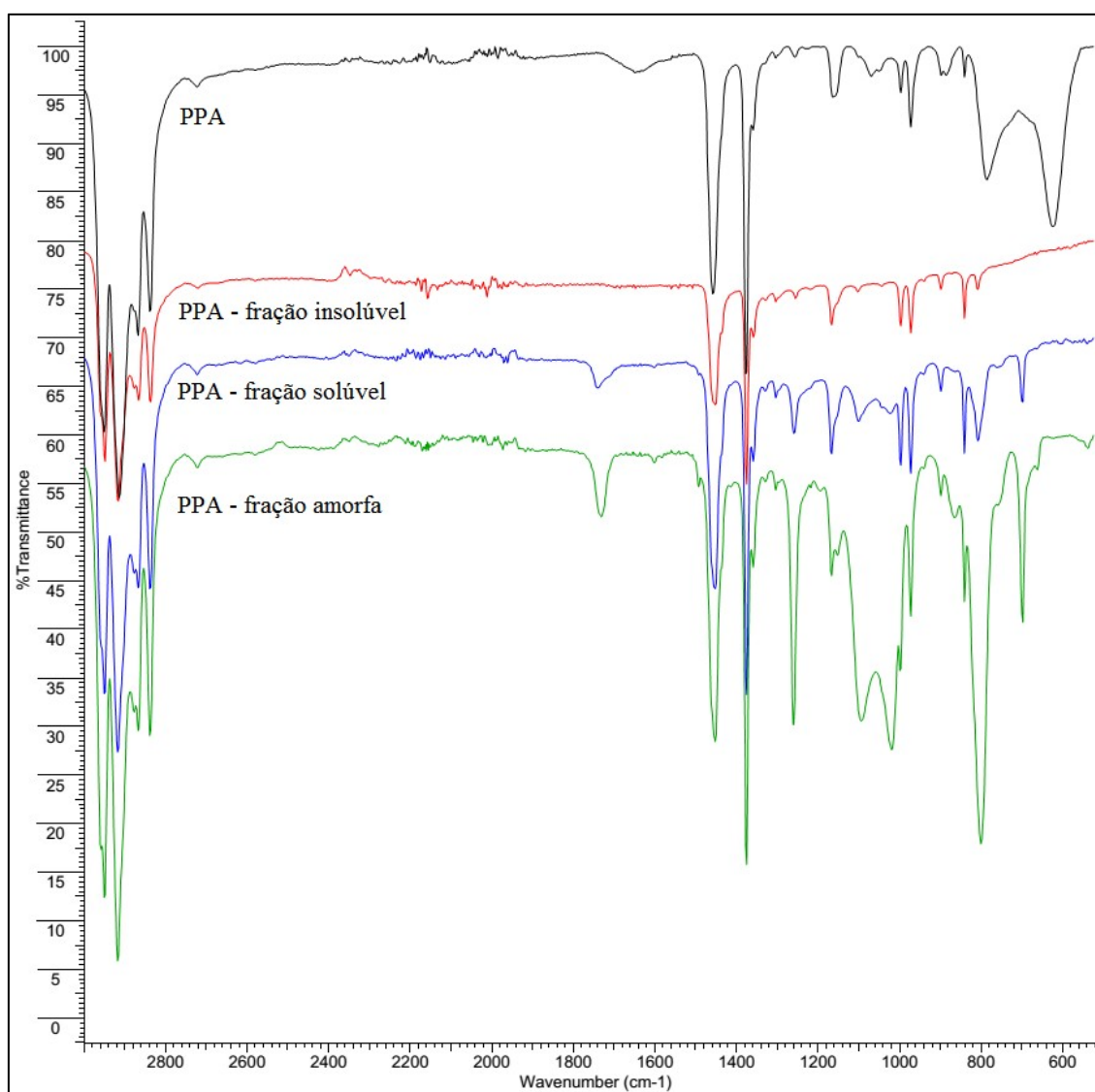


Figura 4.12: Espectro de FT-IR das frações de polipropileno sintetizado com CatA separadas pelo teste de solubilidade em xileno.

Na Figura 4.13, os copolímeros de propeno e 1,7-octadieno sintetizados com o catalisador CatA são comparados aos respectivos materiais insolúveis obtidos nos testes

de solubilidade em xileno. É possível observar que os sinais principais que caracterizam as frações insolúveis não diferem muito dos copolímeros totais; no entanto, a razão entre a intensidade dos picos localizados em 1458 e 1376 cm^{-1} , T_{1458}/T_{1376} , aumenta na fração insolúvel de cada copolímero. Como esta razão está relacionada à proporção entre CH_2 e CH_3 e é medida em transmitância, o aumento deste valor é consequência da redução de CH_2 na amostra, indicando que as ligações metilênicas presentes nos ciclos e responsáveis pela banda de absorção em 1458 cm^{-1} pertencem à fração solúvel do material. No copolímero PPOD2,0A, Figura 4.13(C), o aumento da razão é menos pronunciado pois, por ter sido produzido em duas etapas, homopolimerização de propeno seguida da copolimerização com 1,7-octadieno, o polímero é composto basicamente de polipropileno puro.

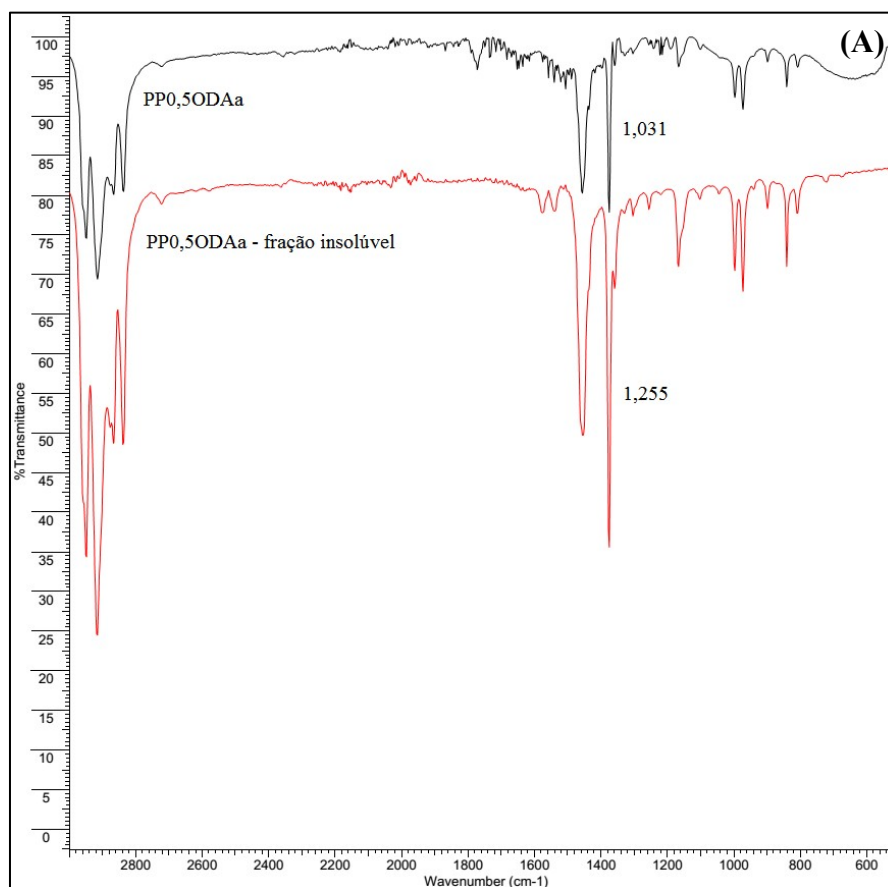


Figura 4.13: Espectro de FT-IR das frações insolúveis de poli(propileno-co-1,7-octadieno) sintetizado com CatA separadas pelo teste de solubilidade em xileno. (A) PPOD0,5Aa; (B) PPOD0,5Ab; (C) PPOD2,0A.

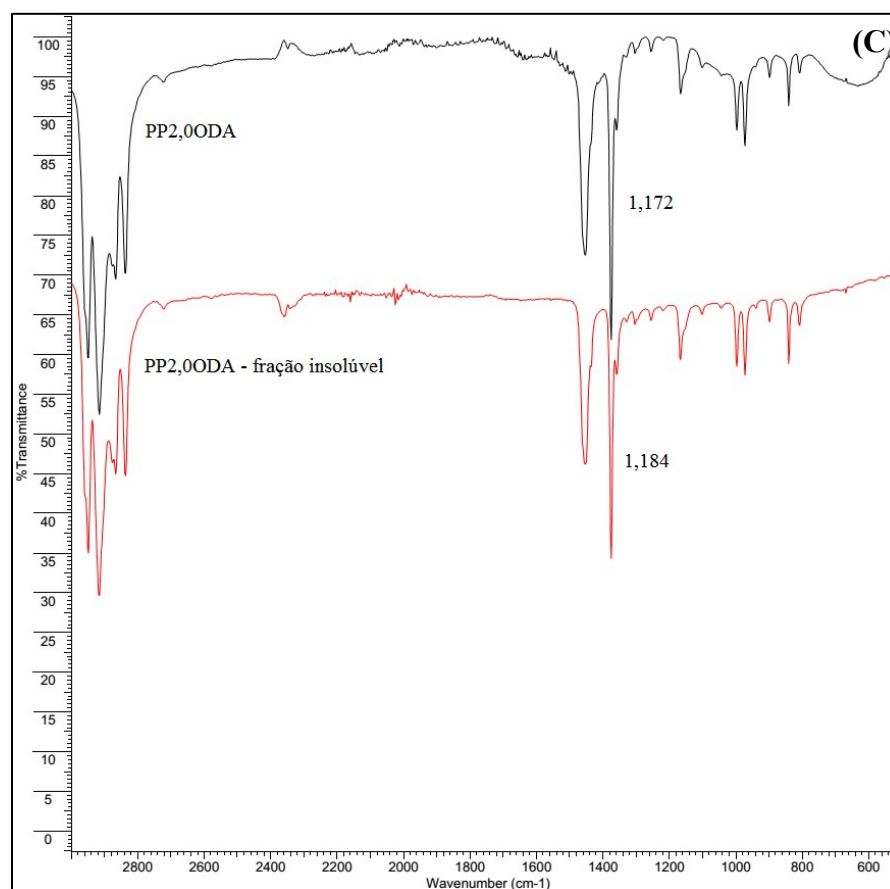
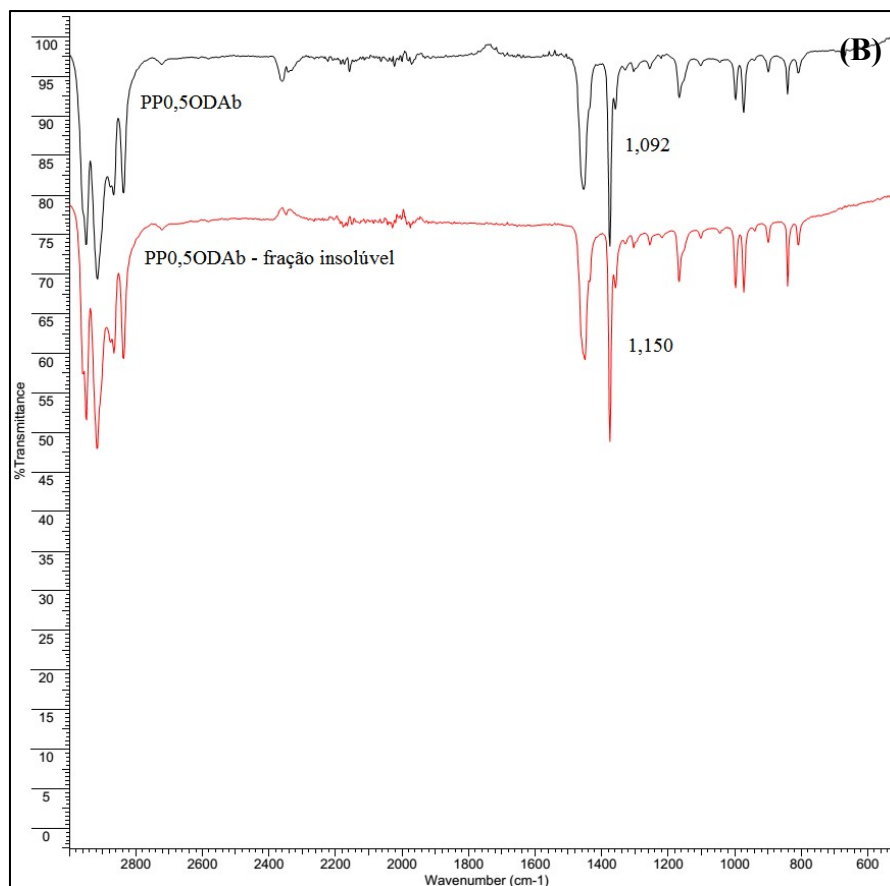


Figura 4.13: Continuação.

Na Figura 4.14, o espectro é referente aos materiais sintetizados com o catalisador CatB e o comonômero 1,5-hexadieno. As bandas de vibração típicas do estiramento das ligações C–H presentes nos grupos CH, CH₂ e CH₃ do polipropileno e seus copolímeros se localizam entre 2949 – 2837 cm⁻¹. A deformação angular das metilas é encontrada nas frequências de 1375 cm⁻¹ e 1456 cm⁻¹ e o pico na região de 1167 cm⁻¹ é decorrente do estiramento das ligações C–C. As vibrações de estiramento dos grupos metilênicos da estrutura cíclica são praticamente as mesmas da estrutura alifática, na região de 3000 – 2840 cm⁻¹; porém, a ciclização diminui a frequência de vibração da deformação angular simétrica no plano do CH₂, deslocando o sinal correspondente de 1456 cm⁻¹ (PPBb) em cerca de 2 cm⁻¹ (copolímeros).

Além do deslocamento promovido pelos ciclos, outra peculiaridade da região é que a razão entre as intensidades dos sinais em 1456 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹ fornece informações sobre o teor de CH₂ presente no material, o que está diretamente relacionado ao dieno, já que a copolimerização promove a ciclização intramolecular, responsável pelo aumento de carbonos do tipo CH₂ e CH. A vibração de deformação angular na frequência de 1375 cm⁻¹ é estritamente ligada à metila, enquanto que o sinal em 1456 cm⁻¹ se refere às deformações angulares metilênica simétrica no plano e metílica assimétrica, a razão entre essas intensidades está indicada na Figura 4.14 ao lado dos picos citados. A redução da razão T_{1456}/T_{1375} representa o aumento dos grupos CH₂ presentes no ciclo. Na região de 910 cm⁻¹, que corresponde à ligação vinílica pendente, não há presença de nenhuma banda de absorção (PIETIKÄINEN *et al.*, 1999, SILVERSTEIN *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2007; PALOMINO *et al.*, 2007).

O espectro do polipropileno puro e seus copolímeros sintetizados com CatB e 1,7-octadieno é apresentado na Figura 4.15. A presença dos ciclos desloca a banda de absorção da deformação angular simétrica no plano do CH₂ de 1456 para 1454 cm⁻¹ (copolímeros), quando comparado ao polipropileno puro (PPBb). Novamente a razão T_{1456}/T_{1375} foi avaliada como forma de verificar a existência dos grupos CH₂ presentes no ciclo. A ausência de sinais em 1650 e 910 cm⁻¹ indica que não há ligação dupla remanescente. Os dois catalisadores estudados nesta etapa do trabalho promovem a copolimerização dos dienos alifáticos através da formação de ciclos intramoleculares, em detrimento da adição que preserva uma ligação vinílica, conforme verificado também pelas análises de RMN-¹³C (PIETIKÄINEN *et al.*, 1999, SILVERSTEIN *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2007; PALOMINO *et al.*, 2007).

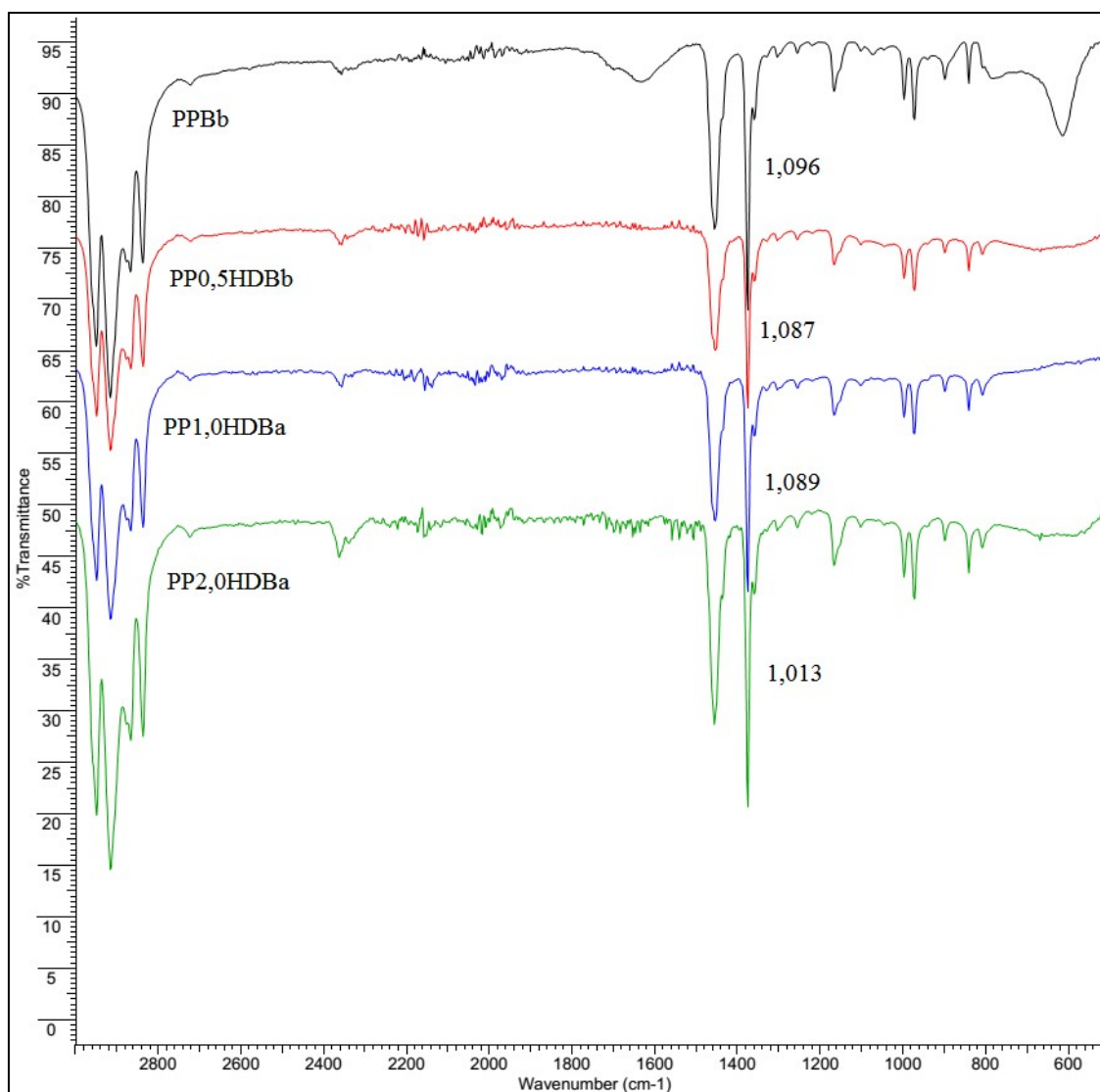


Figura 4.14: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno-*co*-1,5-hexadieno) sintetizados com CatB.

Na Figura 4.16, o espectro de polipropileno puro sintetizado com o catalisador CatB é comparado ao seu copolímero com 5-etilideno-2-norborneno e sua respectiva fração insolúvel em xileno. Na curva do copolímero, a banda em 885 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular simétrica fora do plano de grupos vinilideno. O sinal largo em 1635 cm⁻¹ é característico do estiramento das ligações duplas exocíclicas (C=CH-CH₃), que permanecem intactas após a copolimerização. O pico referente às ligações duplas endocíclicas em 1570 cm⁻¹ não aparece, indicando que a polimerização ocorre no anel de norborneno. Outra evidência de que o copolímero não preserva a porção de norborneno é a ausência de bandas de absorção em 910 cm⁻¹ e do duplete em 717 cm⁻¹, que correspondem à deformação fora do plano das ligações *cis*-CH=CH-,

características deste fragmento. O espectro da fração insolúvel apresenta sinais muito semelhantes àqueles do copolímero total; porém, a absorção decorrente da vibração de estiramento das ligações C–H presentes nos átomos de carbono com hibridação sp^2 ($=C-H$), que ocorre na região de 3082 a 3026 cm^{-1} , e a maior definição da região em 700 cm^{-1} consequência da presença de ligações duplas *cis*-1,2-dissubstituídas, podem ser decorrentes de contaminação por xileno (SHCHAPIN *et al.*, 2007; PAVIA *et al.*, 2010).

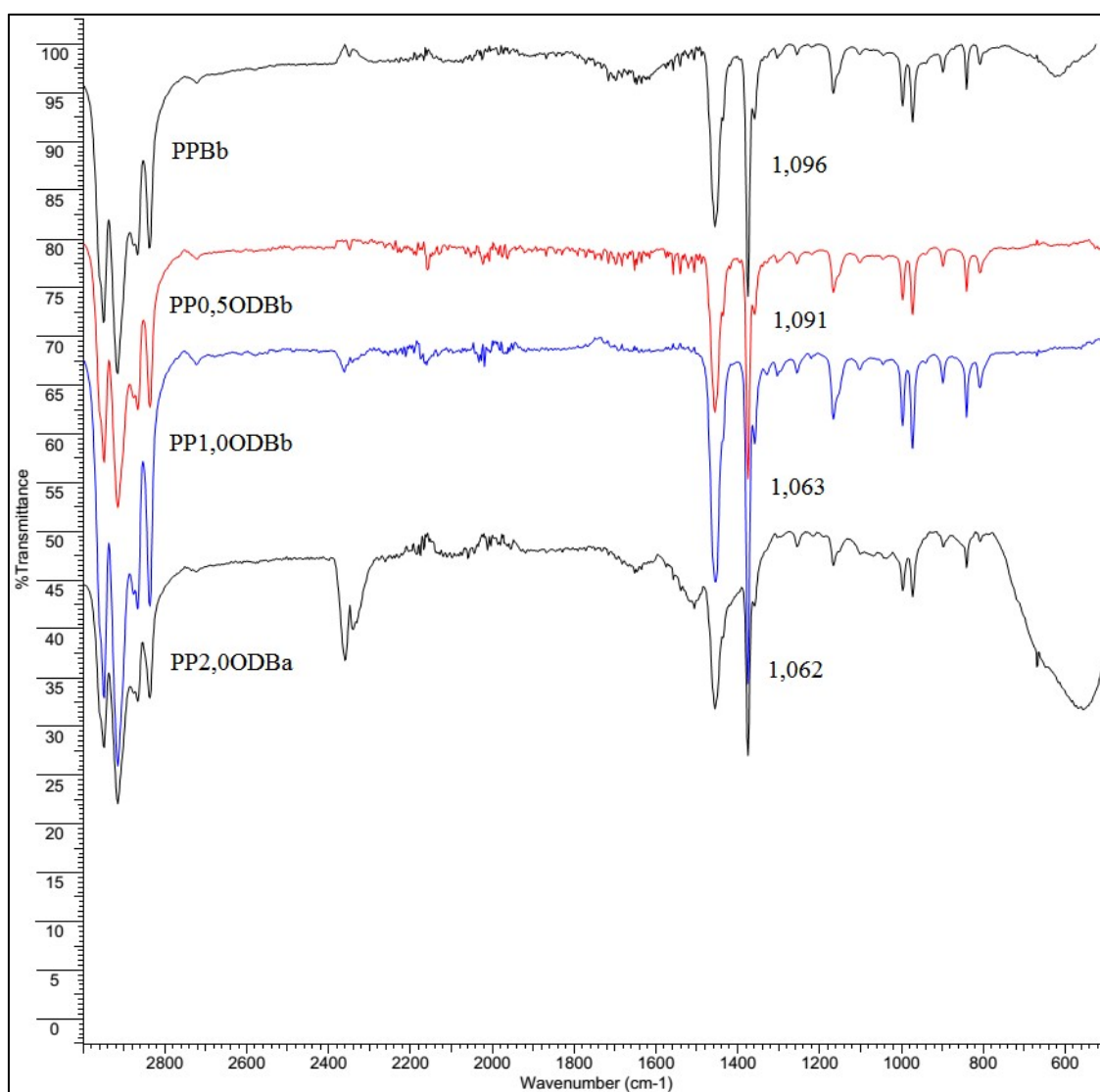


Figura 4.15: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno-*co*-1,7-octadieno) sintetizados com CatB.

Reforçando a ideia da possibilidade de contaminação pelo solvente, a Figura 4.17, apresenta as curvas das frações de polipropileno extraídas com xileno com bandas

em baixa frequência semelhantes àquelas apresentadas na fração insolúvel do PPENB2,5B. Além do sinal em 1600 cm^{-1} (estiramento da ligação C=C do anel), ocorrem também picos entre $1950 - 1800\text{ cm}^{-1}$, resultantes da vibração harmônica, e sinais em 1068 e 1028 cm^{-1} , decorrentes da deformação angular da ligação C–H no plano, bastante representativos de anel aromático. Outra evidência é a extensão da região de vibrações típicas do estiramento das ligações C–H, com bandas localizadas além da frequência de 3000 cm^{-1} , que ocorre na fração solúvel de PPBb. A curva de absorção da fração insolúvel do polipropileno produzido com CatB apresenta o mesmo comportamento da curva do polipropileno total (PPBb), indicando que o material produzido é preferencialmente insolúvel por causa de sua cristalinidade. O mesmo foi observado no polímero sintetizado com CatA (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; PAVIA *et al.*, 2010).

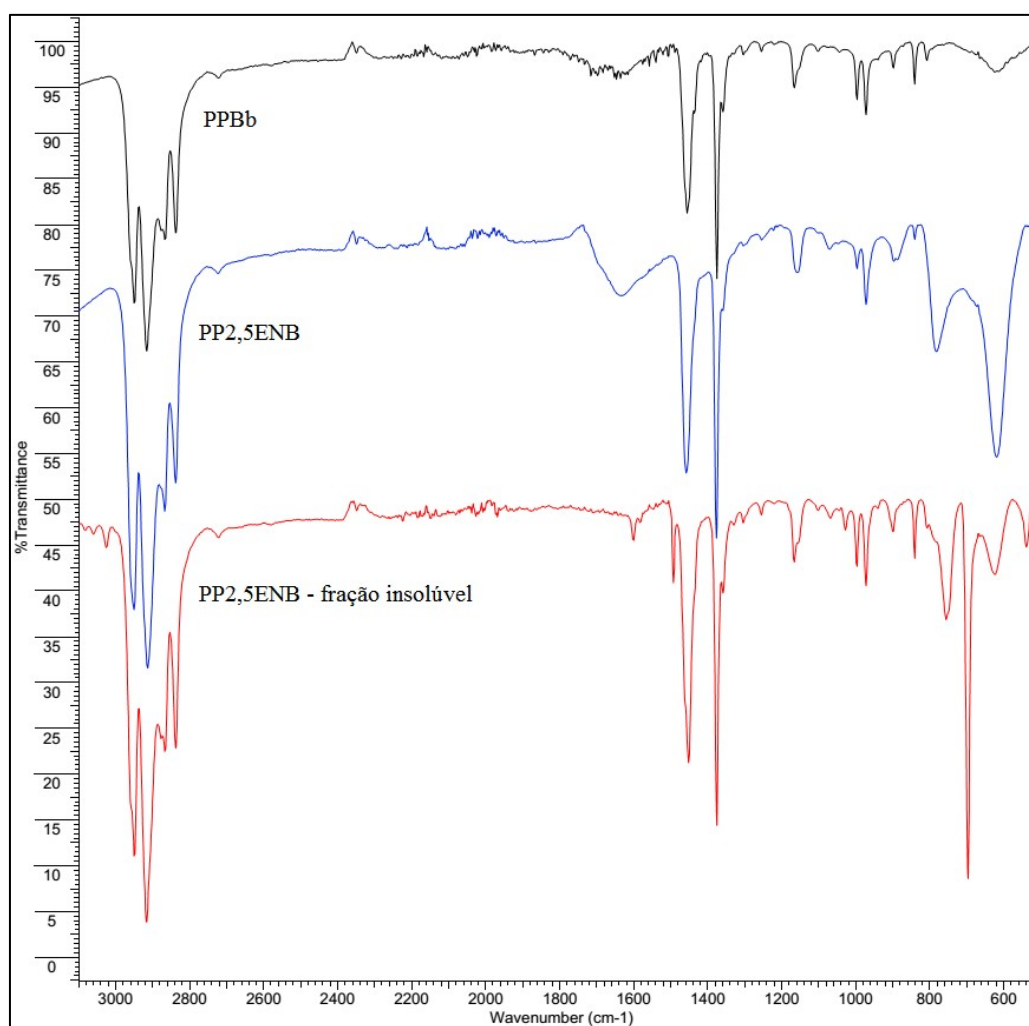


Figura 4.16: Espectro de FT-IR de polipropileno e poli(propileno-co-5-etilideno-2-norborneno) sintetizados com CatB.

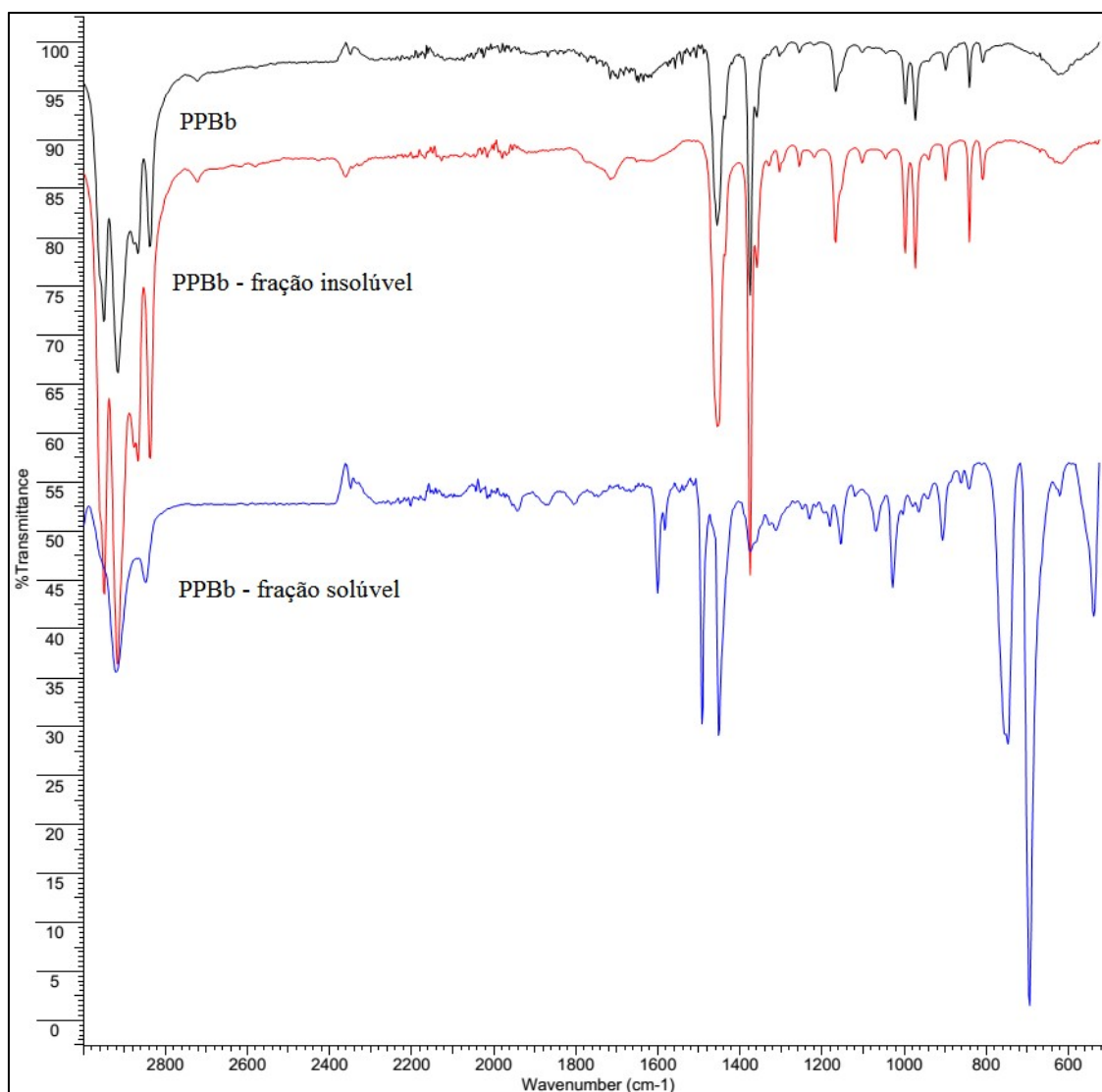


Figura 4.17: Espectro de FT-IR das frações de polipropileno sintetizado com CatB separadas pelo teste de solubilidade em xileno.

4.3.4 *Comportamento Térmico*

A análise do comportamento térmico foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do material polimérico. As entalpias de transição de fase usadas no cálculo da cristalinidade (X_c) podem fornecer informações sobre a modificação na estrutura do polímero promovida pelo comonômero. Na Figura 4.18 é possível observar que as temperaturas de fusão e cristalização dos materiais sintetizados com CatA sofreram pouca alteração com a presença do dieno. Ainda assim, foi possível observar uma ligeira redução desses valores, com exceção da amostra PPOD2,0A produzida em duas etapas, como já citado anteriormente. A introdução de

um comonômero na cadeia polimérica cria descontinuidades que reduzem a cristalinidade, facilitando a mobilidade intrínseca da cadeia e diminuindo a temperatura de fusão do polímero. Para o polímero sintetizado em duas etapas ocorreu predominância da estrutura de polipropileno isotático; por isso, o aumento das temperaturas de fusão e cristalização. A redução das temperaturas de transição é muito importante em diversas aplicações, já que o processamento do material pode ser feito a temperaturas mais baixas.

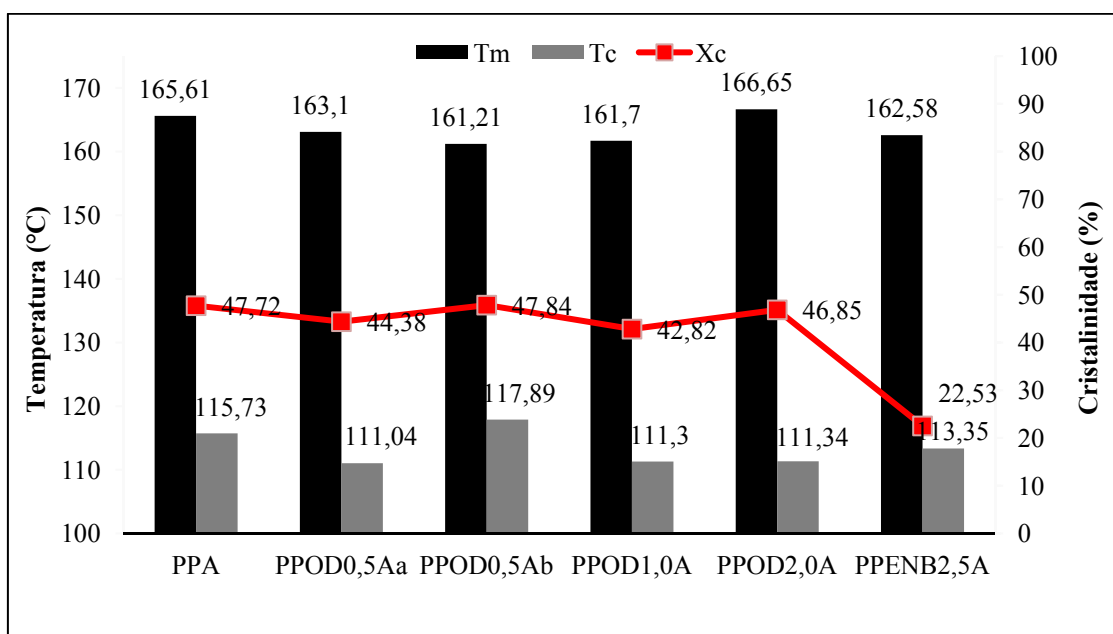


Figura 4.18: Efeito dos comonômeros sobre as transições térmicas e cristalinidade dos copolímeros sintetizados com CatA.

Na Figura 4.19 as temperaturas de transição térmica e a cristalinidade dos copolímeros são comparadas à do homopolímero sintetizado com o catalisador CatB. A inserção dos comonômeros promove maior desestruturação da rede cristalina de polipropileno isotático, quando comparado ao material sintetizado com CatA. Pequenas imperfeições na estrutura da cadeia fazem com que menos energia seja necessária para fusão do polímero, reduzindo, conseqüentemente, as temperaturas de fusão dos materiais com dienos. O sistema catalítico CatB se mostrou mais sensível à presença dos comonômeros do que CatA, principalmente para o 5-etilideno-2 norborneno, que é responsável pela queda mais pronunciada na temperatura de fusão e na cristalinidade do polímero, pois proporciona maior desorganização na fase cristalina.

As temperaturas de fusão e a estrutura da cadeia dos polímeros sintetizados com os catalisadores utilizados nesta etapa do estudo apresentaram comportamentos semelhantes ao dos materiais obtidos com o catalisador MUD ZN 111-2, específico para polimerização em massa, mas aplicado à polimerização em lama com sucesso (LIMA, 2010).

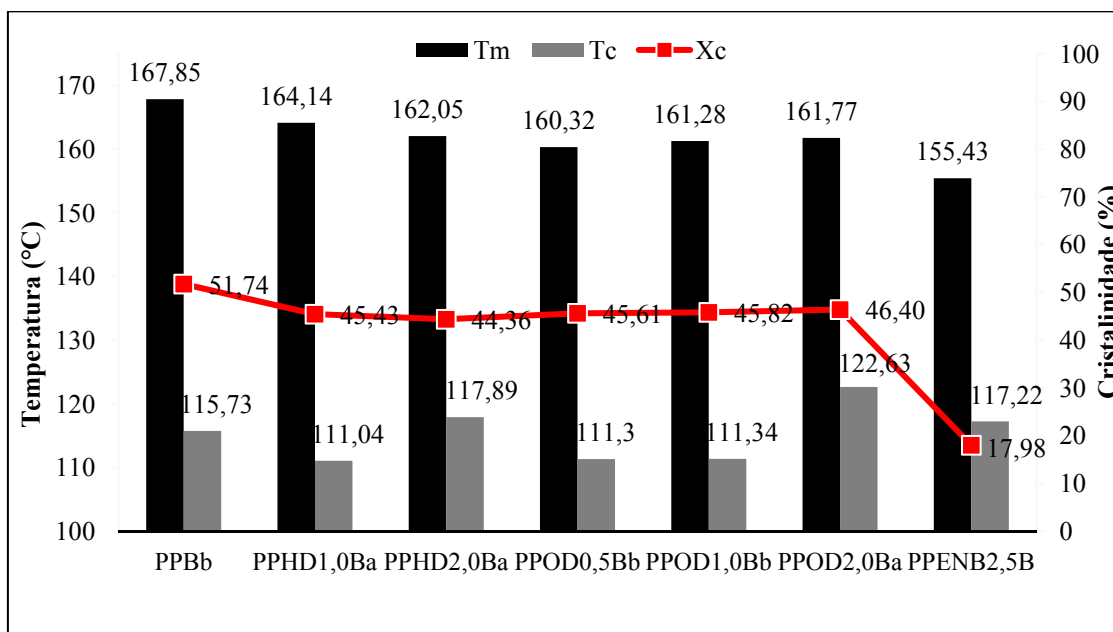


Figura 4.19: Efeito dos comonômeros sobre as transições térmicas e cristalinidade dos copolímeros sintetizados com CatB.

Em algumas situações, como na presença de poucas ligações vinílicas ou baixa incorporação do dieno, é possível verificar se a copolimerização realmente ocorreu com auxílio da análise do comportamento térmico das amostras reagidas com peróxido de benzoíla sob aquecimento. O peróxido, quando aquecido, é um agente oxidante extremamente ativo que reage com as prováveis insaturações da cadeia e pode realizar abertura dos anéis de carbono, formando frações reticuladas no material. Desta forma é simulado o processo de oxidação que o copolímero pode sofrer durante as análises de infravermelho e ressonância magnética, o que interfere nos espectros gerados e os sinais menos intensos (MARQUES, 1993).

Outro aspecto avaliado no teste de graftização foi a incorporação do dieno à cadeia por meio da formação de ciclos. Os ciclos pertencentes às ramificações do copolímero de polipropileno podem ser abertos quando aquecidos na presença de peróxido de benzoíla. Havendo a graftização completa do material através das reações

secundárias iniciadas pelo peróxido, não ocorrem transições térmicas e a curva resultante deste processo não apresenta pico endotérmico.

Observando a Figura 4.20, é notada uma redução das temperaturas de fusão dos polímeros no processo com peróxido de benzoíla, após aquecimento prévio na estufa, antes de passar pela análise de DSC. Nas amostras sem este aquecimento prévio, a redução da T_m é pouco significativa (dentro do erro de leitura do equipamento), com exceção do polipropileno sintetizado com CatB, que aparentemente sofreu degradação das cadeias apenas com o aquecimento no equipamento de análise. O agente de oxidação foi responsável por promover a desestruturação da região cristalina, uma vez que a redução da temperatura de fusão foi observada também nos homopolímeros. Desta maneira, não é possível inferir a influência do comonômero sobre o processo de oxidação nem afirmar se ocorreu interferência nas análises de RMN- ^{13}C e FT-IR pela oxidação das amostras durante as corridas. Tudo parece indicar que o comonômero não gera duplas pendentes nas ramificações laterais decorrentes da incorporação do comonômero.

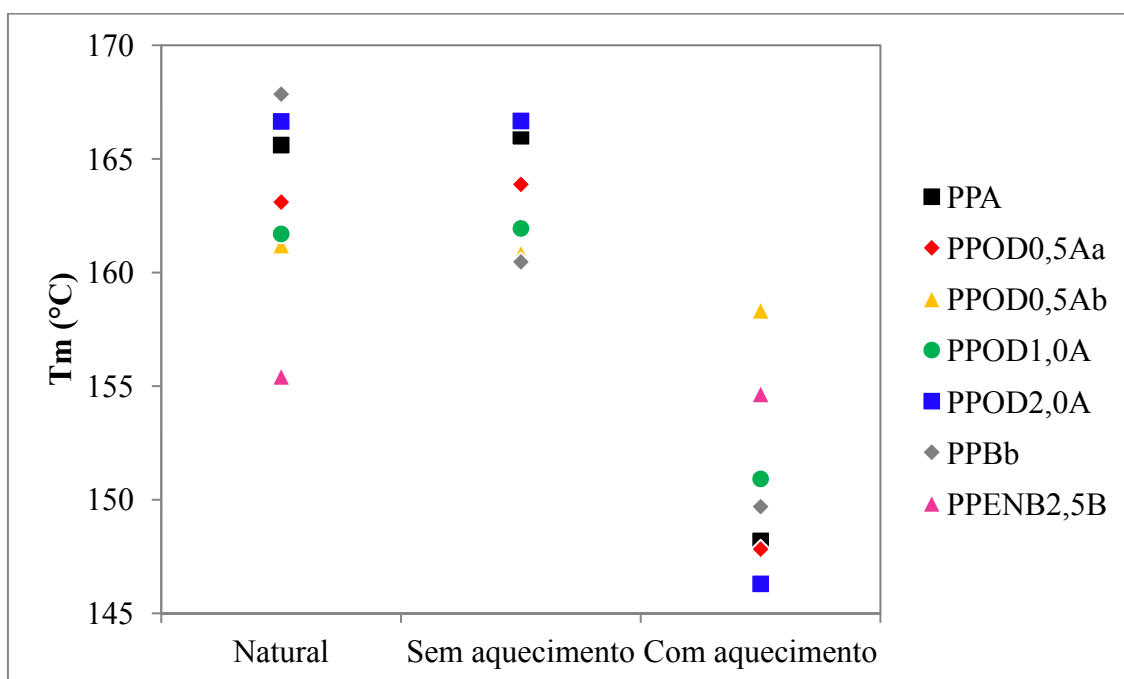


Figura 4.20: Efeito do peróxido de benzoíla sobre a temperatura de fusão de alguns copolímeros.

4.3.5 *Massas Molares*

O índice de fluidez (IF) pode ser tomado como uma evidência experimental da incorporação dos dienos à cadeia de polipropileno e resultados de IF podem relacionar propriedades reológicas às massas molares médias. Entretanto, por se tratar de um método indicativo, correlações deste parâmetro com propriedades dos polímeros como a massa molar devem ser feitas de forma cuidadosa, já que dependem da velocidade de escoamento, temperatura e características moleculares básicas (LATADO *et al.*, 2001; ASUA, 2007,).

Para copolímeros de impacto, tanto a massa molar ponderal média quanto o teor da fase elastomérica são importantes para descrever variações no IF. Isto ocorre porque a viscosidade da fase elastomérica é muito diferente da viscosidade da matriz de polipropileno. Além disso, o índice de polidispersão (IPD) pode ser uma variável importante para o IF, uma vez que o aumento do IPD é proporcionado pelo aumento de moléculas menores no polímero. O efeito plastificante, promovido por moléculas menores que deslizam com maior facilidade através da massa fundida, ocasiona redução da viscosidade intrínseca, resultando em aumento do IF (LATADO *et al.*, 2001).

De acordo com a Tabela 4.4, os IF's dos copolímeros de 1,5-hexadieno foram superiores aos valores dos homopolímeros. Como esta medida é inversamente proporcional à viscosidade, isto indica que o comonômero favorece um comportamento plástico do material. Já os copolímeros de 1,7-octadieno apresentaram redução dos índices de fluidez em relação ao polipropileno puro, o que indica uma resina mais resistente, porém com maior tendência à fratura quando aquecida (ROCHA *et al.*, 1994).

Observando a Figura 4.21, os comportamentos descritos acima ficam mais evidentes. O IF dos materiais com 1,5-hexadieno se encontram acima da referência de PP, o que pode ser avaliado como redução da massa molar na presença do comonômero. O IF dos copolímeros de 1,7-octadieno são inferiores ao do homopolímero, podendo ser interpretado como aumento da massa molar.

Na Figura 4.22, a massa molar ponderal média obtida por SEC apresentou um comportamento mais sensível à presença do 1,7-octadieno, com aumento dos valores à medida que a incorporação do comonômero também aumentou, corroborando o comportamento observado no índice de fluidez. Nos copolímeros de 1,5-hexadieno

houve pequena redução na massa molar em relação ao polipropileno puro, porém menos significativa. Este resultado pode demonstrar a baixa incorporação do comonômero, que também pode ser evidenciada pela atividade catalítica deste sistema, que sofreu queda mais branda quando comparada à redução de atividade promovida pelo 1,7-octadieno.

Tabela 4.4: Índice de fluidez dos polímeros sintetizados com catalisador CatB.

Experimento	1,5-Hexadieno (% molar)	1,7-Octadieno (% molar)	Índice de Fluidez (g/10 min)
PPBb	0	0	11,6
PPBc	0	0	10,0
PPHD0,5Ba	0,5	0	15,7
PPHD0,5Bb	0,5	0	14,0
PPHD1,0Ba	1,0	0	11,5
PPHD1,0Bb	1,0	0	14,0
PPHD2,0Ba	2,0	0	11,5
PPHD2,0Bb	2,0	0	16,6
PPOD0,5Ba	0	0,5	8,1
PPOD0,5Bb	0	0,5	7,6
PPOD1,0Ba	0	1,0	3,4
PPOD1,0Bb	0	1,0	5,1
PPOD2,0Ba	0	2,0	4,6
PPOD2,0Bb	0	2,0	1,9

O índice de polidispersão (IPD) dos polipropilenos produzidos com o catalisador CatB apresenta o mesmo comportamento para ambos comonômeros alifáticos: o IPD diminui quando há redução da reatividade do par monomérico, o que ocorre à medida que mais dieno é inserido no meio reacional (ODIAN, 2004). Como apresentado na Figura 4.23, a distribuição de tamanhos de cadeia dos copolímeros com 0,5% de dieno alimentado é menos homogênea do que no material sintetizado com 2% de

comonômero. Os cromatogramas (Apêndice B) de todos os polímeros analisados apresentaram curvas de distribuição de tamanhos cadeias monomodais.

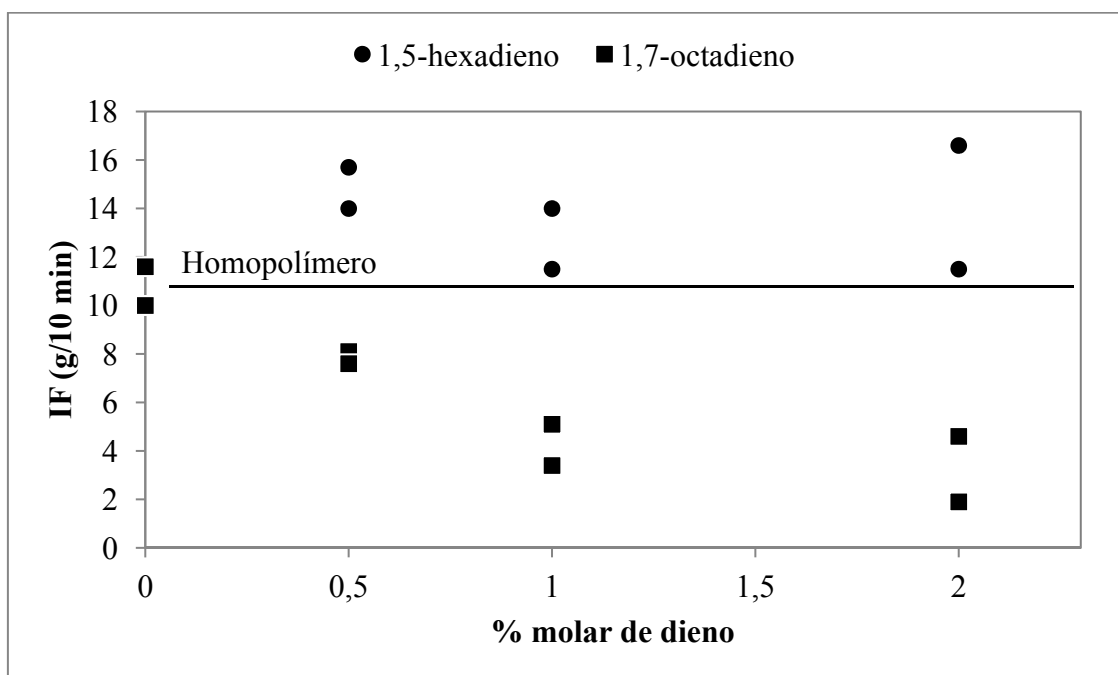


Figura 4.21: Comportamento do índice de fluidez na presença dos dienos alifáticos.

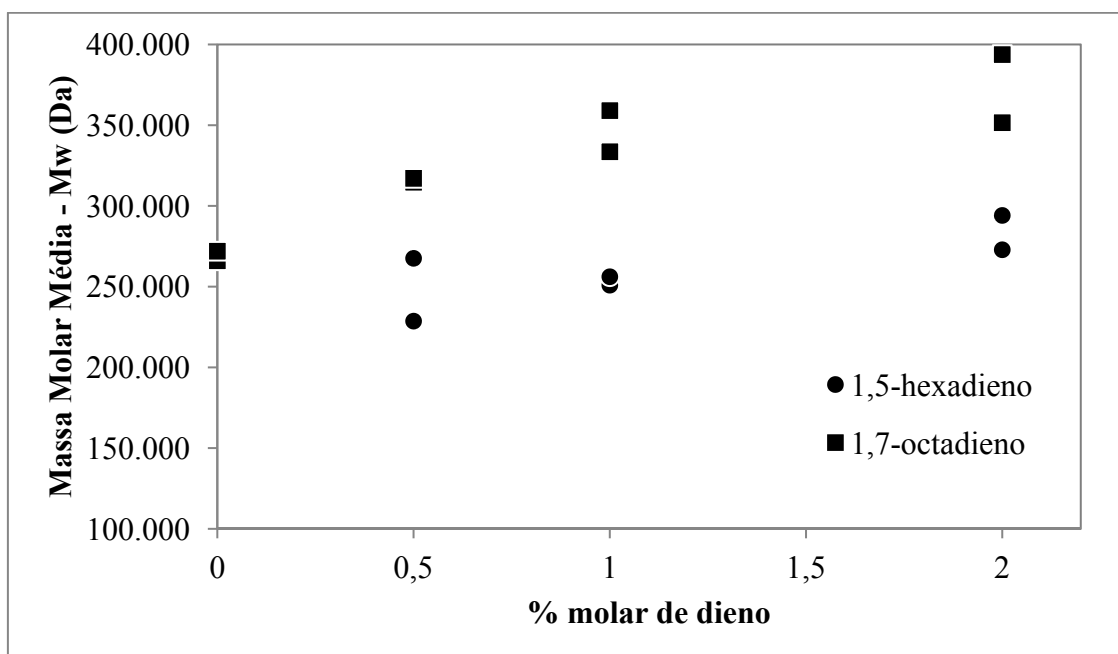


Figura 4.22: Massas molares médias dos polímeros sintetizados com catalisador CatB.

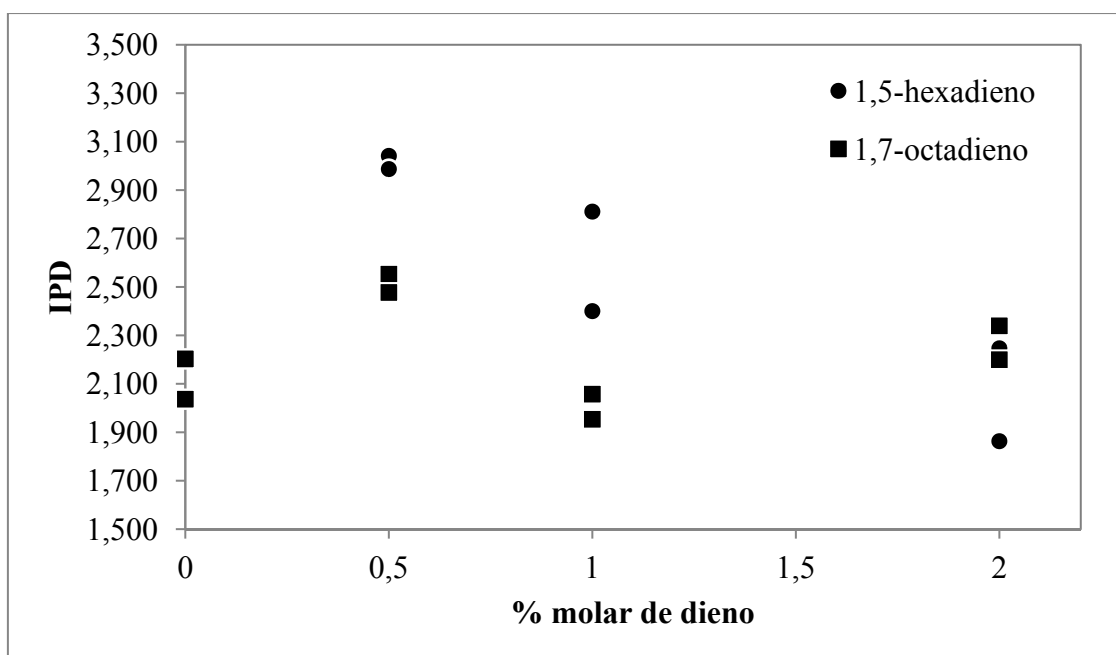


Figura 4.23: Índice de polidispersão dos polímeros sintetizados com catalisador CatB.

Os resultados obtidos parecem indicar a ocorrência de efeitos ainda não reportados. O aumento de massa molar média pode estar relacionado à ocorrência de alguma reticulação que não pode ser detectada por técnicas de RMN e FT-IR. Mesmo no caso de 1,5-hexadieno, o aumento do IF não pode ser explicado pela redução de massa molar, sugerindo mudanças de estrutura molecular do polímero. De maneira geral, a incorporação do comonômero deveria resultar em redução de massa molar do polímero, em função da menor reatividade do comonômero.

4.3.6 *Viscoelasticidade*

A viscoelasticidade é uma propriedade característica dos polímeros e influencia a aplicação das resinas, estando associada à capacidade de armazenamento e dissipação da energia imposta por uma sollicitação mecânica. Materiais viscoelásticos possuem resposta intermediária ao comportamento totalmente sólido e líquido. A componente sólida da resposta do sistema, dada uma frequência particular, é caracterizada pelo módulo elástico G' (armazenamento ou estocagem), que determina a habilidade do material para armazenar energia. A componente líquida é descrita pelo módulo viscoso G'' (perda), que determina a habilidade do material em dissipar energia sob a forma de calor. $\tan\delta$ é uma medida de amortecimento do material e consiste na relação entre G''

e G' . A viscosidade medida em um experimento de oscilação é uma Viscosidade Complexa (η^*) e contém um componente elástico e outro dinâmico, correspondente à viscosidade em regime constante (STROBL, 2007; KREVELEN & NIJENHUIS, 2009).

As mudanças nas propriedades viscoelásticas do polipropileno mediante incorporação dos dienos foram avaliadas com auxílio de testes dinâmico-mecânicos e reológicos, conforme Figura 4.24 a Figura 4.27. As curvas que descrevem a viscosidade complexa e o módulo de armazenamento a 200 °C dos polipropilenos copolimerizados com 1,5-hexadieno se encontram abaixo da curva do homopolímero, sugerindo uma pequena redução da rigidez dos copolímeros em relação ao homopolímero. As mudanças, no entanto, não são muito pronunciadas, de maneira que os materiais avaliados parecem ter rigidez similar à dos homopolímeros. Esses resultados reproduzem o comportamento da massa molar média, indicando que essa medida viscoelástica está relacionada principalmente ao tamanho das cadeias. De forma similar, os copolímeros de 1,7-octadieno apresentam curvas de viscosidade intrínseca e módulo de estocagem acima da curva do homopolímero, descrevendo o aumento similar das massas molares observada na presença desses dienos.

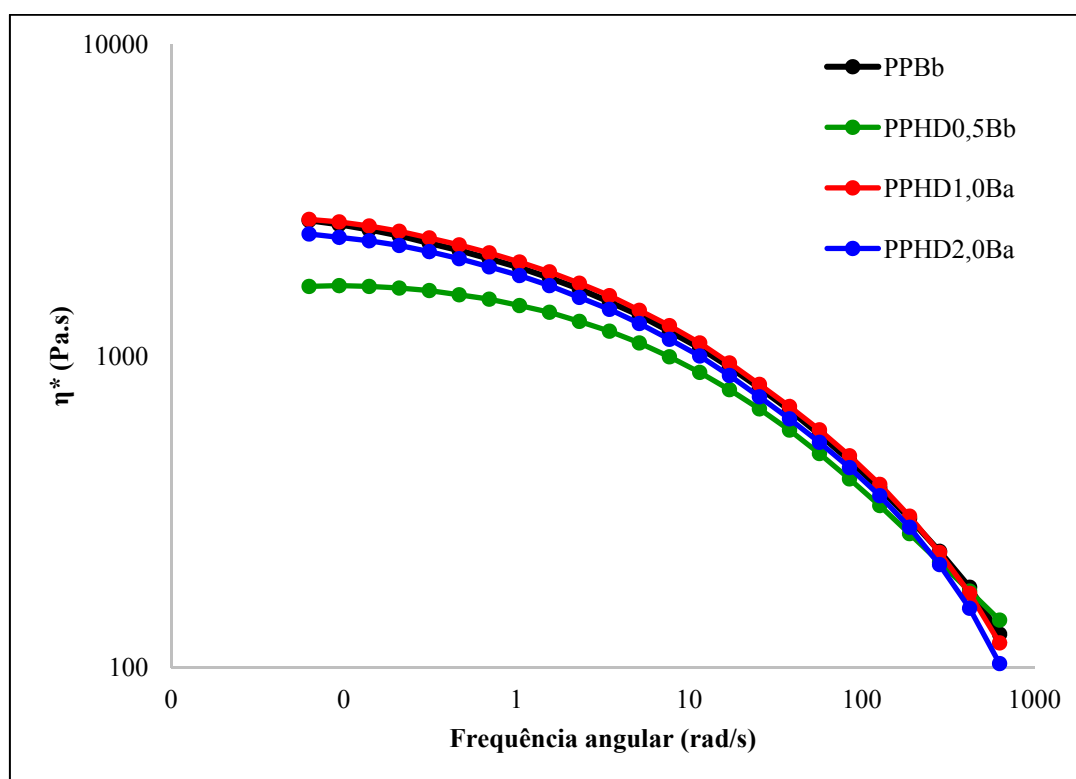


Figura 4.24: Viscosidade complexa a 200 °C dos copolímeros de 1,5-hexadieno sintetizados com CatB.

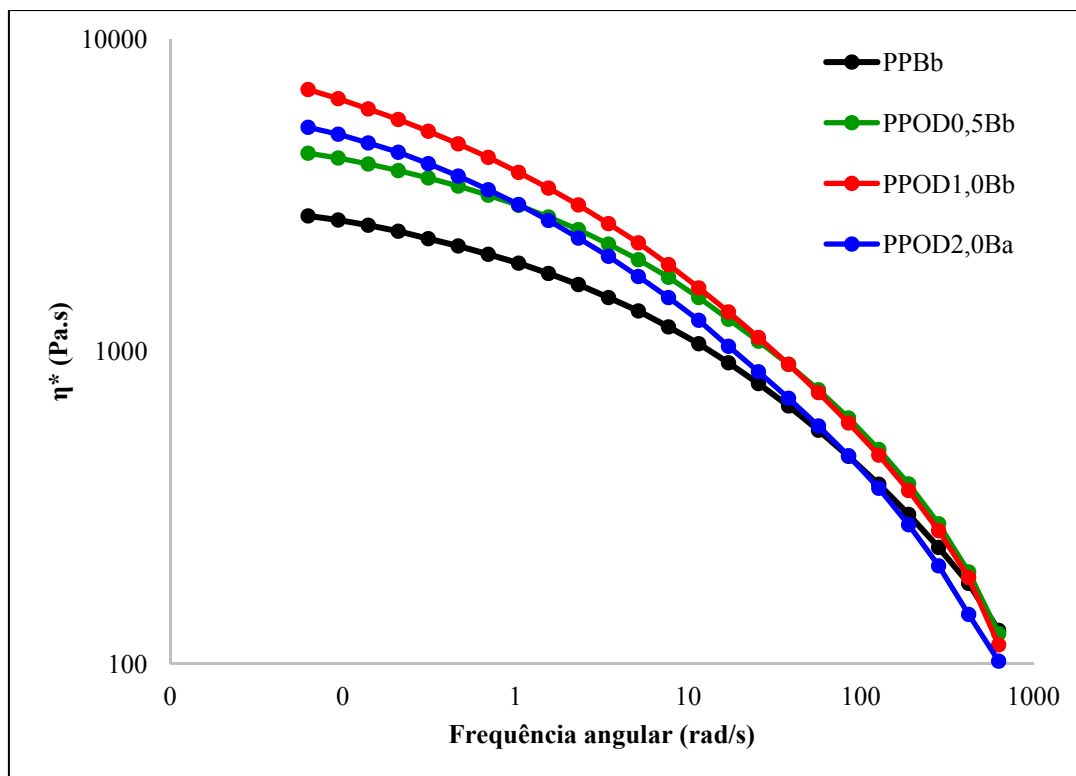


Figura 4.25: Viscosidade complexa a 200 °C dos copolímeros de 1,7-octadieno sintetizados com CatB.

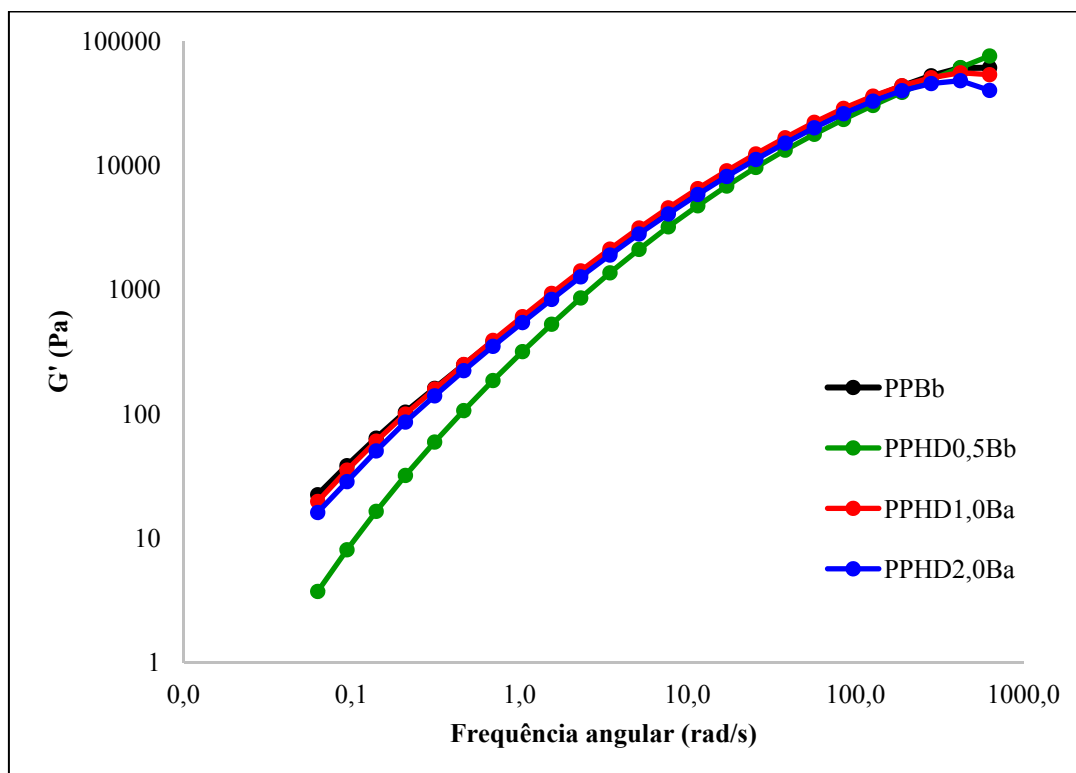


Figura 4.26: Módulo de estocagem a 200 °C dos copolímeros de 1,5-hexadieno sintetizados com CatB.

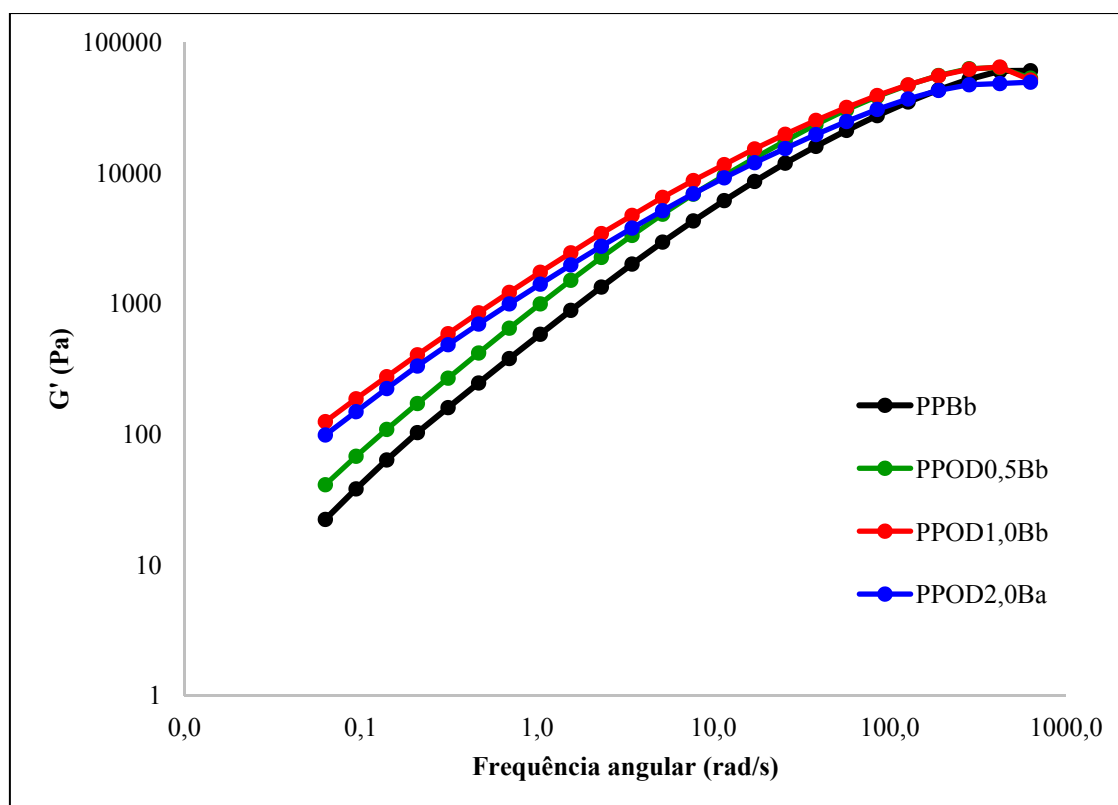


Figura 4.27: Módulo de estocagem a 200 °C dos copolímeros de 1,7-octadieno sintetizados com CatB.

A Tabela 4.5 mostra a caracterização de algumas propriedades relevantes do ensaio de DMA, como os máximos das curvas de módulo viscoso e $\text{Tan}\delta$. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de elástico e pelos máximos das curvas de módulo viscoso e $\text{Tan}\delta$ em função da temperatura. O máximo observado na curva de módulo de viscoso *versus* temperatura corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico. A região da transição vítrea deve-se à alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos micro-Brownianos dos segmentos da cadeia principal. Como o $\text{Tan}\delta$ é a razão entre os módulos viscoso e elástico, o valor máximo se encontra na região próxima ao máximo observado na curva do módulo viscoso, porém em maiores temperaturas. Por esta razão, o $\text{Tan}\delta$ é uma medida indireta da temperatura de transição vítrea e da resistência ao impacto dos materiais. A redução de $\text{Tan}\delta$ numa temperatura fixa mostra o aumento relativo do módulo viscoso, podendo identificar uma perda de rigidez (redução do módulo elástico) ou uma redução da capacidade de fluidez e da resistência ao impacto (aumento do

módulo viscoso). Os dados de IF indicam redução expressiva do índice de fluidez para o 1,7-octadieno e aumento moderado do IF para 1,5-hexadieno. Como $\text{Tan}\delta$ é reduzido para ambos os copolímeros, verifica-se que a fluidez não pode caracterizar de forma inequívoca seu comportamento, pois parece claro que a presença do comonômero afeta o desempenho mecânico do produto obtido (MARK *et al.*, 1988).

Tabela 4.5: Dados da análise de DMA (varredura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) dos polímeros sintetizados com CatB.

Experimento	Ponto de máximo - Módulo Viscoso ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de máximo - $\text{Tan}\delta$ ($^{\circ}\text{C}$)	Módulo Elástico à 23°C (MPa)
PPBb	1,72	5,92	1826
PPHD0,5Bb	1,61	5,62	1859
PPHD1,0Ba	0,95	4,90	1650
PPHD2,0Ba	1,17	4,79	1877
PPOD0,5Bb	1,04	5,16	1888
PPOD1,0Bb	2,15	5,80	1899
PPOD2,0Ba	1,57	5,58	1625

4.3.7 Morfologia

A análise das micrografias dos copolímeros de propeno / 1,7-octadieno na Figura 4.28 mostra que o homopolímero e os materiais produzidos com este dieno apresentaram morfologia regular, o que possibilitou o cálculo da distribuição de tamanhos de partículas e do diâmetro médio através do programa PSDA. Observando Figura 4.29, a presença do comonômero causa redução do diâmetro médio das partículas em relação ao polipropileno, em função das menores atividades catalíticas. A exceção foi o PPOD2,0A que, por ter sido sintetizado em duas etapas, apresentou alta

produtividade e partículas recobertas, consequentemente com maior diâmetro médio. Em todos os materiais analisados a distribuição de tamanho a partir do percentual volumétrico ocupado por cada partícula pode induzir a uma leitura equivocada das características do polímero, uma vez que poucas partículas com diâmetro muito grande são responsáveis pelo desvio do caráter gaussiano.

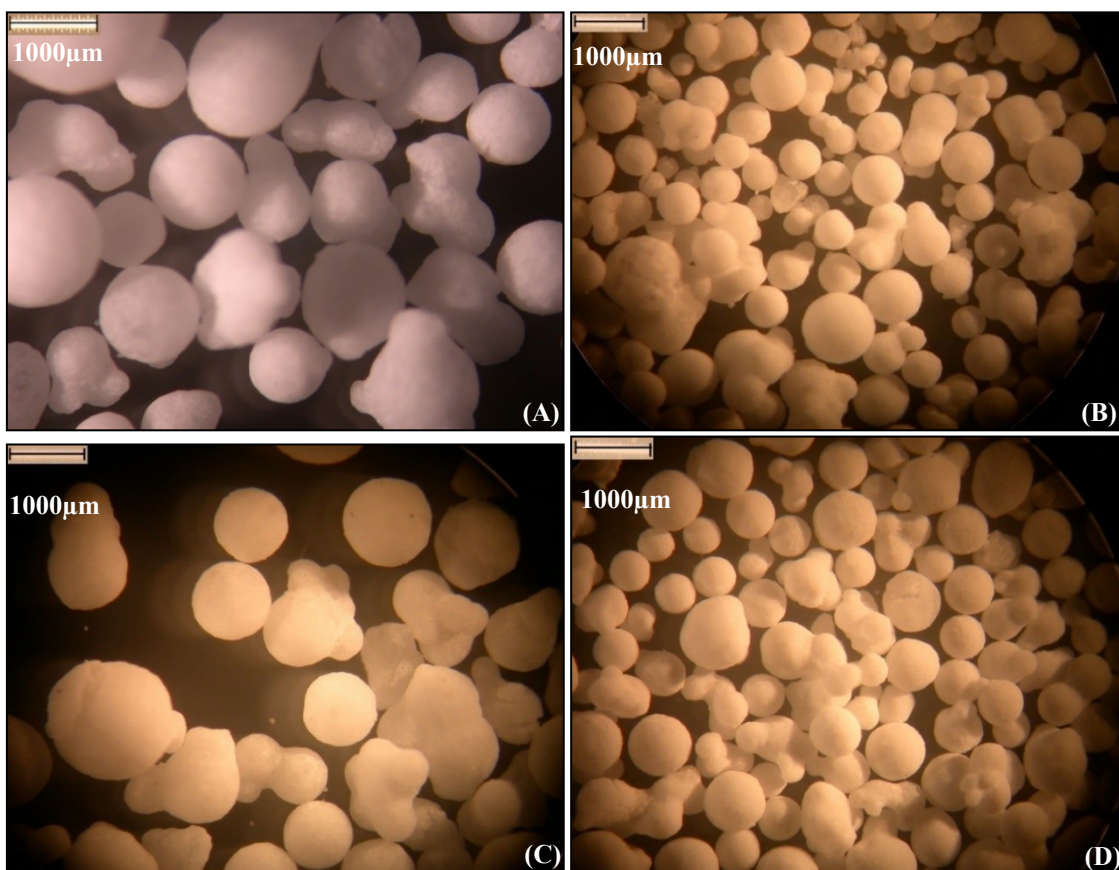


Figura 4.28: Micrografias das amostras sintetizadas com CatA e 1,7-octadieno. (A) PPA; (B) PPOD0,5Ab; (C) PPOD1,0A; (D) PPOD2,0A.

Na Figura 4.30 e Figura 4.31 é possível observar que os copolímeros de propeno e ENB produzidos com ambos catalisadores, CatA e CatB, possuem morfologia flocular. Os finos se aglomeram ao redor das partículas de polímero, que se tornam mais elastoméricas. Apesar disso, é importante enfatizar que as partículas não são pegajosas e fluem com naturalidade quando submetidas ao campo gravitacional. Estes copolímeros não puderam ser processados com o programa PSDA 1.0 para o cálculo da distribuição por causa do formato irregular e da aglomeração das partículas.

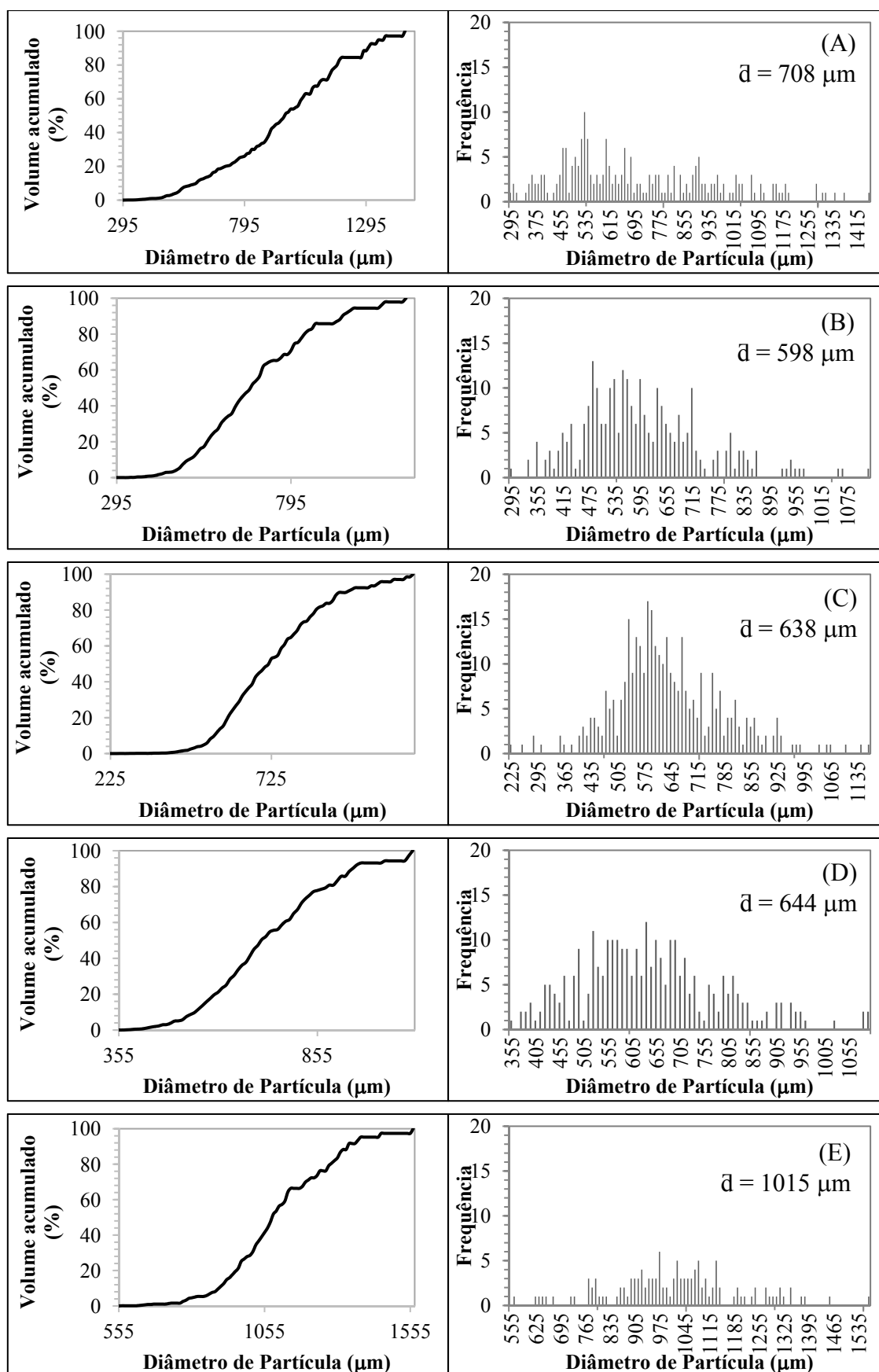


Figura 4.29: Distribuição de tamanhos de partícula das amostras sintetizadas com CatA. (A) PPA; (B) PPOD0,5Aa; (C) PPOD0,5Ab; (D) PPOD1,0A; (E) PPOD2,0A.

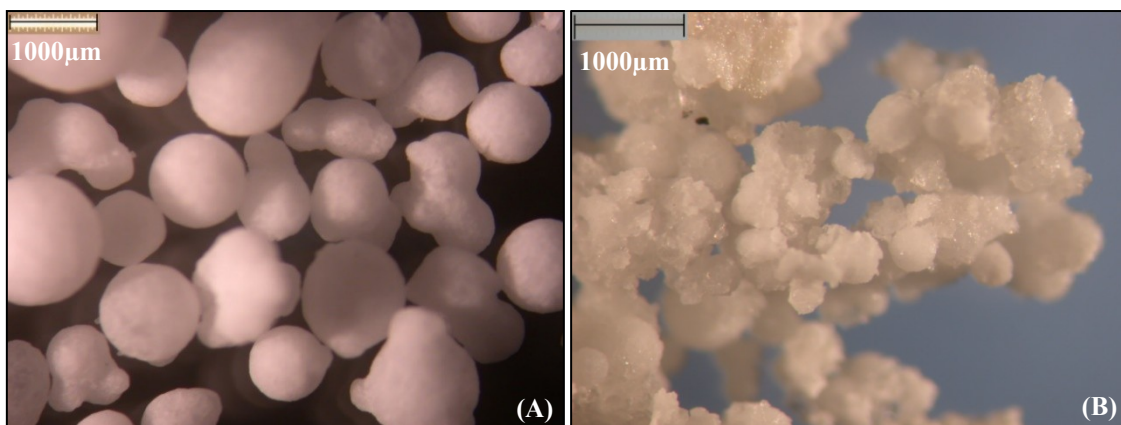


Figura 4.30: Micrografia da amostra sintetizada com CatA e 2-etilideno-5-norborneno.
(A) PPA; (B) PPENB2,5A.

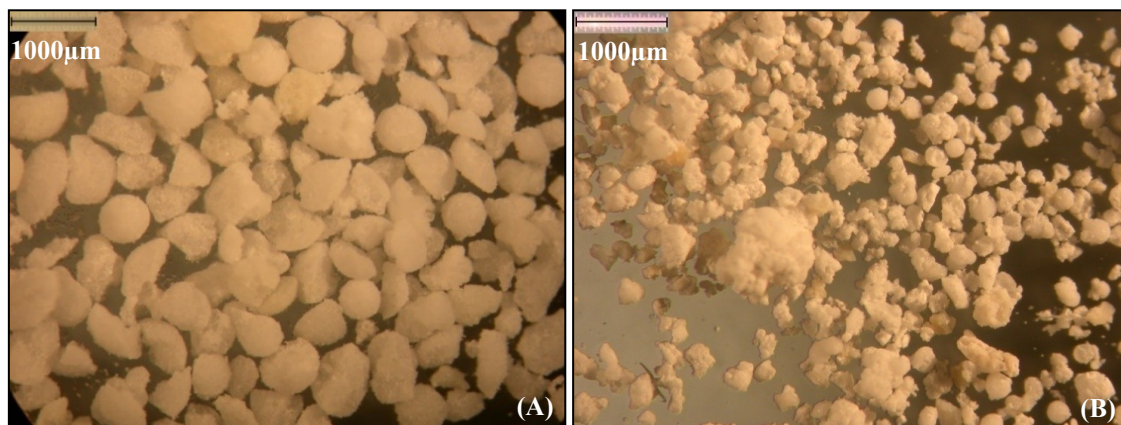


Figura 4.31: Micrografia da amostra sintetizada com CatB e 2-etilideno-5-norborneno.
(A) PPBb; (B) PPENB2,5B.

4.3.8 Densidade

Os resultados obtidos nos ensaios de densidade por picnometria com as amostras sintetizadas com CatA mostrados na Tabela 4.6 indicam uma pequena redução dos valores de densidade, uma vez que a presença de comonômero provocou uma modificação na forma da partícula. A redução de densidades está provavelmente relacionada à desorganização estrutural da molécula e à morfologia floclulenta do pó obtido principalmente na presença do dieno cíclico. No entanto, a forma da partícula não deveria influenciar a densidade específica, mas somente a densidade aparente.

Tabela 4.6: Densidade dos polímeros sintetizados com CatA.

Experimento	Densidade (g/mL)	Erro 95% de confiança (g/mL)
PPA	0,9078	0,0090
PPOD0,5Ab	0,8455	0,0166
PPOD1,0A	0,8732	0,0167
PPOD2,0A	0,8659	0,0182
PPENB2,5A	0,8688	0,0201

Os resultados dos ensaios de densidade mostrados diferem bastante, a depender do nível de incorporação e do tipo de comonômero. Nos copolímeros com 0,5% (R16) e 1,0% (R18) de 1,7-octadieno alimentado ocorreu um aumento da densidade seguido de uma queda acentuada para o material com 2,0% de dieno alimentado. Nos polímeros produzidos com 1,5-hexadieno o comportamento foi exatamente oposto ao exibido pelos copolímeros de 1,7-octadieno: nas reações com 0,5% (R22) e 1,0% (R23) de comonômero ocorreu redução apreciável da densidade em relação ao polipropileno (R13), seguido do aumento de densidade do material produzido no experimento R25. No entanto, como os efeitos são pequenos e da ordem das incertezas experimentais, pode-se dizer que as densidades permanecem essencialmente constantes nas condições analisadas e não devem ser usadas como provas inequívocas da incorporação do comonômero nem de mudanças das propriedades finais desses materiais.

Na Tabela 4.7 é possível notar que o sistema catalítico CatB é mais sensível à presença dos comonômeros no que diz respeito à redução da densidade promovida pela modificação das partículas poliméricas. No entanto, não há um comportamento bem estabelecido, possivelmente por causa da própria característica do pó e da incerteza da técnica, sugerindo que a picnometria não é a técnica mais apropriada para avaliação desta propriedade. Uma análise reológica se adequa melhor às condições impostas pela baixa densidade do copolímero.

Tabela 4.7: Densidade dos polímeros sintetizados com CatB.

Experimento	Densidade (g/mL)	Erro 95% de confiança (g/mL)
PPBa	0,9573	0,0426
PPHD0,5Bb	0,8311	0,0076
PPHD1,0Ba	0,8073	0,0159
PPHD2,0Ba	0,8439	0,0134
PPOD0,5Bb	0,8470	0,0088
PPOD1,0Bb	0,8469	0,0094
PPOD2,0Ba	0,8259	0,0229
PPENB2,5B	0,8668	0,0128

4.4 Considerações finais

O estudo experimental conduzido com catalisadores comerciais em escala de bancada foi realizado com o objetivo principal de avaliar a viabilidade da produção dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno, propeno / 1,7-octadieno e propeno / 5-etilideno-2-norborneno através de polimerizações em massa conduzidas com catalisadores heterogêneos de alta atividade. A produção de copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno e propeno / 1,7-octadieno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa é viável. Já a produção de copolímeros de propeno / 5-etilideno-2-norborneno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa é possível; porém, nas condições estudadas, não se mostrou viável por causa das atividades catalíticas muito baixas. Talvez por este motivo não haja trabalhos reportados com sistemas catalíticos convencionais para copolimerização de propeno e ENB.

As análises do material polimérico revelaram que houve incorporação dos comonômeros, promovendo modificações nas propriedades dos polipropilenos, mesmo com quantidades muito pequenas de dieno alimentado. Observou-se ainda que é possível incorporar os dienos alifáticos de forma significativa na cadeia polimérica através da formação de ciclos intramoleculares. O dieno cíclico foi adicionado à cadeia por meio da quebra da ligação vinílica do norborneno conservando a ligação vinilidênica *exocíclicas*, resultando na diminuição da temperatura de fusão do polímero e no aumento do teor de solúveis em xileno, quando comparada ao homopolímero polipropileno. Medidas de SEC, índice de fluidez e rigidez mostraram que o comportamento do copolímero difere quanto ao tipo do comonômero aplicado. A densidade dos copolímeros também sofreu redução em relação ao polipropileno.

Adicionalmente, partículas poliméricas apresentando boa morfologia podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada. Resinas poliméricas com comportamento unimodal de distribuição de massas molares e com índices de polidispersão em torno de 2-3 podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada.

Como a queda da atividade se mostrou muito acentuada principalmente na presença do 5-etilideno-2-norborneno, os comonômeros selecionados para as reações na planta piloto foram os alifáticos, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. O catalisador escolhido para a sequência do estudo em planta piloto foi o CatB, pois a atividade deste sistema se mostrou menos sensível à presença dos comonômeros. Além disso, os polímeros produzidos apresentaram melhores indícios de incorporação do dieno.

Os testes de graftização com peróxido de benzoíla adicionado a alguns dos polímeros previamente sintetizados via Ziegler-Natta foram conduzidos para verificar reações secundárias do iniciador com abertura do anel intramolecular ou com as duplas ligações laterais, se elas realmente estiverem disponíveis. Os resultados obtidos sugerem que há quebra de ligações na presença do peróxido, mesmo nos homopolímeros puros, e a oxidação do polímero é mais pronunciada quando a amostra do teste é aquecida em estufa antes de ser submetida à análise. Porém, não parece haver formação de reticulação, que indicaria reações entre as ligações duplas. Desta forma, é possível afirmar que elas não ocorrem no sistema estudado.

Além da continuidade das sínteses em planta piloto na presença de quantidades maiores de comonômero, com a finalidade de disponibilizar mais ciclos para as

modificações pós-reator descritas no capítulo a seguir, foram realizados testes em câmara de mistura sob aquecimento e em solução via radicais livres com os copolímeros produzidos via Ziegler-Natta na planta piloto. O objetivo do estudo foi verificar o comportamento do material mediante oxidação em diferentes condições e testar a hipótese de formação de anéis e a possibilidade de graftização de estireno em polipropileno. A compreensão do mecanismo cinético de copolimerização dos dienos é importante para conhecer a sensibilidade dos monômeros à formação de radicais livres e à abertura do anel. A reação radicalar pode constituir uma rota para modificação dos copolímeros numa etapa posterior de extrusão.

CAPÍTULO 5

Síntese de Copolímeros de Propeno/Dieno em Massa com Catalisador Ziegler-Natta Heterogêneo em Planta Piloto

5.1 Introdução

A copolimerização pode ser utilizada como estratégia de modificação das propriedades dos polímeros. A escolha apropriada dos comonômeros permite a ampliação da qualidade dos materiais produzidos, com melhoria na cristalinidade, rigidez, densidade, ponto de fusão, resistência ao impacto e transparência da resina (SILVA, 2006).

As α -olefinas como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno são extensamente aplicadas na copolimerização de eteno e propeno para originar polímeros com ramificações laterais longas e, conseqüentemente, alterar as propriedades de processamento. No entanto, os copolímeros com ciclos inseridos na cadeia principal de polipropileno constituem materiais com boa estabilidade à hidrólise e degradação química, baixa constante dielétrica, excelente transparência e alta temperatura de transição vítrea (T_g) encontrando aplicação como insumo de discos compactos, lentes, dispositivos médicos e materiais ópticos (HENSCHKE, *et al.*, 1997, SUZUKI, *et al.*, 1998, BOGGIONI *et al.*, 2003; KRICHELDORF *et al.*, 2005; CHUM & SWOGGER, 2008; SHI *et al.*, 2011).

Além disso, as estruturas do anel podem alterar a reologia do polímero de forma favorável no que diz respeito à capacidade de processamento. A funcionalização das unidades cíclicas do copolímero é um dos métodos úteis para melhorar as propriedades físicas da resina e as curvas de tensão indicam que as resinas produzidas apresentam características que variam entre propriedades características de materiais termoplásticos e de materiais elastoméricos (NAGA *et al.*, 2006; SHI *et al.*, 2011).

Os anéis podem ser criados nas cadeias de polietileno ou polipropileno por copolimerização com ciclo-alcenos, norbornenos ou dienos lineares, como 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. Por causa da atividade de polimerização mais

elevada dos dienos não conjugados, é mais apropriado escolher a ciclização intramolecular para sintetizar copolímeros contendo maior quantidade de ciclos do que utilizar as ciclo-olefinas diretamente. Dependendo do teor de comonômero alimentado e da temperatura do meio, reações indesejáveis podem acompanhar a copolimerização, tais como a formação de gel por reticulação através da incorporação da segunda ligação dupla pendente ou a degradação do material. O polímero só pode ser processado se o grau de reticulação for inferior a 2% (PIETIKÄINEN *et al.*, 1999; PIETIKÄINEN *et al.*, 2000; NAGA & IMANISHI, 2002; LIMA, 2010).

Existem poucos trabalhos publicados na literatura sobre a síntese de copolímeros à base de propeno e 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno, principalmente utilizando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. Isso talvez se deva ao fato dos dienos poderem ser venenos do catalisador, interagindo com o centro ativo e chegando a impedir a formação de polímero. A grande maioria dos estudos se concentra no uso de catalisadores metalocênicos. Apesar de apresentarem maior atividade e produzirem materiais com menor teor de oligômeros e maior seletividade para a adição do tipo 1-2, quando se utilizam catalisadores de sítio único como o *rac*-Me₂Si(2-Me-4-fenil-Ind)₂ZrCl₂/MAO, resultam em distribuições de massas molares estreitas, que são associadas a janelas de processamento menores devido às mais altas viscosidades (WALTER *et al.*, 2001).

Uma alternativa para a baixa produtividade dos catalisadores Ziegler-Natta é o uso de teores mais baixos de comonômero. Baixos teores de comonômero podem promover as mudanças desejadas nas propriedades finais das resinas, afetando menos a atividade. Além da questão da atividade catalítica, que limita a investigação de catalisadores comerciais, não há reportado estudos que estendam a compreensão dos resultados para um ambiente de maior confiabilidade, como uma planta industrial ou uma planta piloto.

Desta forma, inicialmente foram realizadas reações de síntese dos copolímeros de polipropileno com 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno em massa em escala de bancada e com dois tipos de catalisadores Ziegler-Natta comerciais, com a finalidade de definir o comonômero e o catalisador que seriam utilizados na etapa de trabalho na planta piloto. Como a queda da atividade se mostrou muito acentuada na presença do 5-etilideno-2-norborneno, os comonômeros selecionados para as reações na planta piloto foram o 1,5-hexadieno e o 1,7-octadieno. O catalisador escolhido foi o

CatB, pois a atividade deste sistema se mostrou menos sensível à presença dos comonômeros e os polímeros produzidos apresentaram propriedades que indicaram a incorporação do dieno.

Com o objetivo de avaliar a influência dos dienos sobre as propriedades dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno e propeno / 1,7-octadieno e produzir maiores quantidades das resinas para posteriormente avaliá-las na câmara de mistura sob aquecimento na presença de agentes oxidante e antioxidante, foram realizadas copolimerizações em massa na planta piloto da Braskem S.A. (usando os reatores de bancada do *bunker*). Foi utilizado o catalisador Ziegler-Natta não pré-polimerizado à base $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$ contendo 3,1% em massa de titânio, de 5^o geração com doador interno de elétrons pertencente à família dos diéteres, chamado no presente documento de CatB.

5.2 Reagentes e Procedimentos experimentais

O sistema empregado para conduzir as reações de polimerização em massa na planta piloto para síntese de PPHD e PPOD é descrito a seguir.

5.2.1 Reagentes

Os reagentes foram utilizados mediante tratamento prévio descrito adiante. Os materiais necessários à purificação também são listados a seguir.

- Etanol comercial – usado como recebido para lavagem dos polímeros obtidos e limpeza dos materiais e equipamentos;
- Trietilalumínio (TEA) 10,37% p/p em hexano – usado como cocatalisador;
- Ciclohexil-metil-dimetóxi-silano (Doador C) 4,64% p/p em hexano – usado como doador de elétrons externo;
- 1,5-Hexadieno, fornecido pela Acros Organics (Geel, Bélgica) com 98,5% de pureza – usado após purificação como comonômero;
- 1,7-Octadieno, fornecido pela Merck S.A. (Rio de Janeiro, Brasil) com 98% de pureza – usado após purificação como comonômero;

- CatB (3,1% em massa de Ti) – usado como recebido e pesado por diferença diretamente no funil de adição;
- Propeno pressurizado grau polímero, com pureza de 99,5%– usado como monômero;
- Nitrogênio comercial, fornecido pela White Martins (Triunfo, Brasil) com 99,9% de pureza – usado para manter as atmosferas do reator e da câmara seca inertes durante o preparo da reação e do procedimento de manipulação do catalisador e do doador de elétrons.

5.2.2 *Materiais*

- Peneira molecular 3A, fornecida pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) – usada para retirar umidade dos comonômeros;
- Schlenk de 50 mL – usado para manipulação do catalisador e do doador de elétrons externo.
- Funil de adição de 100 mL – usado no pré-contato do catalisador e cocatalisador e na adição do comonômero.

5.2.3 *Tratamentos de Purificação*

Os reagentes líquidos foram secos com peneira molecular sob fluxo de nitrogênio durante pelo menos 24 horas e mantidos em balão vedado sob atmosfera inerte.

5.2.4 *Outros Equipamentos*

Os seguintes equipamentos também fazem parte da unidade experimental:

- Balança analítica com quatro casas decimais de precisão de 0,0001 g– usada para pesar amostras;
- Câmara de luvas – usada para manipulação dos catalisadores e do doador de elétrons em atmosfera inerte de nitrogênio;
- Estufa de aquecimento – usada para secagem de vidrarias;

- Estufa de aquecimento com recirculação de ar – usada para secagem de amostras.

5.2.5 *Reações de Polimerização*

As reações foram conduzidas em batelada a 70 °C no reator de aço com capacidade para 4 litros durante 1 hora. O aquecimento do meio reacional foi feito por intermédio de uma serpentina por onde passa vapor d'água. Durante as polimerizações, o sistema reacional foi mantido sob agitação com auxílio de um agitador equipado com um impelidor tipo turbina. A quantidade de propeno líquido admitida foi monitorada com auxílio de uma régua de nível antes da entrada no reator.

Antes de iniciar a adição dos reagentes, o reator foi aquecido a 90 °C e resfriado com nitrogênio A.P. para eliminar os contaminantes do sistema. Todos os reagentes foram manipulados com técnicas padrões de manutenção de atmosfera inerte (técnica de Schlenk e câmara de luvas), para evitar contaminação por oxigênio e umidade. O catalisador (CatB), o doador de elétrons externo (doador C), o cocatalisador (trietilalumínio, TEA) e, para o caso das copolimerizações, o dieno (1,5-hexadieno ou 1,7-octadieno), adicionados nesta ordem de adição, passaram por uma etapa de pré-contato de 3 minutos também sob fluxo de nitrogênio.

Após a inertização do reator com nitrogênio A.P., foram adicionados os reagentes do pré-contato, seguida da adição de 2,3 litros de propeno condensado a 30 bar de pressão e de 1 bar de hidrogênio. Após a total adição dos reagentes, era dado início ao aquecimento e o tempo de reação era contabilizado a partir do momento em que a temperatura ajustada de 70 °C era alcançada.

Ao final das reações, o reator era despressurizado e resfriado até a temperatura ambiente. Os polímeros obtidos foram lavados com etanol e secos em estufa com recirculação de ar a 60 °C durante 24 horas para retirada de algum monômero residual.

Na Tabela 5.1 se encontram resumidas as condições experimentais utilizadas nas polimerizações na planta piloto. Como foram alimentadas maiores quantidades de comonômero para obter um teor de ciclos na cadeia mais suscetível às modificações pós-reator, foi feita uma investigação sobre qual a razão Al/Ti resultaria numa atividade catalítica mais adequada. A quantidade de cocatalisador foi dosada de acordo com o catalisador para obter uma razão Al/Ti variando de 300 a 1200 em base molar apenas nas reações com 7,5% molar de 1,5-hexadieno (HD). Nas copolimerizações com HD ou

1,7-octadieno (OD), o conteúdo de comonômero alimentado variou de 0 a 10% molar em relação ao propeno. Em todas as reações foi mantida a razão de Al/Doador de 20 em base molar, temperatura de reação de 70 °C, tempo de polimerização de 1 hora e velocidade de agitação do meio reacional de 500 RPM.

Tabela 5.1: Condições utilizadas nas polimerizações conduzidas em escala de bancada.

Catalisador	Comonômero (tipo - % molar)	Al/Ti (molar)	Al/Doador (molar)	T _R (°C)	t _{pol} (min)	A _M (RPM)
CatB	HD ou OD 0 - 10%	300	20	70	60	500
		600				
		900				
		1200				

5.3 Resultados e Discussões

5.3.1 Atividade Catalítica

Segundo a Tabela 5.2, em que são mostradas as atividades catalíticas resultantes das polimerizações em massa conduzidas na planta piloto com o catalisador CatB, é possível observar maior sensibilidade do sistema à presença do 1,7-octadieno, que chega a impedir a formação de polímero no maior teor alimentado. No entanto, como no estudo em planta piloto foram alimentadas maiores quantidades de comonômero para obter um teor de ciclos na cadeia mais suscetível às modificações pós-reator, antes de definir a razão Al/Ti de 900 molar foi realizada uma investigação com o 1,5-hexadieno a 7,5% molar nas razões Al/Ti de 300, 600, 900 e 1200, optando pela razão de 900 que originou a maior atividade catalítica para seguir com as copolimerizações. O uso de menor razão Al/Ti na planta piloto já poderia ser esperado, por conta de maior pureza dos reagentes utilizados.

Na planta piloto as atividades dos homopolímeros (PPBd e PPBe) foram maiores, quando comparadas às atividades em escala de bancada (PPBa, PPBb e PPBc). Esse resultado já era esperado, por causa da maior pureza do sistema. Além disso, mesmo utilizando quantidades muito maiores de comonômero, a planta piloto apresentou menor sensibilidade para 1,5-hexadieno. Porém, com o dieno de maior

massa molar, a queda na atividade foi brusca, chegando a culminar no impedimento da formação de polímero. Contudo, deve ser ressaltado o uso de maiores quantidades de comonômero, em relação ao estudo de bancada. Na prática, esses resultados recomendam o uso de HD na unidade industrial e impõem limites rígidos ao máximo teor admissível de OD na planta, em torno de 5% molar.

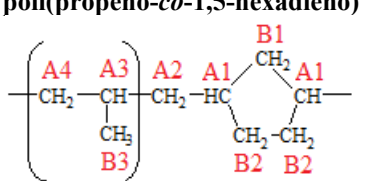
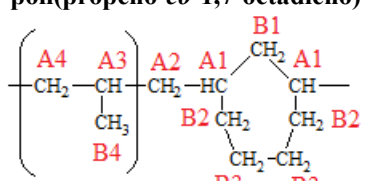
Tabela 5.2: Atividades catalíticas das polymerizações de propeno / dienos conduzidas em massa na planta piloto.

Experimento	Comonômero (tipo - % molar)	Al/Ti (molar)	Atividade (Kg pol/g cat/h)
PPBd	0	900	23
PPBe	0	900	25,1
PPHD5,0B	HD – 5,0	900	23,9
PPHD7,5Ba	HD – 7,5	300	0,66
PPHD7,5Bb	HD – 7,5	600	4,5
PPHD7,5Bc	HD – 7,5	900	17,6
PPHD7,5Bd	HD – 7,5	900	13,8
PPHD7,5Be	HD – 7,5	1200	1,12
PPHD10B	HD – 10	900	21,6
PPOD5,0Ba	OD – 5,0	900	7,1
PPOD5,0Bb	OD – 5,0	900	0,74
PPOD7,5B	OD – 7,5	900	0,59
PPOD10Ba	OD – 7,5	900	0
PPOD10Bb	OD – 10	900	0

5.3.2 Composição e Microestrutura

A composição e a microestrutura dos copolímeros foram determinadas com auxílio da técnica de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C). A caracterização do copolímero foi realizada tomando como base os sinais referentes aos grupos CH_2 e CH . Vale salientar que os sinais da metila não foram levados em consideração, devido ao longo tempo de relaxação (NAGA *et al.*, 1999; BRANDOLINI & HILLS, 2000). A Tabela 5.3 mostra uma expectativa de detecção para cada sinal.

Tabela 5.3: Caracterização dos copolímeros poli(propeno-*co*-1,5-hexadieno) e poli(propeno-*co*-1,7-octadieno) sintetizados na planta piloto (NAGA *et al.*, 1999; BRANDOLINI & HILLS, 2000, MARQUES *et al.*, 2006).

poli(propeno- <i>co</i> -1,5-hexadieno)			poli(propeno- <i>co</i> -1,7-octadieno)		
					
Sinal	Tipo de Carbono	Deteção (ppm)	Sinal	Tipo de Carbono	Deteção (ppm)
A1	CH	39,8 / 41,2	A1	CH	37,1
A2	CH	37,5	A2	CH	47,4 / 48,6
A3	CH_2	30,8	A3	CH_2	30,8 / 28,8
A4	CH	45,1 / 46,1	A4	CH	46,5 / 47,5
B1	CH_2	39,8 / 41,6	B1	CH_2	42,2 / 43,2
B2	CH_2	33,8 / 32,7	B2	CH_2	36,8
B3	CH_3	20,1 / 22,2	B3	CH_2	26,7 / 29,8
			B4	CH_3	20,1

De acordo com a Figura 5.1, que traz os espectros dos copolímeros preparados com 1,5-hexadieno, a fração de polipropileno é caracterizada pelos picos referentes ao CH_2 , encontrados na região de 46,8 ppm, pelos sinais de ressonância do CH , localizados

em 29,16 ppm e pela região típica da metila, localizada entre 22,42 e 21,61 ppm. A região do espectro que caracteriza o solvente TCE é 73,78 ppm, porém não foi mostrada na Figura 5.1 por ser mais conveniente melhorar a resolução onde os picos das estruturas cíclicas se concentraram. Nestes espectros foi possível observar melhor os sinais correspondentes aos ciclos, por causa do maior teor de dieno usado na planta piloto. As ressonâncias entre 45,37 e 30,43 ppm correspondem às unidades metileno-1,3-ciclopentano (MCP) derivadas da ciclização intramolecular do 1,5-hexadieno. A ausência de ressonância em 44,3 ppm, que é observada quando as unidades cíclicas são adjacentes umas às outras, indica que todas as unidades de dieno são separadas por unidades de propeno nos copolímeros. O pico posicionado em 30,43 ppm é mais uma evidência da distribuição alternada, pois representa o CH do propeno (*Pr*) na sequência *Pr-Pr-MCP* (NAGA *et al.*, 1999).

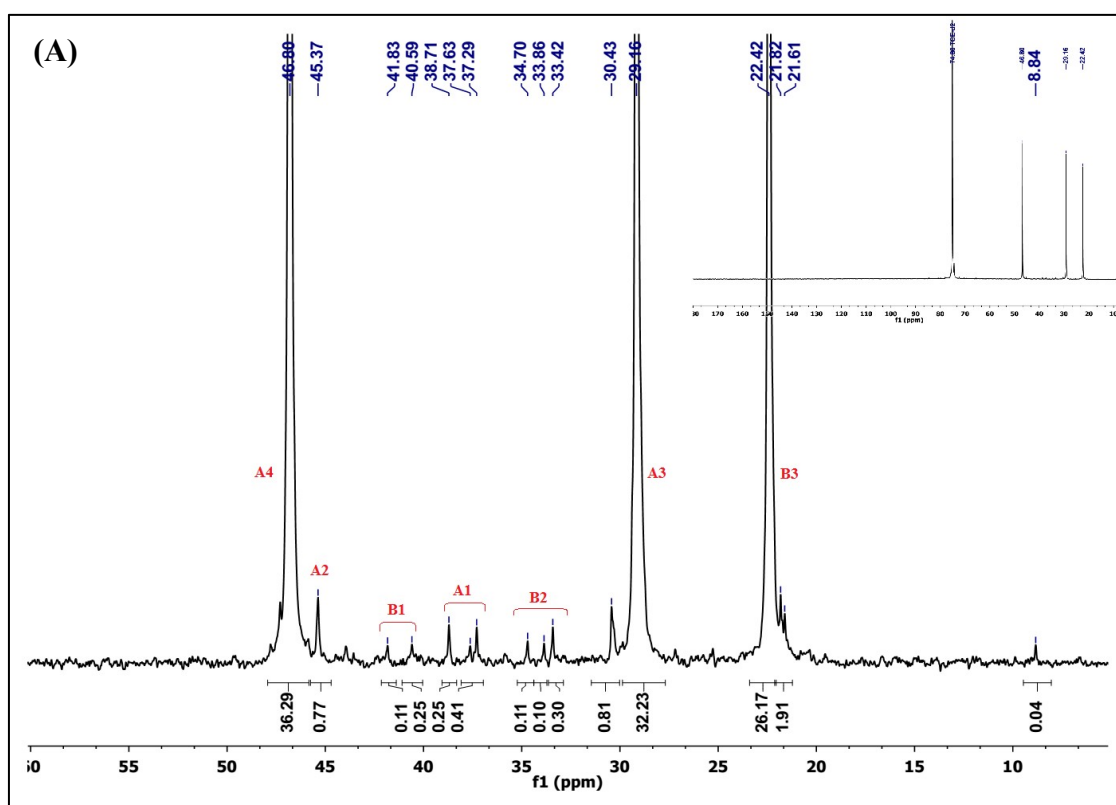


Figura 5.1: Espectro de RMN-¹³C dos copolímeros sintetizados com 1,5-hexadieno na planta piloto. (A) PPHD5,0B; (B) PPHD7,5Bc; (C) PPHD10B.

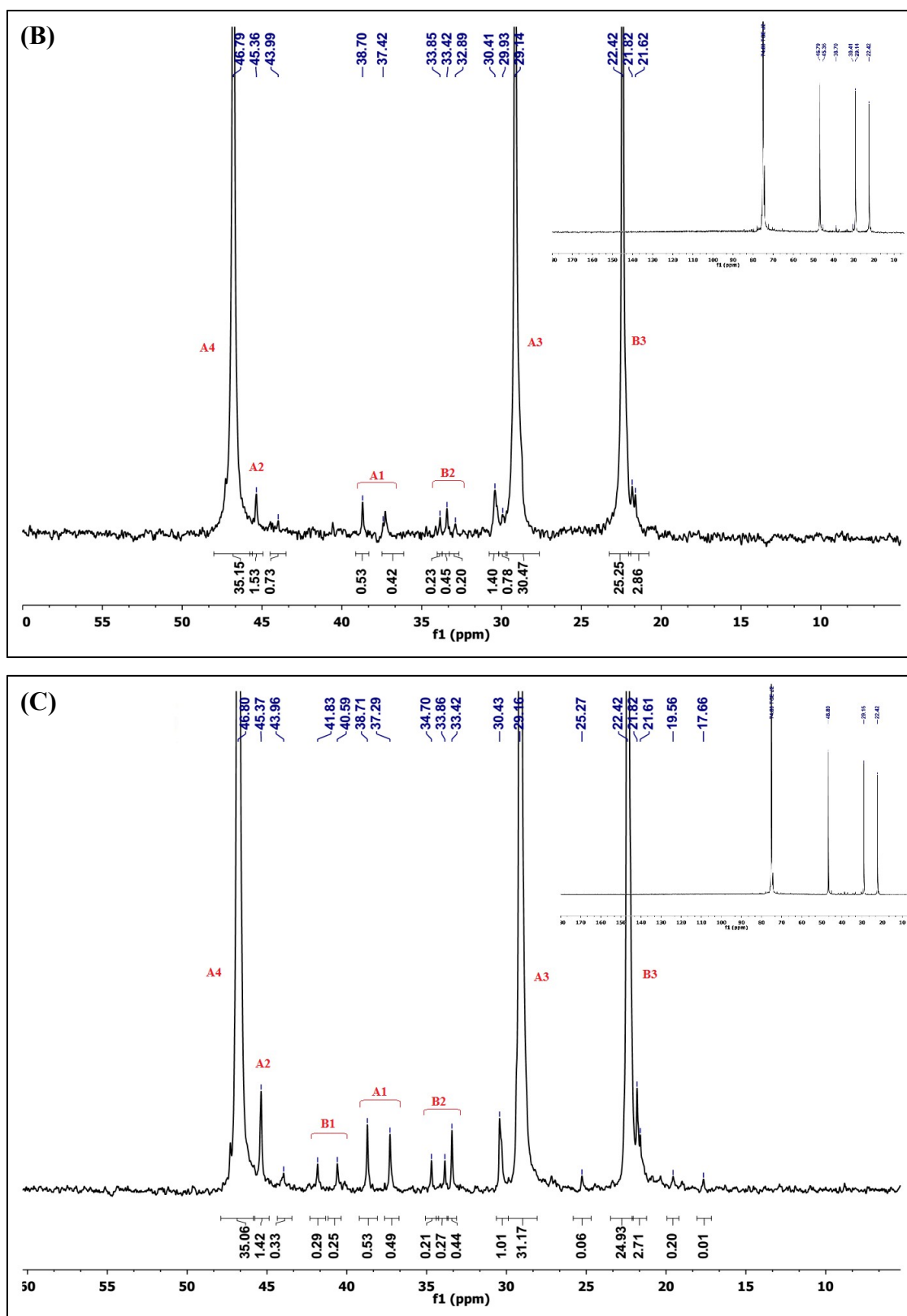


Figura 5.1: Continuação.

De acordo com a Figura 5.2, que mostra os espectros de RMN-¹³C dos copolímeros preparados com 1,7-octadieno, a fração de polipropileno é caracterizada

pelos picos referentes ao CH₂, encontrados na região de 46 ppm, pelos sinais de ressonância do CH, localizados em 29 ppm, e pela região típica da metila, posicionada entre 22,42 e 20,28 ppm. As ressonâncias entre 44 e 30 ppm correspondem às unidades metileno-1,3-cicloheptano (MCH), derivadas da ciclização intramolecular do 1,7-octadieno (NAGA *et al.*, 1999).

Como observado nos copolímeros produzidos com menor teor de dieno em escala de bancada, o tipo de inserção dos polímeros sintetizados na planta piloto com o catalisador comercial CatB com os comonômeros alifáticos resulta apenas na formação de estruturas cíclicas internas, indicando que não há efeito de concentração na seletividade para ciclização. Não foram encontrados em nenhum espectro de copolímero os sinais referentes aos carbonos do grupamento vinílico pendente localizados no final da ramificação, que deveriam ser detectados na região de 114,6 ppm e 139,5 ppm. As ligações vinílicas ocorrem na cadeia quando o dieno é incorporado ao polipropileno via adição-1,2, consumindo uma ligação dupla e conservando a outra como ramificação de 1-butenila e 1-hexenila; porém, a ciclização consome as duas duplas. Portanto, não existem insaturações pendentes em concentrações significativas, segundo a análise de ressonância (BRANDOLINI & HILLS, 2000).

Para o cálculo da composição foi utilizado o sinal de CH dos carbonos A1 e A3 dos copolímeros, pois se encontram centralizados na estrutura e com tempos de relaxação equivalentes. A Tabela 5.4 mostra como a incorporação dos dienos (I_{dieno}) depende da concentração de 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno na corrente de alimentação (A_{dieno}), porém o aumento da quantidade alimentada reduz a atividade catalítica numa proporção maior do que a inserção dos comonômeros na cadeia, o que acaba não justificando a utilização de grandes teores de dieno na alimentação. Diferente do que é apresentado por LIMA (2010) em condições semelhantes, o 1,7-octadieno é melhor incorporado ao polipropileno do que o 1,5-hexadieno. Por este motivo a queda da produtividade é mais pronunciada nas copolimerizações com o dieno de maior massa molar. O aumento relativo da quantidade de OD pode ser também associado à menor atividade de polimerização, já que as atividades observadas na presença de HD foram muito maiores.

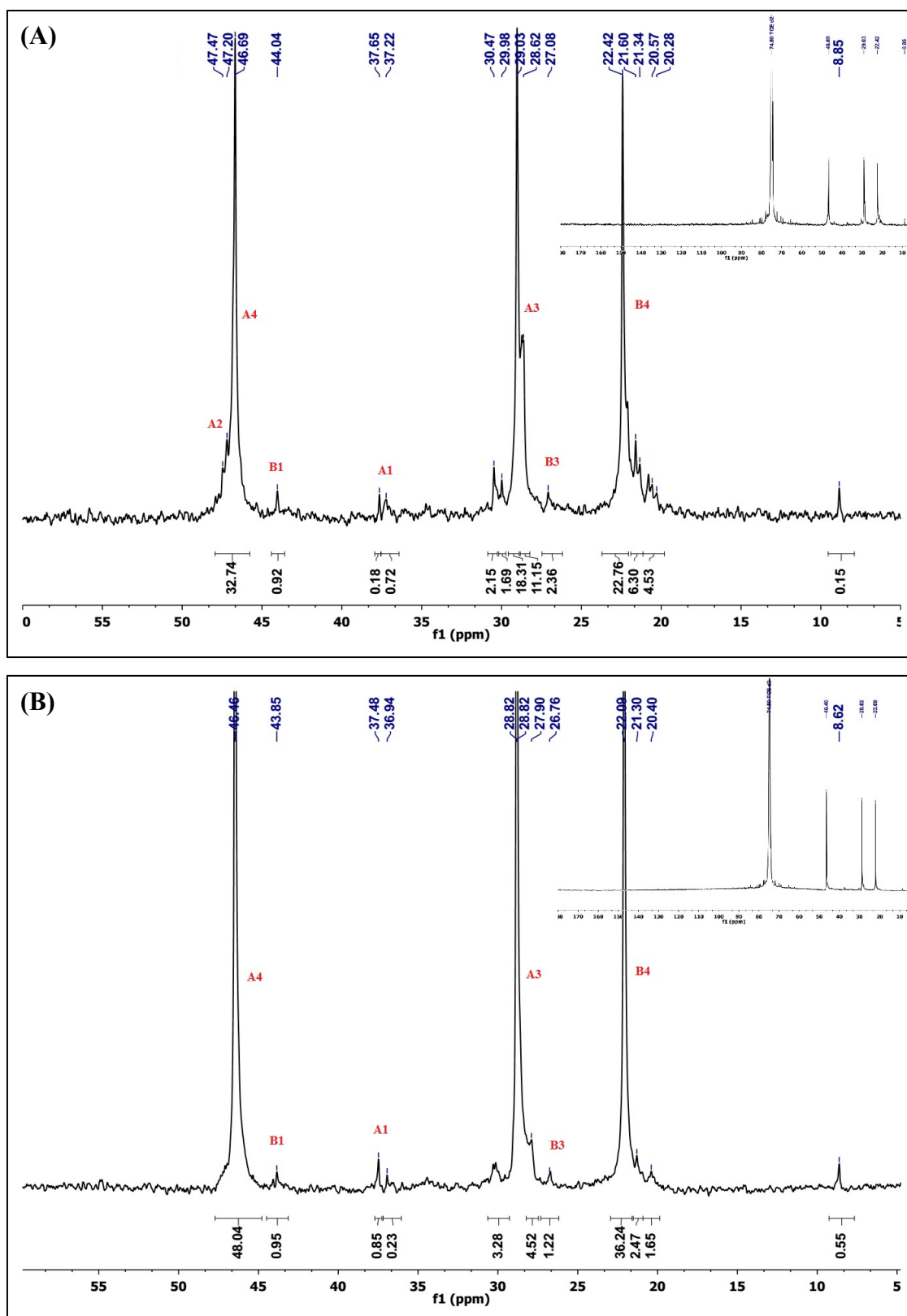


Figura 5.2: Espectro de RMN-¹³C dos copolímeros sintetizados com 1,7-octadieno na planta piloto. (A) PPOD5,0Ba; (B) PPOD7,5B.

Tabela 5.4: Incorporação dos dienos nos copolímeros produzidos na planta piloto.

Amostra	Comonômero	A_{dieno} (%molar)	I_{dieno} (%molar)	M_{dieno} (%mássico)
PPHD5,0B	HD	5	1,01	1,96
PPHD7,5Bc	HD	7,5	1,53	2,95
PPHD10B	HD	10,0	1,61	3,10
PPOD5,0Ba	OD	5,0	1,50	3,85
PPOD7,5B	OD	7,5	1,80	4,58

5.3.3 *Comportamento Térmico*

A análise do comportamento térmico foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do material polimérico. As entalpias de transição de fase usadas no cálculo da cristalinidade (X_c) podem fornecer informações sobre a modificação na estrutura do polímero promovida pelo comonômero. Na Figura 5.3, é possível observar uma queda significativa de mais de 10°C, resultante das imperfeições na estrutura da cadeia inseridas pelo comonômero e que exigem menos energia para fusão do polímero, reduzindo, conseqüentemente, as temperaturas de transição dos materiais com dienos. Além disso, o aumento do teor de 1,5-hexadieno promoveu maior redução na T_m . Já entre os copolímeros com 1,7-octadieno não houve diferença nas temperaturas de transição; porém, a cristalinidade da amostra PPOD7,5B foi a menor apresentada. A introdução de um comonômero na cadeia polimérica cria descontinuidades que reduzem a cristalinidade, facilitando a mobilidade intrínseca da cadeia. A redução das temperaturas de transição é muito importante em diversas aplicações, já que o processamento do material pode ser feito a temperaturas mais baixas. Os efeitos observados confirmam a incorporação de maiores quantidades de dieno na planta piloto, quando comparadas com as amostras obtidas em bancada.

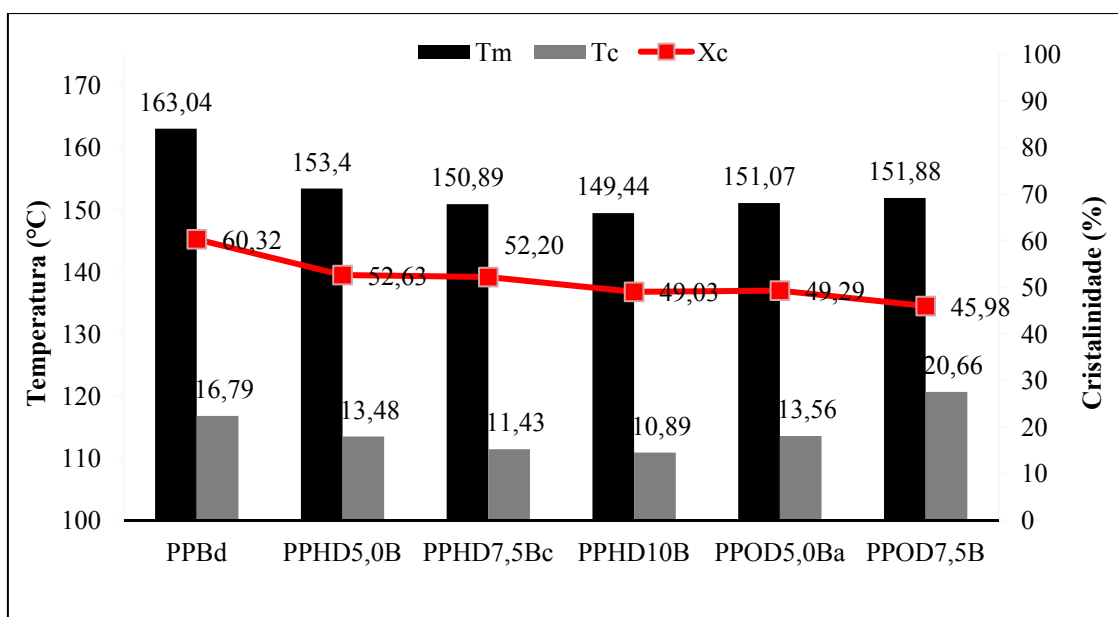


Figura 5.3: Efeito dos comonômeros sobre as transições térmicas e cristalinidade dos copolímeros sintetizados com CatB na planta piloto.

5.3.4 Viscoelasticidade

As mudanças nas propriedades viscoelásticas do polipropileno mediante incorporação do 1,5-hexadieno foram avaliadas com auxílio dos ensaios reológicos, conforme mostrado na Figura 5.4 e Figura 5.5. Diferentemente dos copolímeros obtidos em escala de bancada, em que os baixos teores de comonômero utilizados foram capazes de promover mudanças significativas na rigidez do material, as curvas que descrevem a viscosidade complexa e o módulo de armazenamento a 180 °C dos polipropilenos modificados com 1,5-hexadieno na planta piloto coincidem com a curva do homopolímero, sugerindo que não houve mudança na rigidez dos polímeros, apesar da maior incorporação do dieno e da presença de mais ciclos na estrutura da cadeia, conforme comprovado por RMN e pela redução nas temperaturas de fusão. Isso pode ser resultado da adição de hidrogênio utilizado nas reações em planta piloto, que muda a forma de terminação da cadeia. Os polímeros produzidos na planta piloto apresentaram maior rigidez do que o polipropileno sintetizado em escala de bancada, devido ao uso do hidrogênio como agente de transferência de cadeia.

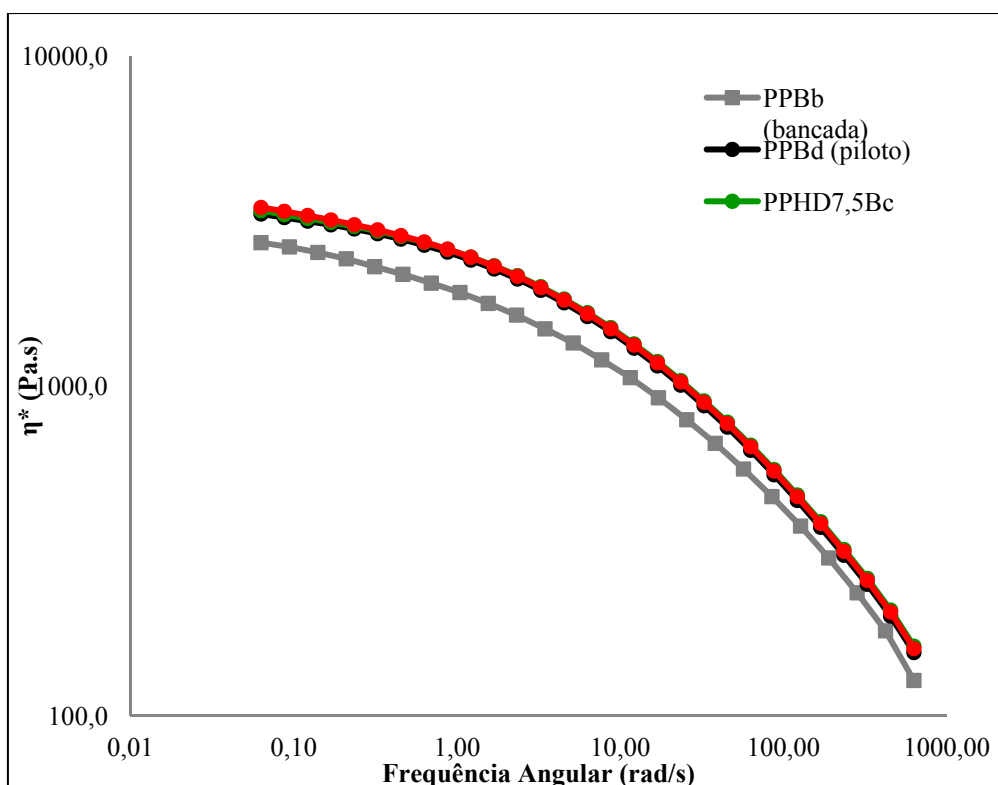


Figura 5.4: Viscosidade complexa a 180 °C dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno sintetizados com CatB na planta piloto.

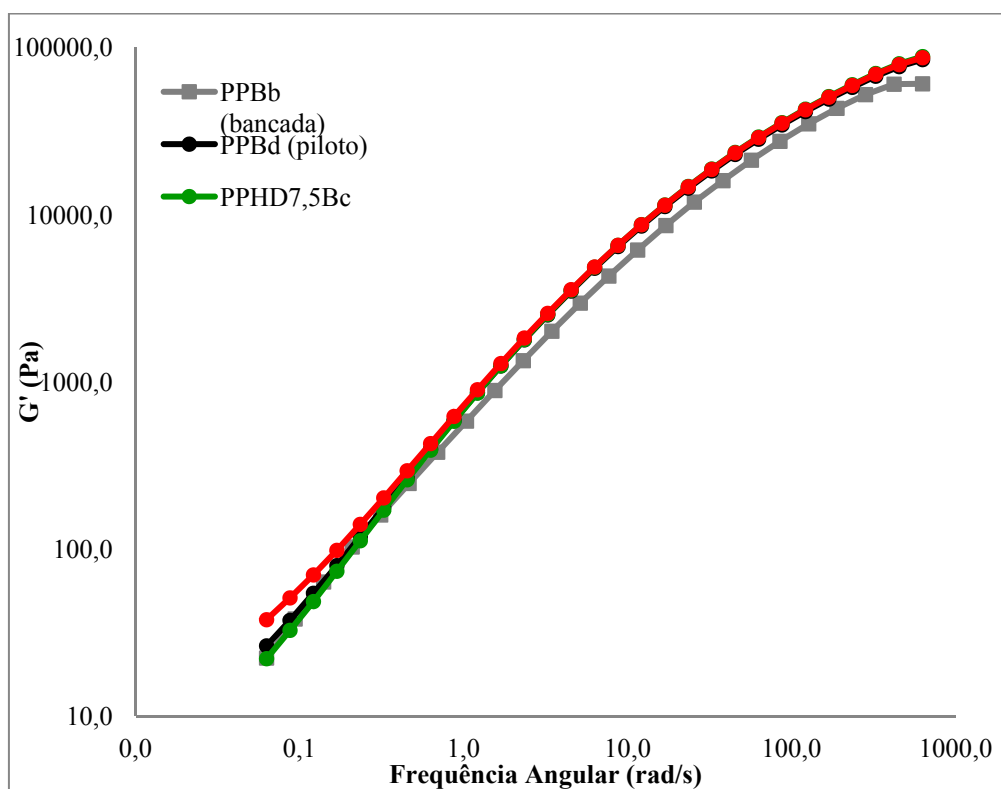


Figura 5.5: Módulo de estocagem a 180 °C dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno sintetizados com CatB na planta piloto.

5.3.5 Morfologia

A análise das micrografias dos polipropilenos na Figura 5.6 mostra que o homopolímero apresenta morfologia regular e com a superfície menos rugosa quando comparado aos copolímeros preparados com 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. O catalisador utilizado é capaz de polimerizar por até três horas, como o tempo de polimerização foi de uma hora, as partículas ainda se encontram em processo de formação, por isso a rugosidade é observada. As partículas dos copolímeros de 1,7-octadieno possuem menor diâmetro e se encontram mais fragmentadas do que o homopolímero e os materiais sintetizados com 1,5-hexadieno. A presença do dieno confere característica flocular à superfície do material.

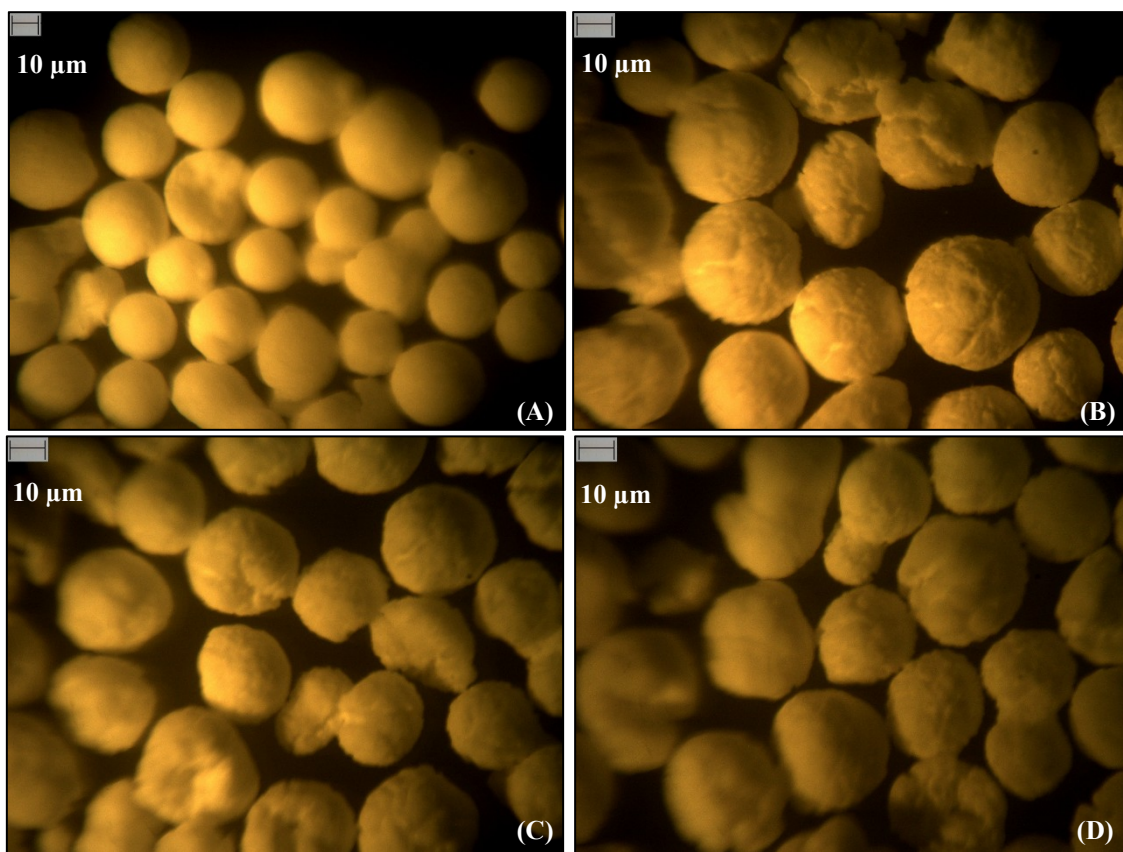


Figura 5.6: Micrografias das amostras sintetizadas com CatB na planta piloto. (A) PPBd; (B) PPHD5,0B; (C) PPHD7,5Bc; (D) PPHD10B; (E) PPOD5,0Ba; (F) PPOD7,5B.

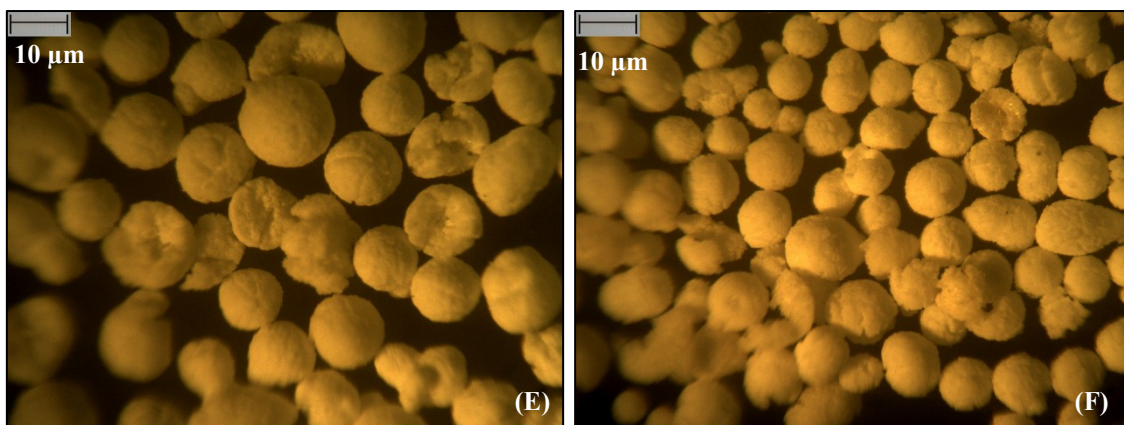


Figura 5.6: Continuação

5.4 Considerações Finais

Os resultados obtidos da caracterização das resinas preparadas na planta piloto mostram que é possível desenvolver uma família de copolímeros à base de propeno, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno, em polimerizações conduzidas em massa utilizando o catalisador comercial CatB. As sínteses em planta piloto na presença de quantidades maiores de comonômero foram realizadas com a finalidade de disponibilizar mais ciclos para as modificações pós-reator. Foi mostrado que os dienos podem ser incorporados de forma significativa na cadeia polimérica, originando materiais com temperatura de fusão reduzida em comparação ao polipropileno.

O sistema catalítico utilizado promove exclusivamente a inserção dos comonômeros via ciclização intramolecular. Desta forma, a microestrutura das cadeias poliméricas não apresenta nenhuma reticulação indesejável, resultante da graftização das ligações duplas laterais que são completamente consumidas para a formação dos ciclos.

O estudo na câmara de mistura sob aquecimento e em solução via radicais livres com os copolímeros produzidos via Ziegler-Natta na planta piloto descritos no capítulo a seguir tiveram como objetivo verificar o comportamento do material mediante oxidação em diferentes condições e testar a hipótese de formação de anéis e a possibilidade de graftização de estireno em polipropileno. A compreensão do mecanismo de copolimerização dos dienos é importante para conhecer a sensibilidade à formação de radicais livres e à abertura do anel. A reação radicalar pode constituir uma rota para modificação dos copolímeros numa etapa posterior de extrusão.

CAPÍTULO 6

Modificação Pós-Reator dos Copolímeros de Propeno/Dieno

6.1 Introdução

As poliolefinas são os polímeros com melhor custo-benefício produzidos atualmente para as aplicações mais comuns do dia-a-dia, apresentando excelente resistência química, propriedades mecânicas abrangentes e baixo custo de produção, encontrando aplicações tão diversas quanto a fabricação de embalagens para alimentos e de complexos dispositivos para aeronaves (QIAO *et al.*, 2011). Obviamente, há aplicações para as quais estes materiais ainda não são adaptados. Por exemplo, a baixa compatibilidade das poliolefinas com compostos oxigenados, nitrogenados e pigmentos polares limita o uso destes polímeros em situações que exigem bom desempenho para adesão e revestimento (BOAEN & HILLMYER, 2005).

Por essa razão, as poliolefinas funcionalizadas, especialmente o polipropileno, são utilizadas para compatibilizar polímeros polares e apolares como poliésteres e poliamidas, melhorando as propriedades e a estabilidade de blendas poliméricas incompatíveis. Mesmo com baixas concentrações de grupos funcionais, o uso desses materiais funcionalizados pode permitir que se obtenham características mecânicas muito favoráveis (BOAEN & HILLMYER, 2005; SADIK *et al.*, 2013). As reações de funcionalização feitas quase sempre com uso de peróxidos, que geram radicais livres na cadeia polimérica, aos quais podem ser adicionadas moléculas polares, tais como fumarato de dietila, anidrido maleico, acetato de vinila, ácido acrílico, maleato de dietila, anidrido itacônico e isocianatos (NACHTIGALL *et al.*, 1998).

A maioria dos processos comerciais usados para modificação de poliolefinas se baseia em processos de pós-polimerização. Usualmente as reações de funcionalização de poliolefinas requerem uma etapa de ativação da cadeia por meio da quebra das ligações C-H, formando radicais livres. Os radicais poliméricos resultantes, em seguida, tomam parte de reações de adição na presença de monômeros funcionais, que também podem ser acompanhadas de reações secundárias indesejáveis com formação de reticulação ou degradação da cadeia (KANDILL, 2005). Por exemplo, copolímeros de

propeno / eteno que apresentam estruturas amorfas e propriedades borrachosas podem ser vulcanizados com peróxidos para melhorar a resistência ao envelhecimento pelo calor (GARBIM, 2015).

A cura por peróxidos proporciona melhor estabilidade das propriedades mecânicas e vida útil mais longa aos polímeros. Também são usualmente adicionados às composições poliméricas certa quantidade de antioxidantes, aumentando a estabilidade do composto vulcanizado ao aquecimento. Deve ser observado o tipo de antioxidante escolhido, pois a presença do antioxidante tende a reduzir a eficiência da cura dos peróxidos (GARBIM, 2015).

A facilidade para gerar os radicais é essencial para o processo de modificação pós-reator. Uma vez que a estabilidade dos carbonos decresce do carbono terciário para o carbono primário, a susceptibilidade da abstração do hidrogênio da cadeia polimérica segue a mesma tendência. Por este motivo, o polipropileno é uma das poliolefinas que mais facilmente pode ser atacada por radicais livres, resultantes preferencialmente da abstração dos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos terciários (NACHTIGALL *et al.*, 1998).

Para avaliar o comportamento dos polímeros produzidos via catálise Ziegler-Natta com o catalisador comercial heterogêneo de alta atividade de 5^o geração, quando submetidos a condições de operação semelhantes às da extrusora, os materiais foram testados em diferentes condições de aquecimento numa câmara de mistura na presença de agentes oxidantes e antioxidantes. Em paralelo, foram conduzidos estudos de polimerização em solução com iniciação via radicais livres, utilizando como modelo o monômero estireno. Como comonômero, foram usados os copolímeros à base de propeno e dienos previamente sintetizados via catálise Ziegler-Natta. Preferencialmente, utilizaram-se os copolímeros no seu estado fundido, para que eles tivessem a mobilidade aumentada. Como a temperatura de fusão dos copolímeros de polipropileno produzidos via catálise Ziegler-Natta e que foram usados como comonômeros é bastante superior a temperatura da reação em suspensão com água (que não pode ultrapassar 100 °C num sistema aberto), as copolimerizações de estireno e polipropileno foram realizadas em tolueno e iniciadas por hidroperóxido de terc-butila (HTB) sob alta pressão e em temperatura superior à temperatura de fusão da poliolefina, em torno de 165 °C. A escolha do HTB foi baseada na menor degradação deste iniciador em temperaturas elevadas, já que o peróxido de benzoíla, geralmente utilizado na

polimerização em suspensão aquosa do estireno, tem meia-vida de 20 minutos a 100 °C, sendo degradado muito rapidamente acima dessa temperatura (ODIAN, 2004; AKZO NOBEL, 2013).

6.2 Procedimentos Experimentais

Os sistemas empregados para conduzir os testes de reação na câmara de mistura e as reações de polimerização em solução com iniciação via radicais livres para modificação dos copolímeros de PPHD e PPOD, são descritos a seguir.

6.2.1 Modificação na Câmara de Mistura

A câmara de mistura utilizada foi uma câmara Rheomix 600p do fabricante Haake equipada, com unidade de processamento Thermo Haake Rheocord e rotores cilíndricos R600. As amostras foram caracterizadas por RMN-¹³C de acordo com procedimento descrito na Seção 3.3.3 e por reologia de acordo com os procedimentos descritos na Seção 3.3.11.

Na Tabela 6.1 se encontram as condições experimentais utilizadas em cada teste realizado na câmara de mistura. O tempo de residência dos polímeros no interior da câmara foi de 2,5 minutos. O peróxido utilizado foi o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Lupersol 101, Arkema) e o antioxidante era constituído por uma mistura 67% em massa de fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenila) (Irgafos 168, Ciba) e 33% em massa de pentaeritritol tetrakis(3-propionato(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenila)) (Irganox 1010, Ciba). Irgafos 168 é um organofosfito de baixa volatilidade e que previne a hidrólise e a oxidação do polímero durante o processamento. Irganox 1010 é um antioxidante fenólico blindado que contribui sinergicamente para a estabilização do polímero durante o processamento e fornece estabilidade térmica a longo prazo, evitando a degradação termo-oxidativa durante a vida útil (TECHNICAL, 2015).

6.2.2 *Modificação em Solução*

6.2.2.1 Reagentes

- Etanol comercial, fornecido pela Coperalcool (Guarulhos, Brasil) com 92,8% de pureza – usado como recebido para lavagem dos polímeros obtidos e limpeza dos materiais e equipamentos;
- Estireno, fornecido pela Nitriflex Resinas S/A (Duque de Caxias, Brasil) com pureza mínima de 99% – usado após destilação como monômero das reações em solução;
- Hidroperóxido de terc-butila, fornecido pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) com 98% de pureza – usado como recebido como iniciador das reações com estireno em solução;
- Tolueno, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,8% de pureza – usado como recebido como solvente das reações com estireno em solução;
- Nitrogênio comercial, fornecido pela White Martins (Triunfo, Brasil) com 99,9% de pureza – usado para pressurizar o reator;
- PPBd, polipropileno sintetizado com catalizador Ziegler-Natta heterogêneo suportado de alta atividade de 5^o geração – usado como comonômero das reações com estireno em solução, base para a graftização;
- PPHD10B, copolímero à base de propeno e 1,5-hexadieno sintetizado com catalizador Ziegler-Natta heterogêneo suportado de alta atividade de 5^o geração – usado como comonômero das reações com estireno em solução, base para a graftização;
- PPOD5,0Ba, copolímero à base de propeno e 1,7-octadieno sintetizado com catalizador Ziegler-Natta heterogêneo suportado de alta atividade de 5^o geração – usado como comonômero das reações com estireno em solução, base para a graftização.

6.2.3 *Outros Equipamentos*

Os seguintes equipamentos também fazem parte da unidade experimental:

- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, São Paulo, Brasil) precisão de 0,0001 g – usada para pesar amostras;
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3 (BOC Edwards Brasil, São Paulo, Brasil) – usada para filtração das amostras;
- Estufa de aquecimento modelo Q-317B (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para secagem de vidrarias;
- Estufa de aquecimento com recirculação de ar modelo Q-314 (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para secagem de amostras.

Tabela 6.1: Condições de processamento utilizadas nas reações conduzidas na câmara de mistura.

Experimento	Amostra	Temperatura (°C)	Peróxido (ppm)	Antioxidante (ppm)
CM1	PPBd	210	-	-
CM2	PPBd	210	1000	-
CM3	PPBd	210	-	1500
CM4	PPHD7,5Bc	210	-	-
CM5	PPHD7,5Bc	250	-	-
CM6	PPHD7,5Bc	210	1000	-
CM7	PPHD7,5Bc	210	-	1500
CM8	PPHD7,5Bc	250	-	1500
CM9	PPHD10B	210	-	-
CM10	PPHD10B	210	1000	-
CM11	PPHD10B	210	-	1500

6.2.4 *Reações de Polimerização*

O aparato experimental utilizado nos experimentos é idêntico ao apresentado no Capítulo 4 (ver Seção 4.2.4). As reações foram conduzidas a 165 °C no reator PARR 4563 durante 15 minutos. O aquecimento do meio reacional foi feito com auxílio de uma manta externa acoplada ao reator. Durante as polimerizações, o sistema reacional foi mantido sob agitação de 900 RPM por meio de um agitador equipado com um impelidor tipo turbina.

Antes de aquecer e pressurizar o reator com nitrogênio, foram adicionados, nesta ordem, estireno, o copolímero inchado em tolueno (usado como macro-comonômero) e o iniciador. Após a adição dos reagentes, o reator foi aquecido até a temperatura de reação e pressurizado com nitrogênio a 5 bar. O tempo foi contabilizado quando o meio reacional atingiu 165 °C.

Ao final das reações, o reator era despressurizado pela válvula esfera de alívio e resfriado até a temperatura ambiente, etanol era adicionado para ajudar no resfriamento e lavagem dos polímeros obtidos. O material foi filtrado sob vácuo e o etanol remanescente foi evaporado em estufa com recirculação de ar a 60 °C durante 24 horas.

Na Tabela 6.2 estão resumidas as condições de alimentação usadas nas reações de modificação dos copolímeros de propeno / dieno com estireno em solução. Os comonômeros utilizados na polimerização com estireno foram os polímeros previamente sintetizados pelo processo em massa na planta piloto via catálise Ziegler-Natta. Os copolímeros apresentaram maiores teores de dieno, disponibilizando mais pontos para possíveis reações de abertura de anel. A quantidade alimentada de estireno, iniciador e de copolímero de polipropileno não variou, mas foram usados um homopolímero (PPBd) e dois copolímeros diferentes: um contendo 1,5-hexadieno a 10% (PPHD10B) e outro contendo 1,7-octadieno a 5% (PPOD5,0Ba; a fim de observar a sensibilidade da reação de modificação ao tipo de poliolefina. A proporção de tolueno foi modificada nos experimentos H4a, H4b, H5a e H5b para verificar a influência do tolueno como diluente e/ou inibidor da reação. As reações designadas por “b” são réplicas das reações “a”. Destacando que nas três últimas reações, H7, H8a e H8b não foi usado estireno.

Tabela 6.2: Condições reacionais usadas para conduzir as polimerizações de estireno iniciadas por hidroperóxido de terc-butila.

Experimento	Estireno (% p/p)	PPBd (%p/p)	PPHD10B (% p/p)	PPOD5,0Ba (% p/p)	HTB (% p/p)	Tolueno (g)
H1a	25	-	-	-	1	160
H1b	25	-	-	-	1	160
H2a	25	-	2,5	-	1	160
H2b	25	-	2,5	-	1	160
H3a	25	-	-	2,5	1	160
H3b	25	-	-	2,5	1	160
H4a	50	-	5,0	-	2	80
H4b	50	-	5,0	-	2	80
H5a	50	-	-	5,0	2	80
H5b	50	-	-	5,0	2	80
H6a	25	2,5	-	-	1	160
H6b	25	2,5	-	-	1	160
H7	-	-	2,5	-	1	160
H8a	-	2,5	-	-	1	160
H8b	-	2,5	-	-	1	160

6.3 Resultados e Discussões

6.3.1 Modificação na Câmara de Mistura

As mudanças nas propriedades viscoelásticas dos polímeros após os ensaios na câmara de mistura na presença de peróxido, antioxidante e em diferentes temperaturas, de acordo com a Tabela 6.1, foram avaliadas com auxílio de testes reológicos.

Conforme pode ser observado na Figura 6.1, as curvas que descrevem a viscosidade complexa a 180 °C dos polímeros tratados com peróxido se encontram abaixo das curvas dos polímeros puros e tratados com antioxidante, sugerindo redução da rigidez das resinas após sofrerem cisão da cadeia (GONZÁLEZ *et al.*, 1998). Nos ensaios realizados sem a presença de antioxidante e peróxido, somente submetendo as amostras ao aquecimento na câmara de mistura, pode ser notado que ocorre termodegradação dos materiais, não tão intensa quanto a degradação promovida pelo peróxido; contudo, em todos os ensaios conduzidos a 210 °C o antioxidante evitou qualquer efeito prejudicial da temperatura. No teste realizado a 250 °C na amostra com 1,5-hexadieno, o antioxidante não foi capaz de manter a estrutura do polímero tão protegida e a rigidez do material sofreu uma pequena redução, ainda assim menor do que a redução na viscosidade provocada pela termodegradação do copolímero quando aquecido sem nenhum aditivo. Parece claro que o peróxido promove a degradação radicalar das cadeias de polímero e que a adição do antioxidante minimiza os efeitos de degradação em todas as amostras analisadas.

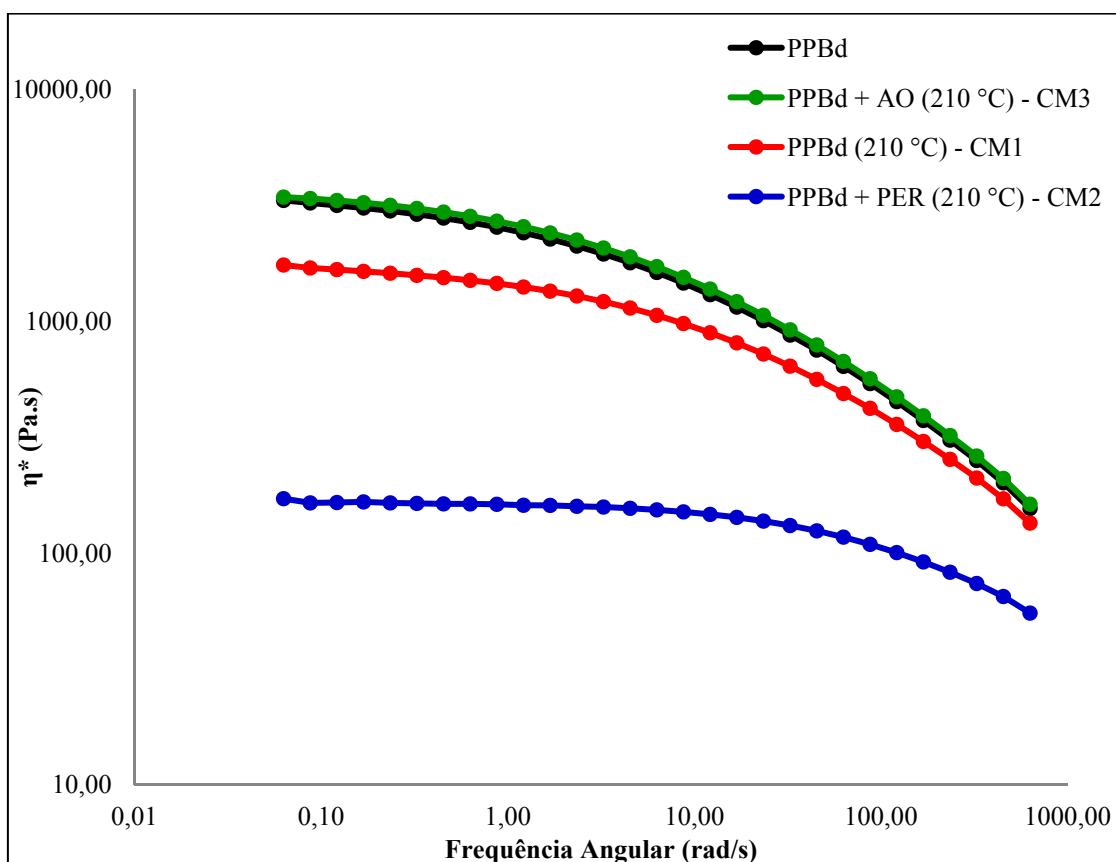


Figura 6.1: Viscosidade complexa a 180 °C dos polipropilenos, após ensaios na câmara de mistura. (A) PPBd; (B) PPHD7,5Bc; (C) PPHD10B.

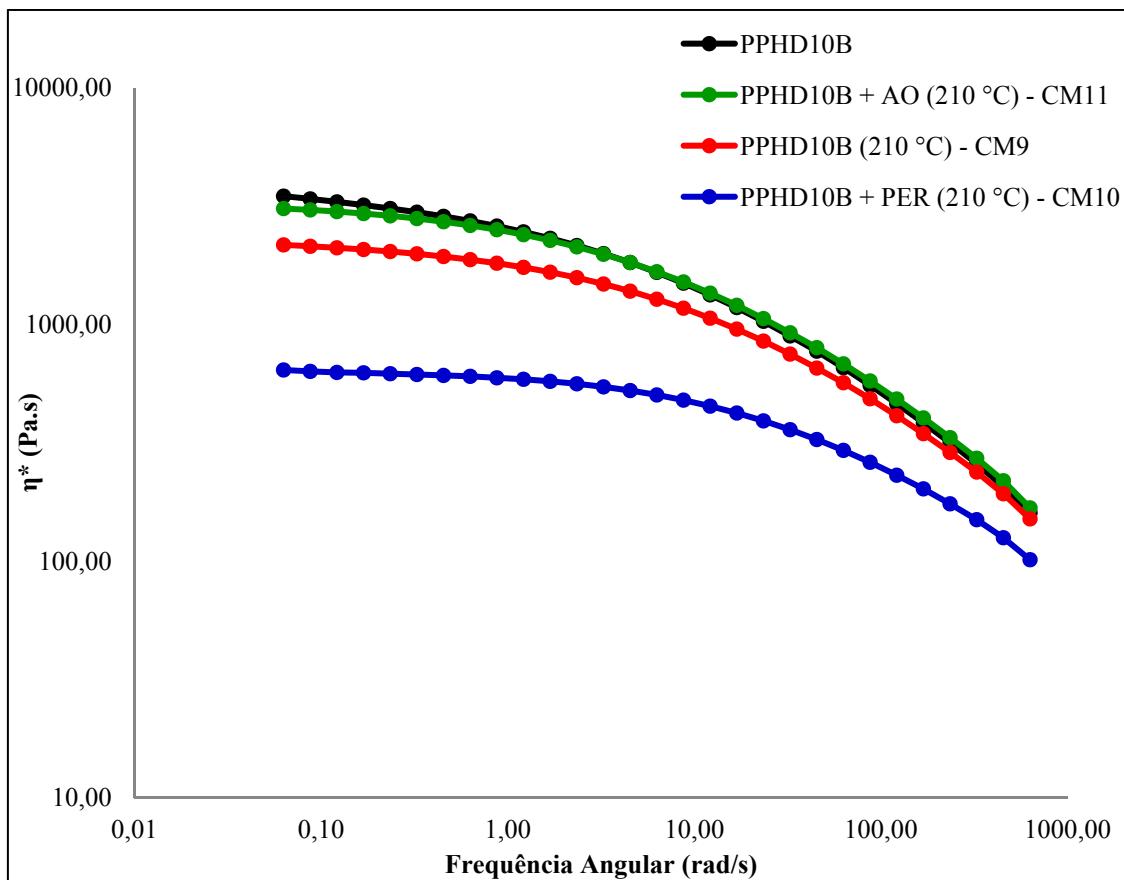
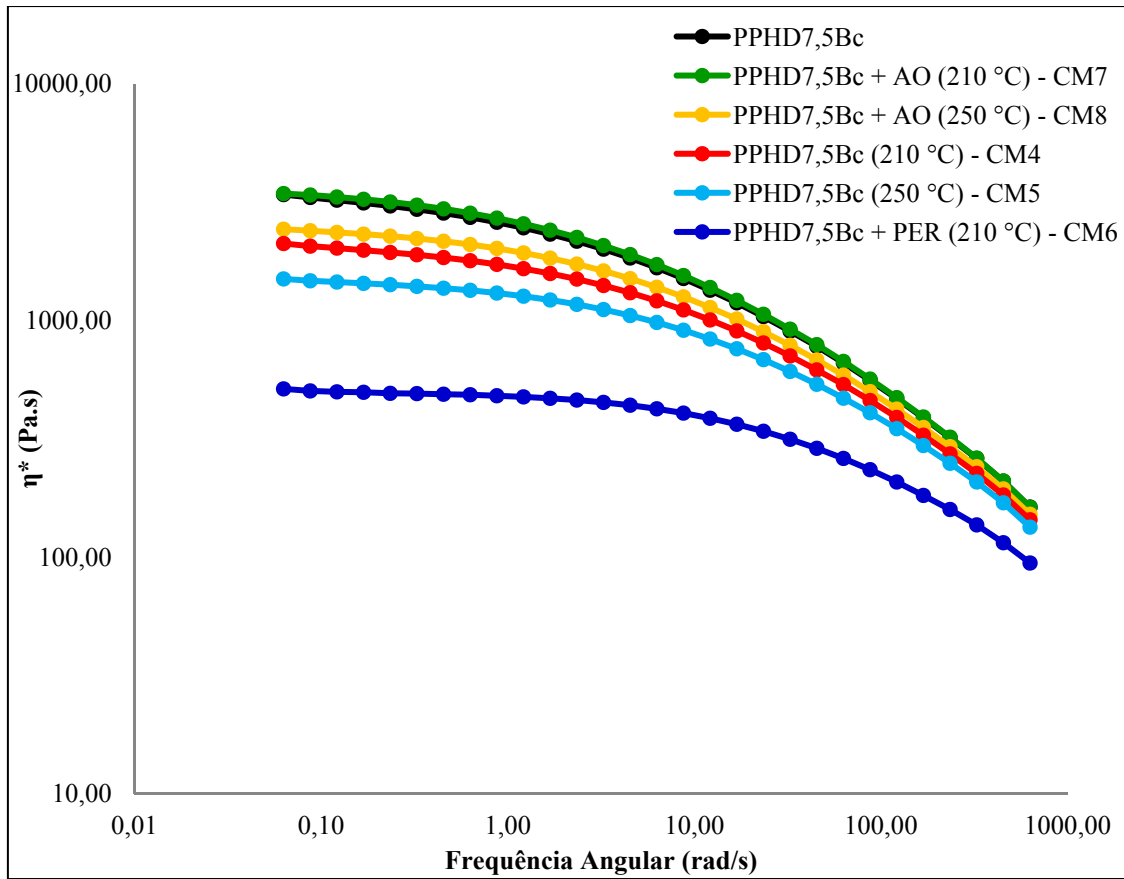


Figura 6.1: Continuação.

Na Figura 6.2 é possível observar que apesar do copolímero de propeno / 1,5-hexadieno apresentar três carbonos terciários, que são pontos mais suscetíveis à abstração do hidrogênio e consequente cisão- β da cadeia, a presença da estrutura cíclica parece exercer um efeito protetor benéfico contra a degradação promovida pelo peróxido. Quanto maior é o teor de comonômero, menor é a redução da rigidez do polímero a partir da quebra das cadeias (MACHADO *et al.*, 2004). O mesmo comportamento pode ser notado nos ensaios em que se utilizou apenas o aquecimento das amostras na câmara de mistura (Figura 6.3), no entanto com menor intensidade. Esse comportamento sugere ocorrência de reações laterais, possivelmente por conta da abertura radicalar de anéis cíclicos presentes na cadeia, e formação de estruturas ramificadas, consequentemente com massa molar mais elevada. A ramificação pode ser oriunda do ataque radicalar ao carbono terciário e formação de radicais livres penderes da cadeia principal do polímero.

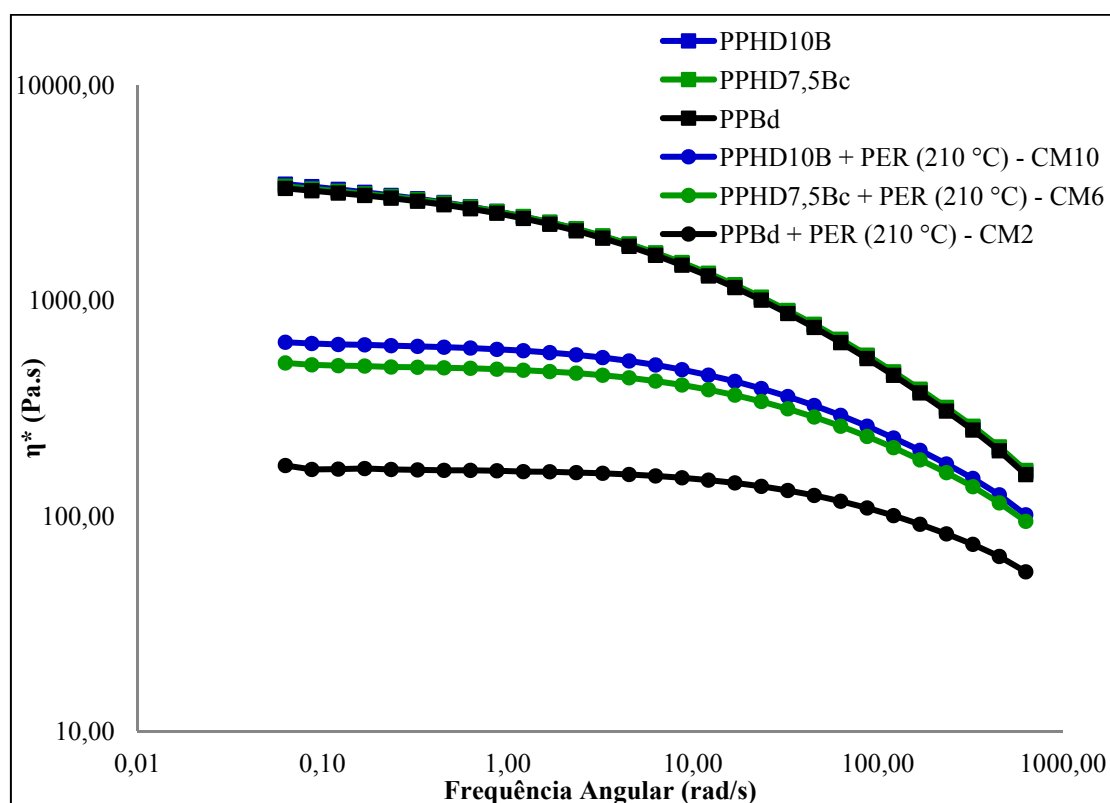


Figura 6.2: Efeito do peróxido sobre a viscosidade complexa a 180 °C de amostras de copolímero de propeno / HD.

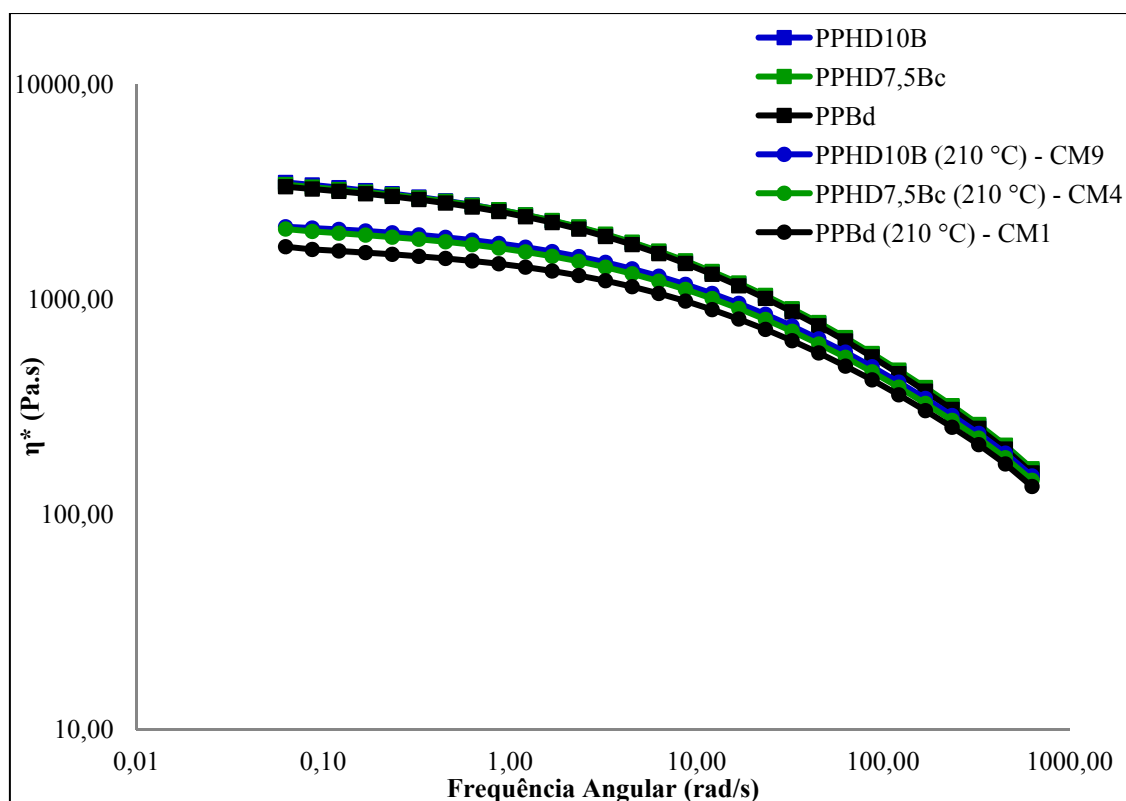


Figura 6.3: Efeito da temperatura sobre a viscosidade complexa a 180 °C de amostras de copolímero de propeno / HD.

A análise da Figura 6.4, que mostra os espectros de RMN-¹³C das amostras de PPHD7,5Bc após os ensaios na câmara de mistura, permite concluir que nenhum dos processos a que foram submetidos os copolímeros alterou de forma significativa a estrutura dos ciclos presentes na cadeia. A degradação promovida pelo peróxido ocorreu principalmente na fração cristalina do polipropileno. Por este motivo, a rigidez dos copolímeros pode ter sofrido menos impacto. Nestes espectros é possível identificar os sinais correspondentes aos ciclos, que estão assinalados de acordo com a Tabela 5.3. As ressonâncias entre 45,37 e 30,43 ppm correspondem à unidades metileno-1,3-ciclopentano (MCP) derivadas da ciclização intramolecular do 1,5-hexadieno. A ausência de ressonância em 44,3 ppm, que é observada quando as unidades cíclicas são adjacentes umas às outras, indica que todas as unidades de dieno são separadas por unidades de propeno nos copolímeros. O pico em torno de 30 ppm é mais uma evidência da alternância, pois representa o CH do propeno (*Pr*) na sequência *Pr-Pr-MCP*. Não há indícios de reticulação nem de ligações duplas remanescentes nestes materiais (NAGA *et al.*, 1999). Sendo assim, as mudanças de estrutura molecular do material são pequenas, mas suficientes para afetar o desempenho reológico do polímero.

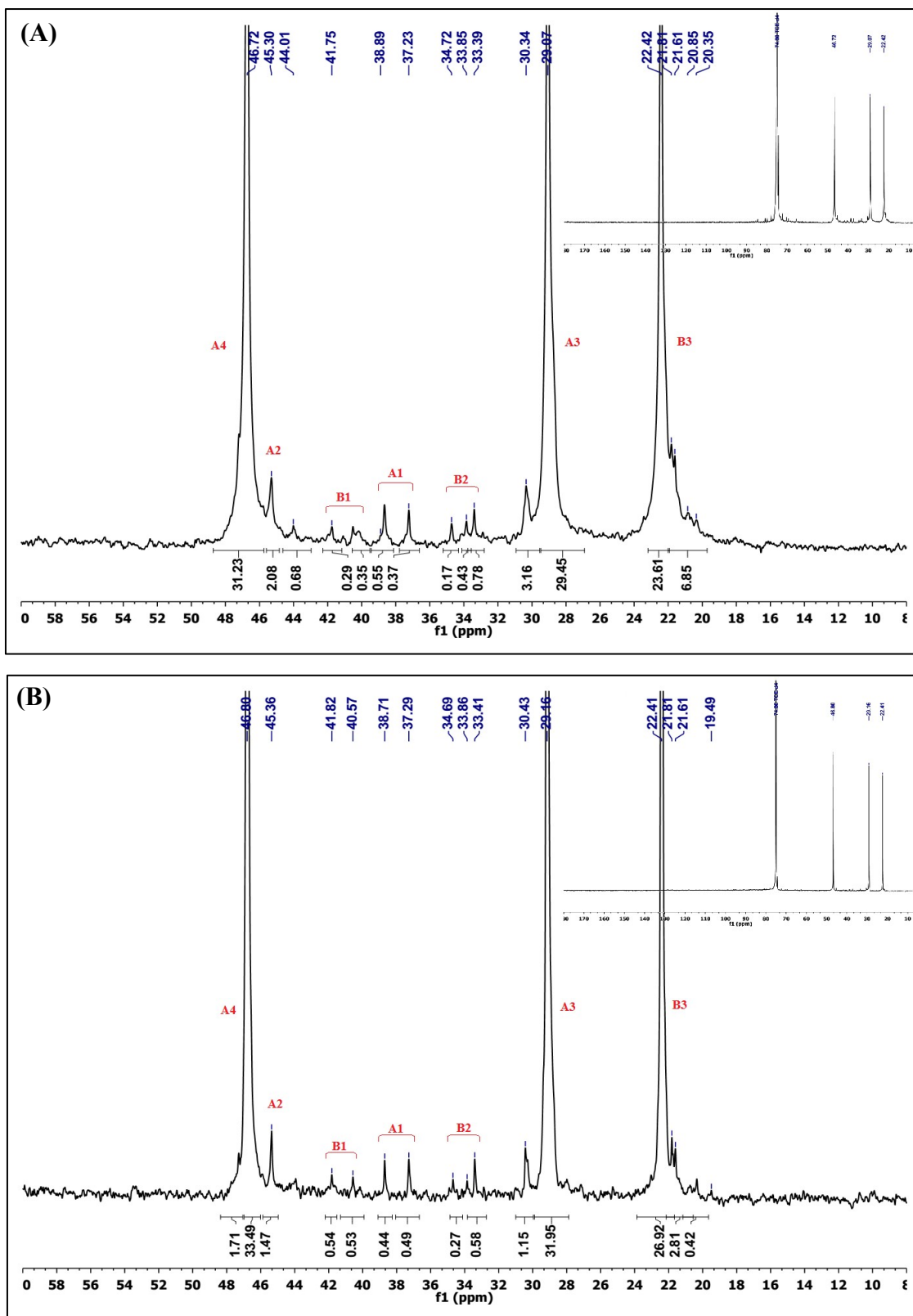


Figura 6.4: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHD7,5Bc após ensaios na câmara de mistura. (A) Aquecida a 210 °C (CM4); (B) Aquecida a 250 °C (CM5); (C) Tratada com peróxido a 210 °C (CM6); (D) Tratada com antioxidante a 210 °C (CM7); (E) Tratada com antioxidante a 250 °C (CM8).

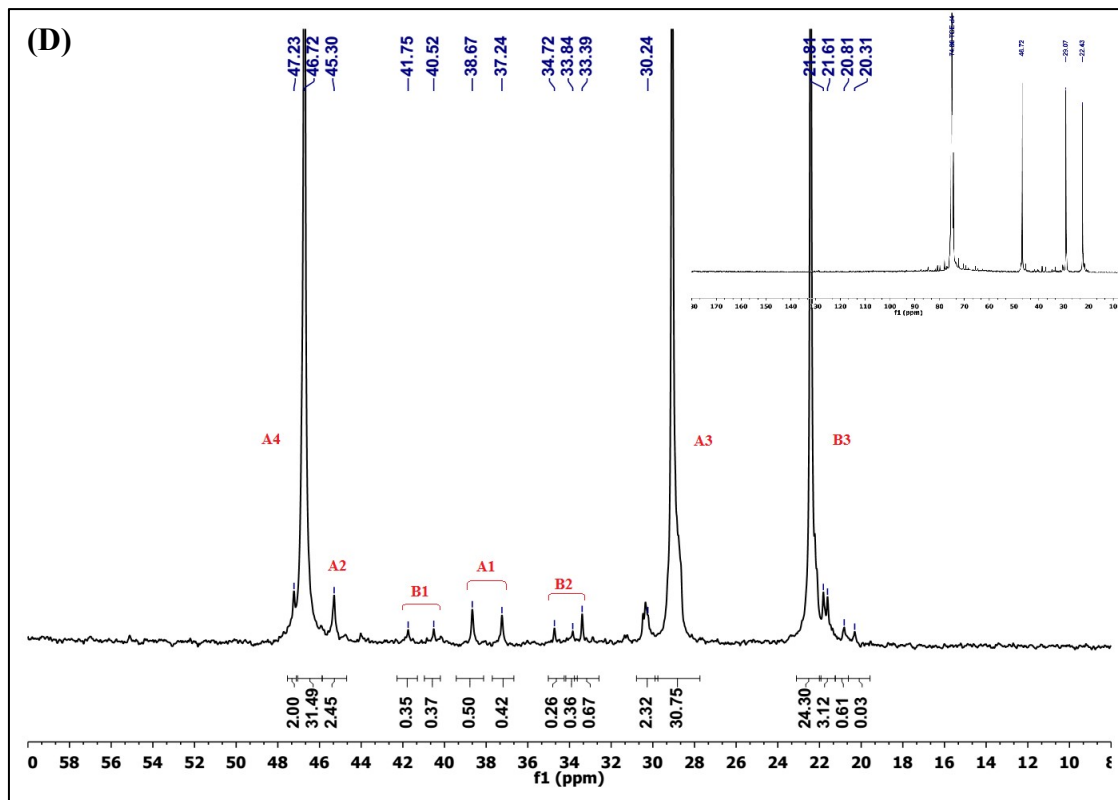
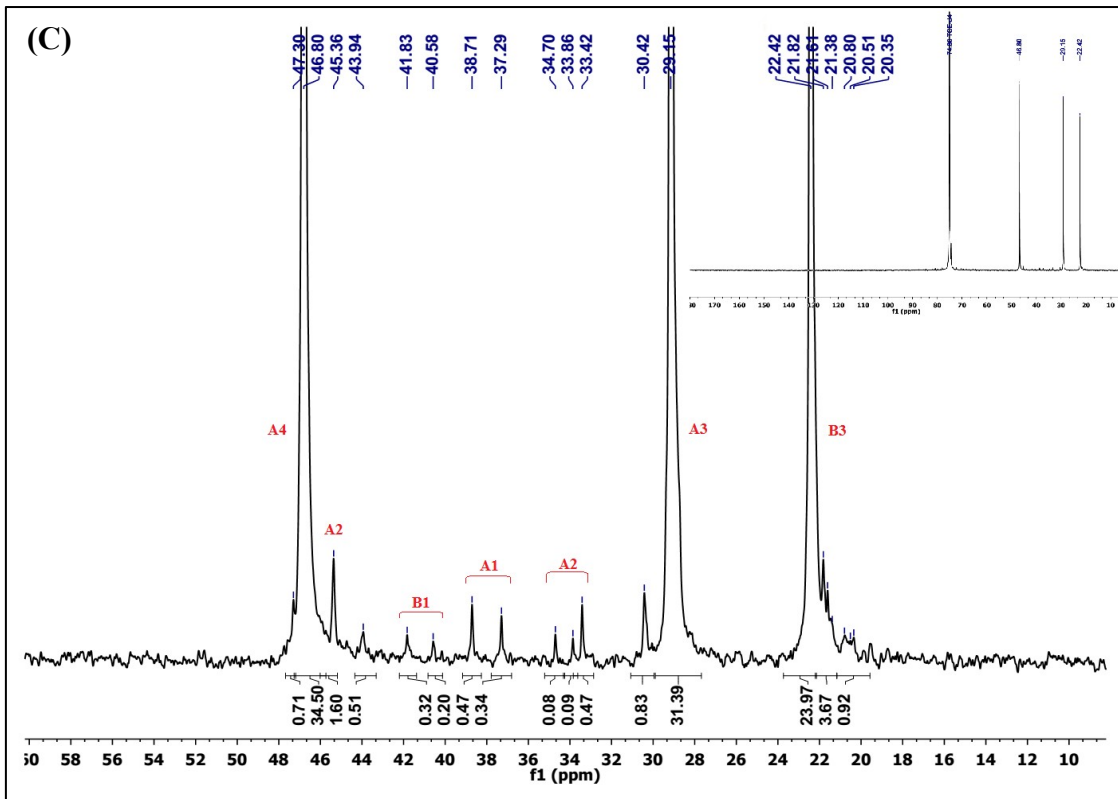


Figura 6.4: Continuação.

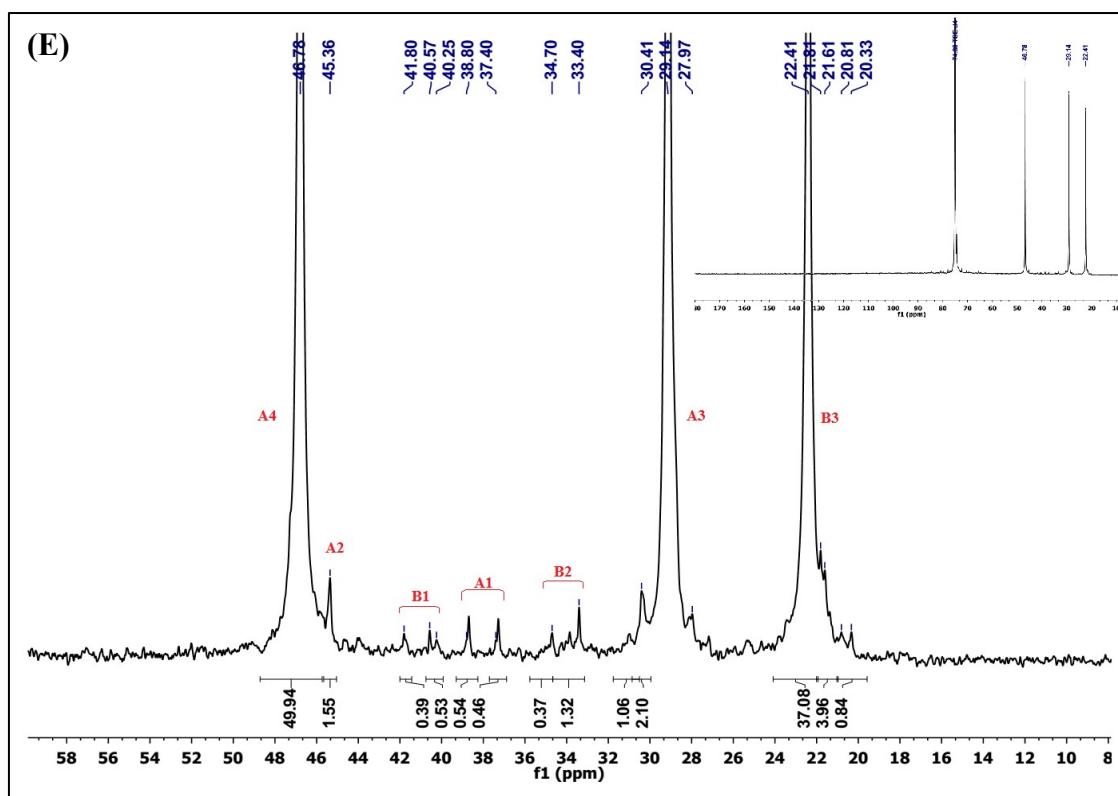


Figura 6.4: Continuação.

6.3.2 Modificação em Solução

A substituição do peróxido de benzoíla, usado nos testes de degradação conduzidos por DSC, pelo hidroperóxido de terc-butíla foi capaz de promover uma interação química entre o estireno e os polipropilenos, já que as reações com este último iniciador foram conduzidas em temperatura superior ao ponto de fusão da resina olefínica, permitindo que o polímero usado como comonômero adquirisse maior mobilidade.

Em alguns sistemas, a etapa de iniciação difere da sequência habitual de dois passos que ocorre com o peróxido de benzoíla. A primeira reação corresponde à formação de um par de radicais livres por dissociação homolítica do iniciador e a segunda reação consiste na adição deste radical à primeira molécula do monômero para produzir o radical iniciador de cadeia. Assim, no sistema reacional contendo hidroperóxido de terc-butíla e estireno apenas uma pequena parte da iniciação ocorre pela cisão homolítica de primeira ordem, que é responsável pela decomposição completa do hidroperóxido na ausência de estireno. A homólise do hidroperóxido ocorre

a uma taxa muito maior na presença de estireno do que na sua ausência. O aumento da taxa de decomposição no sistema estudado ocorre através da cisão homolítica induzida que é de primeira ordem tanto para o estireno quanto para o hidroperóxido. Os hidroperóxido são usualmente os agentes de transferência de cadeia mais fortes entre os iniciadores do tipo azonitrilas e peróxidos. A transferência ocorre por abstração do átomo de hidrogênio (ODIAN, 2004).

O rendimento das reações de modificação via radicais livres é apresentado na Tabela 6.3. O rendimento das reações realizadas em réplica se mostrou superior ao dos experimentos iniciais. Primeiramente foi realizado todo o conjunto “a”, sendo que depois foi conduzido todo o conjunto “b”. Provavelmente ocorreu alguma adequação experimental do sistema que não pode ser detectada nem controlada. Assim, considerando o rendimento da reação H1b como o branco de poliestireno com hidroperóxido de terc-butila, é possível afirmar que a presença dos copolímeros de polipropileno exerce efeito muito positivo sobre a conversão. O homopolímero também exerce efeito positivo, porém de forma menos pronunciada, levando a crer que a presença do dieno faz diferença na reação de graftização. Já a proporção de dieno presente nos copolímeros e até mesmo o tipo de dieno usado para produzir a amostra parece não influenciar a reação com o estireno mostrando que a presença de certa quantidade ligações cíclicas é mais importante que a quantidade total ou a natureza química particular dos ciclos. É notório que a poliolefina promove o aumento da velocidade de reação e que este comonômero interage de forma positiva com o hidroperóxido, sugerindo que o material resultante se encontra graftizado. Analisando o conjunto de reações concentradas em tolueno, é possível notar aumento do rendimento nestes experimentos. Desta forma, o tolueno age como diluente da reação de modificação do polipropileno, indicando que as concentrações no meio solvente são importantes para explicar os resultados obtidos, e não apenas as quantidades totais de reagentes adicionados. No conjunto de reações conduzidas sem estireno, a massa final de polímero foi aproximadamente igual à massa de polipropileno alimentada, assim a interação do estireno com a poliolefina é fundamental para explicar os resultados.

Tabela 6.3: Rendimento das reações de modificação por hidroperóxido de terc-butila.

	Estireno (% p/p)	PPBd (%p/p)	PPHD10B (% p/p)	PPOD5,0Ba (% p/p)	Tolueno (g)	Rendimento (g)
H1a	25	-	-	-	160	18,5605
H1b	25	-	-	-	160	18,8824
H2a	25	-	2,5	-	160	12,9983
H2b	25	-	2,5	-	160	28,2099
H3a	25	-	-	2,5	160	12,7483
H3b	25	-	-	2,5	160	28,1581
H4a	50	-	5,0	-	80	23,8372
H4b	50	-	5,0	-	80	38,2991
H5a	50	-	-	5,0	80	22,8787
H5b	50	-	-	5,0	80	32,3732
H6a	25	2,5	-	-	160	24,512
H6b	25	2,5	-	-	160	24,247
H7	-	-	2,5	-	160	4,0975
H8a	-	2,5	-	-	160	3,6062
H8b	-	2,5	-	-	160	3,7406

A polimerização de um monômero na presença de um polímero derivado de um monômero distinto, pode seguir com melhores taxas de polimerização do que na ausência do polímero. Dois tipos de mecanismos atuam nestes sistemas dependendo da absorção do monômero no polímero. O mecanismo de encadeamento do tipo fecho (*zip*) ocorre quando o monômero é fortemente complexado ao polímero original. As moléculas de monômero complexadas são alinhadas lado a lado, facilitando a propagação rápida quando o radical iniciador adiciona uma das moléculas de monômero

absorvida. O efeito da estereoquímica do polímero final graftizado na taxa de polimerização varia de acordo com o monômero, o polímero original e a temperatura. Para monômeros fracamente complexados com o polímero original, a polimerização ocorre por um mecanismo de captação (*pickup*). A iniciação ocorre no meio de modo a formar um oligômero de propagação que então se complexa com o polímero original. A propagação segue com o monômero captado pelo centro de propagação. O aumento da taxa de propagação resulta do alinhamento das moléculas de monômero no polímero original aliado à redução da taxa de transferência de cadeia devido à difusão segmentar e translacional mais lenta dos radicais de propagação. Apenas este último efeito é observado nas polimerizações que envolvem o mecanismo de captação (ODIAN, 2004).

A definição exata do mecanismo de inserção do estireno no polipropileno envolve um estudo complexo com planejamento experimental, onde se torna necessário variar um amplo conjunto de parâmetros (concentração de monômero, concentração de polímero, tipo de solvente, concentração de solvente, tempo de reação, temperatura, etc.). No entanto, analisando a interação positiva dos copolímeros de propeno / dieno com o estireno é possível afirmar que a inserção do monômero ocorre mais facilmente no carbono terciário do ciclo originado a partir dos dienos, seguida da inserção no carbono terciário da cadeia principal de PP. Por este motivo as reações com os copolímeros de 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno apresentaram maior rendimento do que as reações com polipropileno puro.

Os testes de solubilidade em tolueno mostrados na Figura 6.5, foram realizados em réplica, por este motivo há dois valores associados à cada amostra. Os resultados permitem verificar que o homopolímero de estireno é completamente solúvel em tolueno, como já descrito na literatura (BRANDRUP, 1999). Porém, outra observação importante é que o hidroperóxido de terc-butila usado como iniciador para produzir poliestireno não promoveu reticulações neste material, já que não ocorre a produção de gel insolúvel.

A quantidade de polipropileno alimentada em relação ao estireno foi sempre a mesma, igual a 10% em massa. Considerando a aproximação teórica de que o poliestireno constitui uma fração completamente solúvel em tolueno e que o polipropileno constitui uma fração completamente insolúvel no tolueno, nas reações concentradas, com menor quantidade de tolueno, o teor de insolúveis sofreu uma redução grande. Isso indica que a maior parte do polipropileno foi graftizado com

estireno e por isso teve a solubilidade em tolueno aumentada. Esses dados são confirmados pelas respostas dos experimentos H7 e H8, que confirmam a baixa solubilidade dos materiais avaliados em tolueno.

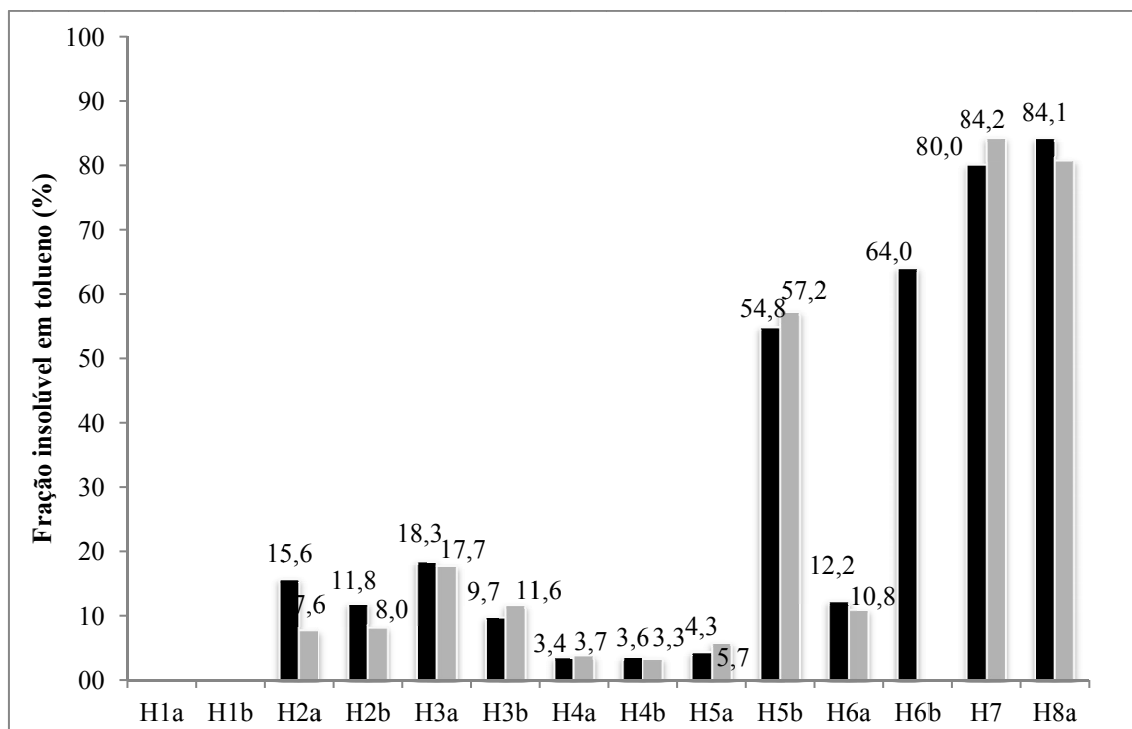


Figura 6.5: Fracionamento em tolueno dos polímeros modificados com hidroperóxido de terc-butila.

A análise das transições térmicas das frações dos polímeros modificados com HTB separadas por tolueno na Tabela 6.4 mostra que a porção insolúvel dos materiais H2a, H2b, H4a e H7 mantém as características dos copolímeros de 1,5-hexadieno, com temperaturas de fusão típicas em torno de 150 °C. Porém, uma análise mais minuciosa mostra que no copolímero modificado sem estireno (H7), a T_m é maior do que no polímero modificado com menor quantidade de tolueno. Além disso, na fração solúvel ocorre um pico exotérmico característico de cristalização que também aparece na fração solúvel da amostra com 1,7-octadieno H3a. A temperatura de transição vítrea do poliestireno sofreu redução apreciável na presença do polipropileno (H6b).

Tabela 6.4: Transições térmicas dos polímeros modificados com hidroperóxido de terc-butila e suas frações separadas por tolueno.

Exp.	Total			Fração insolúvel			Fração solúvel		
	Tm	Tc	Tg	Tm	Tc	Tg	Tm	Tc	Tg
H1a	-	-	80,47	-	-	-	-	-	86,07
H1b	-	-	103,25	-	-	-	-	-	95,36
H2a				149,46	106,01	-	-	89,21	101,25
H2b	136,25	95,65	89,06	147,73	109,16	-	-	75,35	95,16
H3a							151,5	101,75	95,37
H3b	153,96	107,13	91,47	152,77	115,13	-			
H4a				145,04	111,79	-	-	82,13	93,21
H4b	-	94,89	86,41				-	86,35	-
H5a				151,73	109,76	-			
H5b	-	-	134,89	151,33	114,84	-	-	-	83,91
H6a	161,92	110,92	92,41	162,02	113,59	-			
H6b	160,6	110,22	77,71	158,9	118,73	-	-	-	80,12
H7				152,21	104,39	-	-	87,38	-
H8a	161,95	120,75	-	162,47	124,91	-	157,79	99,73	-
H8b	163,12	119,08	-	157,22	121,05	-	160,63	109,28	-

-: transição ausente

■: análise não disponível

A análise das curvas de DSC e TGA permite avaliar as interações intramoleculares dos polímeros (ODIAN, 2004). Na Figura 6.6, é possível observar a perda de massa dos polímeros modificados com HTB sob aquecimento. As curvas dos polímeros com estireno apresentam um deslocamento negativo em relação à curva dos

polipropilenos puros, H7 e H8a. A reação de modificação reduz o caráter cristalino do material. Não há diferenças apreciáveis entre as curvas do polipropileno puro e de seu copolímero com 1,5-hexadieno. Desta forma, a presença da diolefina por si só não é capaz de promover grandes mudanças estruturais que retardem o início da degradação destes materiais. É necessário que estas resinas passem por uma transformação em condições de maior mobilidade da poliolefina, assim como na reação com hidroperóxido de terc-butila, sob pressão e temperatura suficientemente altas para manter o comonômero fundido.

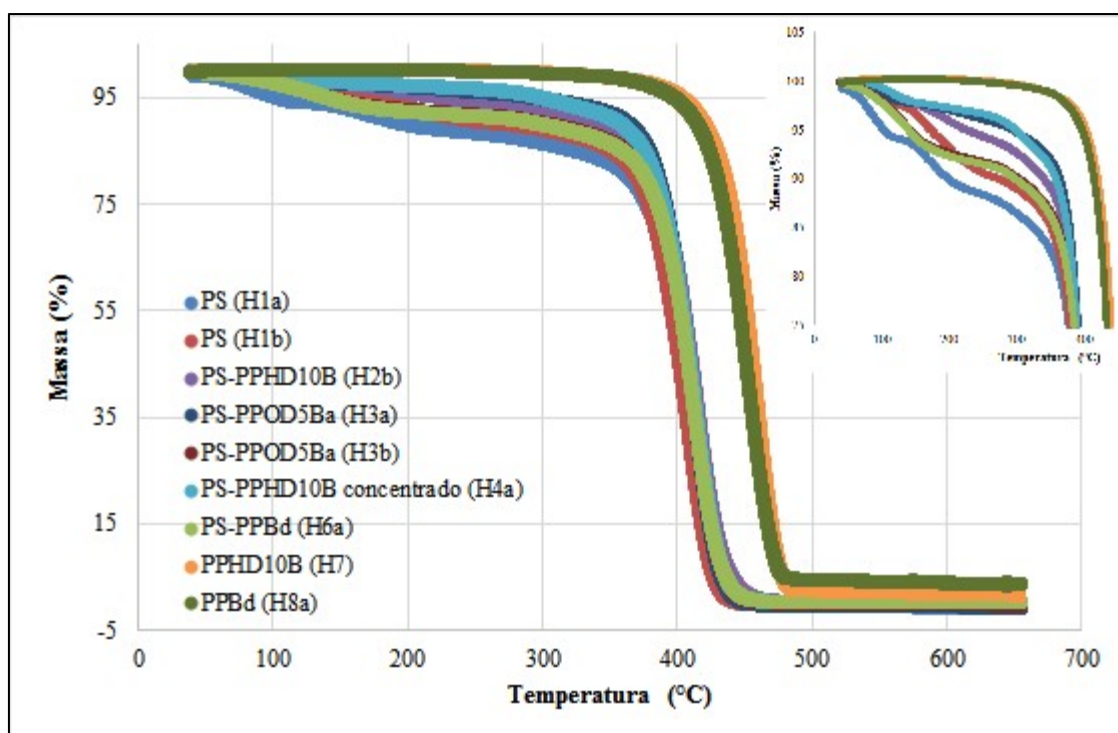


Figura 6.6: Análises de TGA dos polímeros modificados com hidroperóxido de terc-butila.

Na Figura 6.7, as frações solúveis e insolúveis apresentam curvas de TGA bem próximas demonstrando a mesma microestrutura. A curva das frações solúveis, constituídas principalmente dos copolímeros de polipropileno, não são semelhantes às curvas do poli(propileno-co-1,5-hexadieno) e poli(propileno-co-1,7-octadieno), respectivamente, demonstrando a modificação promovida pelo estireno na estrutura do polímero modificado com via radicais livres.

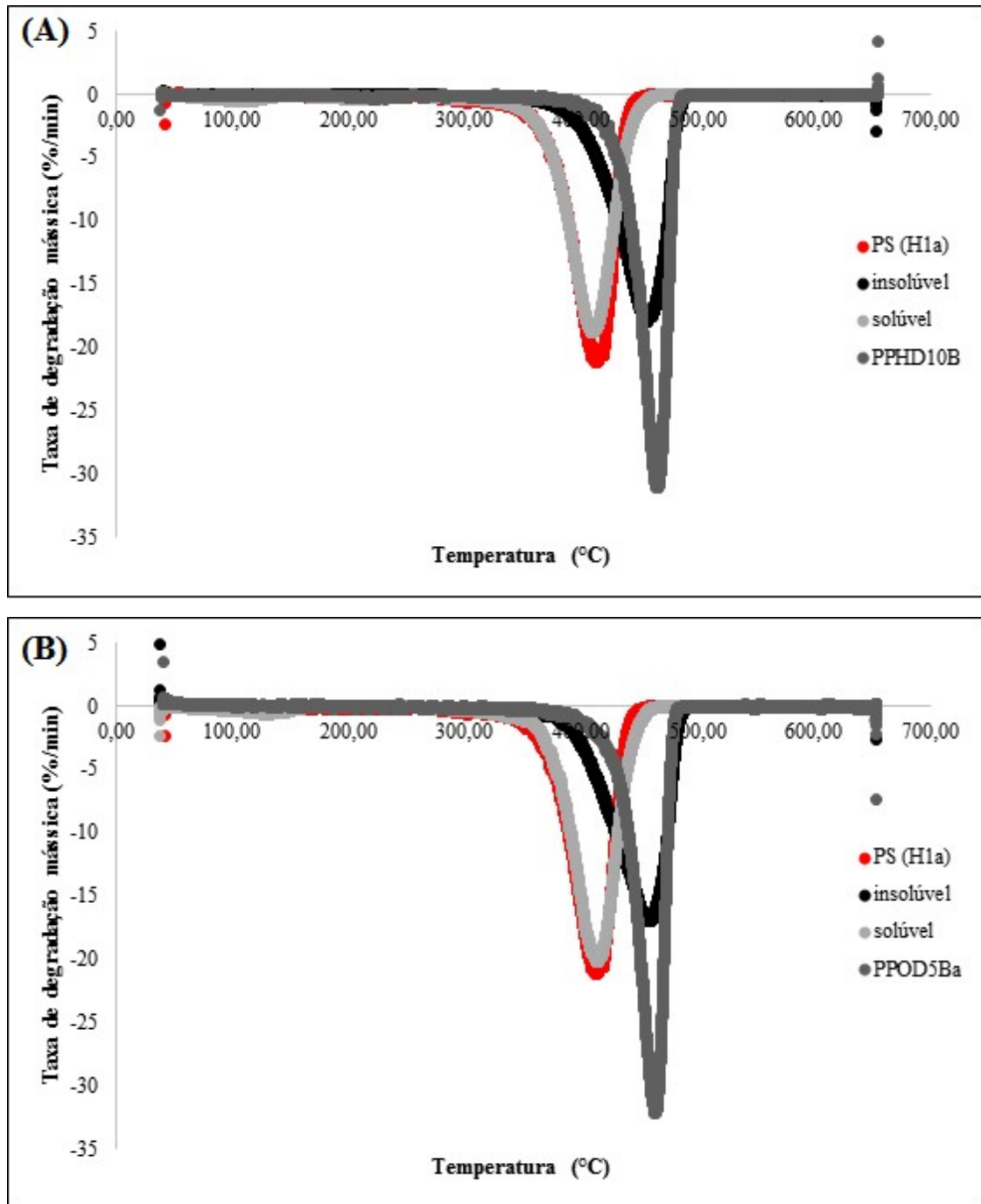


Figura 6.7: Análises de TGA das frações do polímero modificados com hidroperóxido de terc-butila. (A) H2a; (B) H3a.

CAPÍTULO 7

Conclusões e Sugestões

7.1 Conclusões

Mesmo com todos os estudos e desenvolvimentos realizados em âmbito mundial para promover avanços na produção de poliolefinas, o completo conhecimento sobre todos os aspectos que cercam os processos de polimerização de olefinas em meio heterogêneo está distante de ser alcançado. A complexidade do sistema catalítico, incluindo a natureza física relacionada às propriedades de porosidade, distribuição de porosidade e tamanho de partícula, e a sua natureza química, relacionada ao tipo de doador de elétrons interno e externo, tipo de sítio ativo e multiplicidade dos sítios ativos, faz com que a área de catálise tenha papel predominante no progresso da indústria de plásticos e derivados. No entanto, outros fatores também muito importantes como a reatividade dos monômeros, fenômenos de transferência de calor e massa, tipo de processo selecionado, atuam de forma acoplada durante a polimerização de olefinas e quanto maior o conhecimento dessas variáveis melhor o controle sobre as propriedades finais do produto. A relação entre o polímero e suas aplicações parece ser definida fundamentalmente pelas suas propriedades. Com relação a polímeros olefínicos, um aspecto importante e responsável pela crescente produção mundial destas resinas é o fato delas apresentarem alto valor agregado para um baixo custo de produção e versatilidade de aplicação.

Com base no cenário atual da necessidade de novos desenvolvimentos de produto, diferentes estudos foram realizados nesse trabalho, abordando aspectos da polimerização de olefinas em escala de bancada e na planta piloto e posterior modificação dos polímeros produzidos. Copolímeros à base de propeno e dos dienos não-conjugados 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno e do dieno cíclico 5-etilideno-2-norborneno foram sintetizados utilizando um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta. Diversas polimerizações em massa foram realizadas em escala de bancada e na planta piloto, com dois diferentes catalisadores Ziegler-Natta comerciais já empregados na indústria, com a finalidade de avaliar a viabilidade de produzir famílias de plásticos

apresentando como constituintes principais propeno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno. Os catalisadores foram avaliados a fim de estabelecer as condições de reação e a concentração de comonômero capazes de formar ciclos internos sem que ocorra a reticulação das cadeias. A influência da presença dos ciclos na cadeia de polipropileno sobre seu comportamento térmico e mecânico também foi avaliada. Além disso, foram realizados testes adicionais para verificar o comportamento dos copolímeros mediante a simulação de extrusão simples e reativa na presença de peróxidos pós-reator.

Os estudos mostraram que a produção de copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno e propeno / 1,7-octadieno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa é viável, já a produção de copolímeros de propeno / 5-etilideno-2-norborneno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa é possível, porém nas condições estudadas não se mostrou viável, talvez por este motivo não haja trabalhos reportados com sistemas catalíticos convencionais.

As análises do material polimérico revelaram que houve incorporação dos comonômeros promovendo modificações nas propriedades dos polipropilenos, mesmo com quantidades pequenas de dieno alimentado. Observou-se ainda que foi possível incorporar os dienos alifáticos de forma significativa na cadeia polimérica através da formação de ciclos intramoleculares, o dieno cíclico foi adicionado à cadeia através da quebra da ligação vinílica do norborneno conservando a ligação vinilidênica *exocíclicas*, resultando na diminuição da temperatura de fusão do polímero e no aumento do teor de solúveis em xileno, quando comparada ao homopolímero polipropileno. Medidas de SEC, índice de fluidez e rigidez mostraram que o comportamento do copolímero difere quanto ao tipo do comonômero aplicado. A densidade dos copolímeros também sofreu redução em relação polipropileno. Adicionalmente, partículas poliméricas apresentando boa morfologia podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada. Resinas poliméricas com comportamento unimodal de distribuição de massa molecular e com índices de polidispersão em torno de 2-3 podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada.

Como a atividade catalítica apresentou queda substancial na presença do comonômero 5-etilideno-2-norborneno, os dienos selecionados para as reações na planta piloto foram os alifáticos, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. O catalisador escolhido para a

sequência do estudo em planta piloto foi o CatB, pois a atividade deste sistema se mostrou menos sensível à presença dos comonômeros, além disso os polímeros produzidos apresentaram melhores indícios de incorporação do dieno. As sínteses em planta piloto na presença de quantidades maiores de comonômero foram realizadas com a finalidade de disponibilizar mais ciclos para as modificações pós-reator. Foi mostrado que os dienos podem ser incorporados de forma significativa na cadeia polimérica, originando materiais com temperatura de fusão reduzida em comparação ao polipropileno. O sistema catalítico utilizado promoveu exclusivamente a inserção dos comonômeros via ciclização intramolecular. Desta forma, a microestrutura das cadeias poliméricas não apresentou nenhuma reticulação indesejável, resultante da graftização das ligações duplas laterais que foram completamente consumidas para a formação dos ciclos.

Os testes de graftização com peróxido de benzoíla, adicionado a alguns dos polímeros previamente sintetizados via Ziegler-Natta, foram conduzidos para verificar reações secundárias do iniciador com abertura do anel intramolecular ou com as duplas ligações laterais se elas realmente estivessem disponíveis. Os resultados obtidos sugerem que houve quebra de ligações na presença do peróxido, mesmo nos homopolímeros puros, e a oxidação do polímero foi mais pronunciada quando a amostra do teste foi aquecida em estufa antes de ser submetida à análise, porém não houve formação de reticulação que indicaria reações entre as ligações duplas. Desta forma, é possível afirmar que não ocorre disponibilização de ligações duplas laterais nos polímeros produzidos.

Nos ensaios na câmara de mistura sob aquecimento e em solução via radicais livres para modificação dos copolímeros produzidos via Ziegler-Natta na planta piloto foi verificado o comportamento do material mediante oxidação em diferentes condições. Apesar do copolímero de propeno / 1,5-hexadieno apresentar três carbonos terciários, que são pontos mais suscetíveis à abstração do hidrogênio e conseqüente cisão- β da cadeia, enquanto que o homopolímero possui apenas uma ligação mais favorável, a presença do dieno exerceu um efeito protetor da degradação promovida pelo peróxido na câmara de mistura e quanto maior o teor de comonômero, menor é a redução da rigidez do polímero a partir da quebra das cadeias. O mesmo comportamento foi observado nos ensaios utilizando apenas o aquecimento das amostras sem nenhum tipo de aditivo antioxidante, no entanto com menor intensidade.

Na modificação proposta com estireno, iniciada por hidroperóxido de terc-butila foi notório que a poliolefina promoveu o aumento da velocidade de reação com estireno e interagiu de forma positiva com o iniciador sugerindo que o material resultante se encontra graftizado. O tolueno age como diluente da reação de modificação dos polipropilenos com HTB. O conjunto de evidências experimentais, como mudanças na solubilidade e no comportamento térmico de degradação dos polímeros também corroboram a hipótese de graftização do polipropileno por estireno.

7.2 Sugestões

A produção de copolímeros de propeno / 5-etilideno-2-norborneno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa é possível, porém nas condições estudadas não se mostrou viável. Mudanças nas condições experimentais como temperatura da reação, tempo e razão Al/Ti podem ser melhor investigadas a fim de viabilizar o processo.

Os catalisadores usados para polimerização de α -olefinas são quase sempre suportados. O estudo do efeito de doadores de elétrons sobre a taticidade dos PPHD e PPOD seria de grande valia, assim sugere-se incluir esta variável de processo no planejamento experimental.

A composição e microestrutura dos polímeros tratados na câmara de mistura podem ser melhor caracterizadas por FT-IR para verificar presença de ligações duplas entre carbonos C=C criadas durante a clivagem das cadeias de polipropileno na presença de peróxido.

Com a finalidade de investigar o mecanismo de graftização dos copolímeros de propeno / dieno por estireno, dienos ímpares, especialmente 1,7-heptadieno, poderiam ser testados.

Sugere-se ainda a extensão do estudo para sistemas catalíticos homogêneos em planta piloto.

CAPÍTULO 8

Referências Bibliográficas

- AGLIETTO, M., BERTANI, R., RUGGERI, G., SEGRE, A. L., 1990, “Functionalization of polyolefins: determination of the structure of functional groups attached to polyethylene by free radical reactions”, *Macromolecules*, v. 23, pp. 1928-1933.
- AGOSTINI, A., 2011, *Análise Setorial de Plásticos*, Austin Asis.
- ANDRADE, C. T., 2007, “Seminários de Doutorado”, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, v. 26, sem. 2, pp. 2, 266-267.
- ARNOLD, M., BORNEMANN, S., SCHIMMEL, T., HEINZE, T., 2002, “Modified Polypropylenes by Copolymerization with Nonconjugated Dienes and Additional Chemical Reactions”, *Macromolecular Symposium*, v. 181, pp. 5-16.
- ARRIOLA, D. J., CARNAHAN, E. M., HUSTAD, P. D., KUHLMAN, R. L., WENZEL, T. T., 2006, “Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization”, *Science*, v. 312, pp. 714-719.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM, 2013, *Anuário Estatístico da Indústria Química*. São Paulo.
- ASUA, J. M., 2007, *Polymer Reaction Engineering*. Chennai, Blackwell Publishing Ltd.
- AUSTIN, R. G., ETHERTON, B. P., Exxon Mobil Chemical Patents Inc., *Copolymer of Propylene and Trans-1,4-Hexadiene and Method for Preparation Thereof*. United States patent US5155197A. 13 out. 1992.
- BENEDIKT, G. M., GOODALL, B. L., 1998, *Metallocene Catalyzed Polymers*, Toronto, ChemTech Publishing.

- BENEDIKT, G.M., 1999, *Metallocene Technology in Commercial Applications*, New York, Plastics Design Library.
- BESTETI, M. D., 2009, *Produção e Caracterização de Partículas Casca-Núcleo Obtidas pela Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BERGEMANN, C., CROP, R., LUFT, G., 1997, “Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene Under High Pressure Catalyzed by a Metallocene”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 116, pp. 317-322.
- BILLMEYER, F. W., 1984, *Textbook of Polymer Science*. New York, John Wiley & Sons.
- BOAEN, N. K., HILLMYER, M. A., 2005, “Post-polymerization functionalization of polyolefins”, *Chemical Society Reviews*, v. 34, pp. 267-275.
- BOGGIONI, L., BERTINI, F., ZANNONI, G., TRITTO, I., CARBONE, P., RAGAZZI, M., FERRO, D. R., 2003, “Propene-Norbornene Copolymers: Synthesis and Analysis of Polymer Structure by ¹³C-NMR Spectroscopy and ab Initio Chemical Shift Computations”, *Macromolecules*, v. 36, pp. 882-890.
- BOOR, J., 1979 *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. New York, Academic Press.
- BOVEY, F. A., MIRAU, P. A., 1996, *NMR of Polymers*. San Diego, Academic Press.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., 2000, *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*. New York, Marcel Dekker Inc.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E., GRULKE, E., 1999, *Polymer Handbook*, 4° ed., New York, John Wiley & Sons, Inc.
- BRAZEL, C. S., ROSEN, S. L., 2012, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3° ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

- BRITOVSEK, G. J. P., GIBSON, V. C., KIMBERLEY, B. S., MADDOX, P. J., MCTAVISH, S. J., SOLAN, G. A., WHITE, A. J. P., WILLIAMS, D. J., 1998, "Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt", *Chem. Commun.*, pp. 849-850.
- BRYDSON, J. A., 1999, *Plastics Materials*, 7^o ed., Oxford, Butterworth-Heinemann.
- BOAEN, N. K., HILLMYER, M. A., 2005, "Post-polymerization functionalization of polyolefins", *Chem. Soc. Rev.*, v. 34, pp. 267-275.
- BUDAVARI, S., O'NEIL, M. J., SMITH, A., HECKELMAN, P. E., 1989, *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 7^o ed., New Jersey, Merck Co., Inc.
- CAO, C., ZOU, J., DONG, JY., HU, Y., CHUNG, T. C., 2005, "Synthesis of Polypropylene Graft Copolymers by the Combination of a Polypropylene Copolymer Containing Pendant Vinylbenzene Groups and Atom Transfer Radical Polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 43, pp. 429-437.
- CARTIER, H., HU, G.H., 1998, "Morphology development of in situ compatibilized semicrystalline polymer blends in a co-rotating twin-screw extruder", *Polym. Eng. Sci.*, v. 39, p. 996.
- CARVALHO, G. M. X., MANSUR, H. S., VASCONCELOS, W. L., ORÉFICE, R. L., 2007, "Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, pp. 98-103.
- CERRUTI, L., 1999, "Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts. A Discourse on Industrial Catalysis", *International Journal for Philosophy of Chemistry*, v. 5, n. 1, pp. 3-41.
- CHENG, H. N., KHASAT, N. P., 1988, "¹³C-NMR characterization of poly(1,5-hexadiene)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, pp. 825-829.

- COATES, G. W., MASON, A., *Isotactic Polypropylene Containing Polymers*. International patent WO2006/057850. 01 jun. 2006.
- COSTA, M. A. S., COUTINHO, F. M. B., 1992, “Influência da Razão Molar Doador de Elétrons/TiCl₄ na Síntese de Catalisadores Ziegler-Natta à Base de TiCl₃ para Polimerização de Propileno”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez 92.
- COZEWITH, C., VER STRATE, G. 1971, “Ethylene-Propylene Copolymers. Reactivity Ratios, Evaluation, and Significance”, *Macromolecules*, v. 4, pp. 482.
- CHU, K., 1998, “Kinetic Study on Olefin Polymerization with Heterogeneous Titanium Catalyst”, *European Polymer Journal*, v. 34, n. 3/4, pp. 577-580.
- CHUM, P. S., SWOGER, K. W., 2008, “Olefin Polymer Technologies - History and Recent Progress at the Dow Chemical Company”, *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 797-819.
- CHUNG, T. C., LU, H. L., LI, C. L., 1994, “Synthesis and Functionalization of Unsaturated Polyethylene: Poly(ethylene-co-1,4-hexadiene)”, *Macromolecules*, v. 27, pp. 7533-7537.
- COLLE, K. S., CAIGUO, G., SQUIRE, K. R., *Functionalization of Olefin/Diene Copolymers*. United State Patent US7417093. 26 ago. 2008.
- DEAK, G., VOGL, O., KILIMAN, L.B., 2001, “Poly(10-undecenoic acid) and its derivatives”, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, v. 38, p. 221.
- DOGAN, F., 2012, *Polypropylene*, InTech Publisher.
- EHRlich, P., MORTIMER, G. A., 1970. *Fortschr. Hochpolym.*, v. 7, pp. 386.
- ESPOSITO, M., 2010, *Instrumentação e Monitoramento em Tempo Real de Reatores de Polimerização Através de Técnicas Calorimétricas*. Tese de D.Sc., CPGENQ/UFSC, Curitiba, SC, Brasil.

- FERREIRA JR., L. C., 2009, *Estudo Experimental e Simulação de Propriedades Finais do Polibutadieno Alto-Cis Produzido por Sistemas Catalíticos à Base de Neodímio*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FISCHER, A. G., 2004, *Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno*. Dissertação de M.Sc., DEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- FREGONESE, D., DI NOTO, V., PELOSO, A., BRESADOLA, S., 1999, “Highly Active MgCl₂-Supported Catalysts Containing Novel Diether Donors for Propene Polymerization”, *Macromolecular Chemical Physics*, v. 200, n. 9, pp. 2122-2126.
- GALLI, P., VACELLIO, G., 2004, “Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, pp. 396-415.
- GARBIM, V. J., “ELASTOTEC: EPDM”. Disponível em <http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_EPDM.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2015.
- GHOSH, S., 2014, “India to lead Global polypropylene market worth US\$124.01 Billion by 2019”, *Modern Plastics & Polymers*. Disponível em <<http://www.mpponline.in/india-to-lead-global-polypropylene-market-worth-us124-01-billion-by-2019/>>. Acesso em: 04 abr. 2015.
- GONZÁLEZ, V. A. G., VELÁZQUEZ, N. G., SÁNCHEZ, J. L. A., 1998, “Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, pp. 33-42.
- GROPPO, E., LAMBERTI, C., BORDIGA, S., SPOTO, G., ZECCHINA, A., 2005, “The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO₂ Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods” *Chemical Reviews*, v.105, pp. 115-183.

- HALL, S. W., Determining the Melt Index Number from capillary rheometer data. In: ANTEC CONFERENCE, 1995, Massachussets. **Proceedings...** pp. 4274-4278.
- HASEGAWA, K, MORIKAWA, A., NOBOYUKI, S., TSUTSUMI, F., *Ethylene Copolymer Rubber Composition*, France patent EP0855413B1, 29 jul. 1998.
- HERFERT, N., FINK, G., 1992, “Elementar prozesse der Ziegler-Katalyse, 6 Ethylen- und propen homopolymerisation mit den stereo rigiden katalysator systemen iPr[FluCp]ZrCl₂/MAO und Me₂Si[Ind]₂ZrCl₂/MAO”, *Makromol. Chem.*, v. 193, pp. 1359.
- HENSCHKE, O., KÖLLER, F., ARNOLD, M., 1997, “Polyolefins with high glass transition temperatures”, *Macromol. Rapid Commun.*, v. 18, pp. 617-623.
- HINSKEN, H., MOSS, S., PAUQUET, J. R., ZWEIFEL, H., 1991, “Degradation of Polyolefins during Melt Processing”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 34, pp. 279-293.
- HOFMANN, W., 1989, *Rubber Technology Handbook*, New York, Hanser.
- HU, G.H., FLAT, J.J., LAMBLA, M., 1997, *Reactive modifiers for polymers*, Springer.
- IACOVIELLO, J. G., AIR PROD & CHEM Inc., *Vinyl acetate-ethylene emulsions for nonwoven goods*, United States patent US4332850A. 1 jun. 1982.
- JIN, H.-J, CHOI, C.-H., PARK, E.-S., LEE, I.-M., YOON, J.-S., 2002, “Copolymerization of ethylene/nonconjugated dienes over a Bis(2-methyl indenyl) zirconium dichloride/methylaluminumoxane catalyst system”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 84, pp. 1048-1058.
- JOHNSON, L. K., KILLIAN, C. M., BROOKHART, M., 1995, “New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and alpha-Olefins”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 117, pp. 6414-6415.

- KAMINSKY, W., 1998, "Highly Active Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization", *Journal of Chemical Society*, pp. 1413-1418.
- KAMINSKY, W., 1999, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Berlin, Springer.
- KANDILL, U., 2005, *Novel functional ethylene/propylene elastomers: synthesis and characterization*, Tese de D.Sc., Universidade Estadual da Pensilvânia, PA, EUA.
- KARGER-KOCSIS, J., 1990, *Polypropylene – An A-Z Reference*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- KARGER-KOCSIS, J., 1995, *Polypropylene: Structure, blends and composites Vol. 2*, London, Chapman & Hall.
- KARIAN, H. G., 2003, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2^o ed., New York, Marcel Dekker.
- KASHIWA, N., 1980, "Super Active Catalyst for Olefin Polymerization", *Polymer Journal*, v. 12, n.9, pp. 603-608.
- KELLER, A., 1992, "Morphology of Polymers", *Pure & Applied Chemistry*, v. 64, n. 2, pp. 193-204.
- KIM, I., SHIN, Y. S., LEE, J., CHO, N. J., LEE, J., WON, M., 2001, "Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene by Stereospecific Metallocenes in the Presence of Al(iBu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]", *Polymer*, v. 42, pp. 9393-9403.
- KISSIN, Y., 1985, *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, New York, Springer.
- KISSIN, Y., 2008, *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*, Amsterdam, Elsevier.

- KOLBERT, A. C., DIDIER, J. G., 1999, “Determination of Monomer Sequence Distribution in EPDM by ^{13}C -NMR: Third Monomer Effects”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, pp. 523–530.
- KONO, H., ICHIKI, T., MORI, H., NAKATANI, H., TERANO, M., 2001, “Basic characterization of polypropene-*block*-poly(methylene-1,3-cyclopentane-*co*-propene) synthesized from propene and 1,5-hexadiene with modified stopped-flow method”, *Polymer International*, v. 50, pp. 568-571.
- KRENTSEL, B. A., KISSIN, Y. V., KLEINER, V. I., STOTSKAYA, L. L., 1997, *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, New York, Hanser Publishers.
- KREVELEN, D. W., NIJENHUIS, K., 2009, *Properties of polymers*. 4^o ed., Slovenia, Elsevier.
- KRICHELDORF, H. R., NUYKEN, O., SWIFT, G., 2005, *Handbook of Polymer Synthesis*. 2^o ed., New York, Marcel Dekker.
- LATADO, A., EMBIRUÇI, M., MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., 2001, “Modeling of end-use properties of poly(ethylene/propylene) resins”, *Polymer Testing*, v. 20, pp. 419-439.
- LEE, D., YOON, K., PARK, J., LEE, B., 1997, “Copolymerizations of Olefins and Dienes with Homogeneous and Heterogeneous Catalysts”, *European Polymer Journal*, v. 33, n. 4, pp. 447-451.
- LIMA, A. F., 2010, *Produção de Copolímeros Contendo Olefinas e Diolefinas com Catalisadores Ziegler-Natta*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIMA, A. F., BORGES, G. R., CANDECO, L. M., NELE, M., LIBERMAN, S., PINTO, J. C., 2012, “Síntese e Caracterização de Copolímeros de Propeno com 1-Hexeno E 1,5-Hexadieno”, *Polímeros*, v. 22, n. 3, pp. 1-7.

- LIMA, A. F., AZEREDO, A. P., NELE, M., LIBERMAN, S., PINTO, J. C., 2014, “Synthesis and Characterization of Diolefin/Propylene Copolymers by Ziegler-Natta Polymerization”, *Macromolecular Symposia*, v. 344, pp. 86-93.
- LI, H., LI, J., ZHANG, Y., MU, Y., 2008,” Homo- and copolymerization of 5-ethylidene-2-norbornene with ethylene by [2-C₅Me₄-4,6-^tBu₂C₆H₂O]TiCl₂/AlⁱBu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ catalyst system and epoxidation of the resulting copolymer”, *Polymer*, v. 49, pp. 2839-2844.
- LIN, Y. J., YAKOVLEVA, V., CHEN, H. Y., HILTNER, A., BAER, E., 2009, “Comparison of Olefin Copolymers as Compatibilizers for Polypropylene and High-Density Polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, pp. 1945-1952.
- LU, B., LU, H., CHEN, C., *Olefin Polymerization Catalyst and Process for Preparing Polyolefins Using Said Catalyst*. United State Patent US6887817. 27 ago. 2003.
- LUO, ZH., SU, P., SHI, D., ZHENG, Z., 2009, “Steady-state and Dynamic Modeling of Commercial Bulk Polypropylene Process of Hypol Technology”, *Chemical Engineering Journal*, v. 149, pp. 370-382.
- LUO, ZH., WANG, W., SU, PL., 2008,” Modeling of the Propylene Polymerization Catalyzed by Single/Multi-Active Site Catalyst: A Monte Carlo Study”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, pp. 3360–3367
- MACHADO, A. V., MAIA, J. M., CANEVAROLO, S. V., COVAS, J. A., 2004, “Evolution of Peroxide-Induced Thermomechanical Degradation of Polypropylene Along the Extruder”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 2711-2720.
- MA, L., QUIN, YW., DONG, JY., 2014, “Improving Thermal Stability of Polypropylene by Tiny Amounts of 1,5-Hexadiene”, *Acta Polymerica Sinica*, v. 12, pp. 1593-1599.

- MAKOWSKI, H. S., SHIM, B. K. C., WILSHINSKY, Z. W., 1964, “1,5-Hexadiene polymers. I. Structure and properties of poly-1,5-hexadiene”, *Journal of Polymer Science: Part A*, v. 2, pp. 1549.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., 2004, *Introdução a Polímeros*, 2º ed., São Paulo, Edgard Blücher.
- MAO, Y., ZUO, F., KEUM, J. K., HSIAO, B. S., THURMAN, D. W., TSOU, A. H., 2010, “Crystallization Behavior of Isotactic Propylene-1-Hexene Random Copolymer Revealed by Time-Resolved SAXS/WAXD Techniques”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 48, pp. 26–32.
- MARATHE, S., SIVARAM, S., 1994, “Regioselective Copolymerization of 5-Vinyl-2-Norbornene With Ethylene Using Zirconocene-Methylaluminoxane Catalysts – A Facile Route To Functional Polyolefins”, *Macromolecules*, v. 27, pp. 1083-1086.
- MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G., MENGES, G., KROSCHWITS, J. I., 1988, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2º ed., New York, John Wiley & Sons.
- MARQUES, M. F. V., 1993, *Estudo das Copolimerizações de α -Olefinas e Dienos com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2* . Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MARQUES, M. F. V., COUTINHO, F. M. B., 1995, “Copolimerização de Etileno com 1,7-Octadieno Através de Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2 ”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez 95, pp. 34-38.
- MARQUES, M. F. V., JUNIOR, P. A. C., GUIMARÃES, M. J. C., COUTINHO, F. M. B., 1998, “Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set 98, pp. 26-40.

- MARQUES, M. F. V., RAMOS, D., REGO, J. D., 2004, "Copolymerization of Ethylene and Non-conjugated Diene Using Homogenous Catalyst", *European Polymer Journal*, v. 40, pp. 2583-2589.
- MARQUES, M. F. V., ROCHA, F. C., SOTO, N. J., 2006, "Copolymerization of ethylene/diene with different metallocene catalysts", *Zeitschrift für Naturforschung*, v. 61b, pp. 1426-1432.
- MARVEL, C. S., STILLE, J. K., 1958, "Intermolecular-Intramolecular Polymerization of α -Diolefins by Metal Alkyl Coordination Catalysts", *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, pp. 1740.
- MATOS, V., NETO, A. G. M., PINTO, J. C., 2001, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. I. Kinetic Study of a Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerizations", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, pp. 2076-2108.
- MATOS, V., NETO, A. G. M., NELE, M., PINTO, J. C., 2002, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. II. Kinetic Study of a High-Activity Ziegler-Natta Catalyst Used for Bulk Propylene Polymerizations", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 13, pp. 3226-3245.
- MATOS, V., MOREIRA, M., NETO, A. G. M., NELE, M., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2007, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. III. Kinetic Study of a The HiPP Synthesis", *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 137-159.
- McDANIEL, M. P., 2008, "Review of the Phillips Chromium Catalyst for Ethylene Polymerization", *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, v. 15, pp. 3733-3792.
- McKENNA, T. F., SOARES, J. B. P., 2001, "Single particle Modelling for Olefin Polymerization on Supported Catalysts: A Review and Proposals for Future Developments", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 13, pp. 3931-3949.

- MESHKOVA, I. N., SHCHEGOLIKHIN, A. N., KISELEVA, E.V., NOVOKSHONOVA, L. A., 2015, “Homopolymerization of Ethylene and Copolymerization of Ethylene and 5_Ethylidene_2_norbornene with the Use of C2_Symmetric ansa_Zirconozenes Catalysts of Different Composition”, *Polymer Science, Ser. B*, v. 57, pp. 77-84.
- MERZ, T., Polyolefin innovations & new catalyst systems. In: SAUDI-JAPAN SYMPOSIUM, 12., 2002, Dhahran. **Proceedings...** Disponível em: <<http://www3.kfupm.edu.sa/catsymp/Symp12th/Data%5CBasell-21-PP.pdf>>. Acesso em 2 jul. 2015.
- MICHAELIS, 2011, *Dicionário prático da língua portuguesa – Nova ortografia*. São Paulo, Melhoramentos.
- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTDA., *Stretched Polyethylene Resin Production - Comprising Linear Ethylene Copolymer of Specified Density and Melt Flow Rate and Ethylene Polymer of Different Density and Melt Flow Rate*. Japan patent JP4288216-A. 1992.
- MOAD, G., 1999, “The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion”, *Prog. Polym. Sci.*, v. 24, pp. 81-142.
- MOGSTAD, A., WAYMOUTH, R. M., 1992, “Chain Transfer to Aluminum in the Homogeneous Cyclopolymerization of 1,5-Hexadiene”, *Macromolecules*, v. 25, pp. 2282-2284.
- MONJI, M., ABEDI, S., POURMANHDIAN, S., TAROMI, F. A., 2009, “Effect of Prepolymerization on Propylene Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, pp. 1863-1867.
- MONTENEGRO, R. S. P., ZAPORSKI, J., RIBEIRO, M. C. M., MELO, K. C. A., 1996, *Polipropileno*. Em: Relatório BNDES 09/1996, Banco Nacional do Desenvolvimento, Rio de Janeiro, RJ.

- MOORE, E. P., 1996, *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*, Munich, Hanser Publishers.
- MORTAZAVI, M., ARABI, H., AHMADJO, S., NEKOOMANESH, M., ZOHURI, G. H., 2011, “Comparative Study of Copolymerization and Terpolymerization of Ethylene/Propylene/Diene Monomers Using Metallocene Catalyst”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, pp. 1838-1846.
- MÜLHAUPT, R., 2003, “Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years after the Discovery of Ziegler's Catalysts”, *Macromol. Chem. Phys.*, v. 204, pp. 289-327.
- NACHTIGALL, S. M. B., FELIX, A. H. O., OJEDA, T., MAULER, R. S., 1998, “Funcionalização do Polipropileno com Viniltriétoxissilano em Solução e no Estado Fundido”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez 98, pp. 69-76.
- NAGA, N., SHIONO, T., IKEDA, T., 1999a, “Copolymerization of Propene and Nonconjugated Diene Involving Intramolecular Cyclization with Metallocene/Methylaluminoxane”, *Macromolecules*, v. 32, pp. 1348-1355.
- NAGA, N., SHIONO, T., IKEDA, T., 1999b, “Cyclopolymerization of 1,7-octadiene with metallocene/methylaluminoxane”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 200, pp. 1466-1472.
- IMANISHI, Y., NAGA, N., 2001, “Recent developments in olefin polymerizations with transition metal catalysts”, *Progr. Polym. Sci.*, v. 26, pp. 1147-1198.
- NAGA, N., IMANISHI, Y., 2002, “Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene with Zirconocene Catalysts”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, pp. 771-777.
- NAGA, N., IMANISHI, Y., 2002, “Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1,9-Decadiene with Zirconocene Catalysts”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, pp. 2155-2162.

- NAGA, N., TOYOTA, A., 2004, “Unique Insertion Mode of 1,7-Octadiene in Copolymerization with Ethylene by a Constrained-Geometry Catalyst”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, pp. 1623-1627.
- NAGA, N., TSUCHIYA, G., TOYOTA, A., 2006, “Synthesis and properties of polyethylene and polypropylene containing hydroxylated cyclic units in the main chain”, *Polymer*, v. 47, pp. 520-526.
- NAM, Y-G., MURAYAMA, S., SHIONO, T., IKEDA, T., 2001, “Copolymerization of Propene and 1,2,4-Trivinylcyclohexane by a MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalyst”, *Macromolecules*, v. 34, pp. 6533-6535.
- NEJAD, M. H., FERRARI, P., PENNINI, G., CECCHIN, G., 2008, “Ethylene Homo and Copolymerization Over MgCl₂-TiCl₄ Catalysts: Polymerization Kinetics and Polymer Particle Morphology”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, pp. 3388-3402.
- NELE, M., SOARES, J. B. P., PINTO, J. C., 2003, “Evolution of Molecular Weight and Long Chain Branch Distributions in Olefin–Diene Copolymerization”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, pp. 582-592.
- NOMURA, K., NOMURA, O., TAKEMOTO, A., HATANAKA, Y., OKUMURA, H., FUJIKI M., HASEGAWA, K., 2006, “Polymerization of 1,5-Hexadiene by Half-Titanocenes-MAO Catalyst Systems: Factors Affecting the Selectivity for the Favored Repeated 1,2-Insertion”, *Macromolecules*, v. 39, n. 12, pp. 4009-4017.
- NOMURA, K., LIU, J., FUJIKI, M., TAKEMOTO, A., 2007, “Facile, Efficient Functionalization of Polyolefins via Controlled Incorporation of Terminal Olefins by Repeated 1,7-Octadiene Insertion”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, pp. 14170-14171.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. 4^o ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

- OJEDA, T., LIBERMAN, S., AMORIM, R., 1996, “Influência do Teor de Etileno Sobre as Propriedades Físicas de Copolímeros Propileno-Etileno”, *Química Nova*, v. 19, n. 3, pp. 242-254.
- OZZETTI, R. A., OLIVEIRA FILHO, A. P., SCHUCHARDT, U., MANDELLI, D., 2002, “Determination of tacticity in polypropylene by FTIR with multivariate calibration”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 4, pp. 734-745.
- PAAVOLA, S., SAARINEN, T., LÖFGREN, B., PITKÄNEN, P., 2004, “Propylene Copolymerization with Non-conjugated Dienes and α -olefins Using Supported Metallocene Catalyst”, *Polymer*, v. 45, pp. 2099-2110.
- PALOMINO, L. E. M., PÁSZTI, Z., AOKI, I. V., MELO, H. G., 2007, “Comparative investigation of the adhesion of Ce conversion layers and silane layers to a AA 2024-T3 substrate through mechanical and electrochemical tests”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 4, pp. 399-406.
- PARK, H. W., LA, K. W., CHUNG, J. S., SONG, I. K., 2007, “Effect of methylaluminoxane/transition-metal ratio on the physical properties and chemical composition distributions of ethylene-hexene copolymers produced by a rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/TiCl₄/MAO/SMB catalyst”, *European Polymer Journal*, v. 43, n. 3, pp. 870-876.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R., 2010, *Introdução à Espectroscopia*. 4^o ed. São Paulo, Cengage Learning.
- PEIXOTO, L. S., 2007, *Produção de Partículas Esféricas de PVA/PVAc com Morfologia Casca-Núcleo para uso em Embolização Vascular*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PERRY, R. H, GREEN, D. W., 1999, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7^o ed. New York, McGraw-Hill.

- PIETIKÄINEN, P., VÄÄNÄNEN, T., SEPPÄLÄ, J. V., 1999, "Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with Cp_2ZrCl_2 / MAO catalyst system", *European Polymer Journal*, v. 35, pp. 1047-1055.
- PIETIKÄINEN, P., SEPPÄLÄ, J. V., AHJOPALO, L., PIETILA, L., 2000, "Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with Cp_2ZrCl_2 / MAO catalyst system: effect of polymerization temperature on the copolymer structure", *European Polymer Journal*, v. 36, pp. 183-192.
- PURGETT, M. D., VOGL, O., 1988, "Functional polymers. XLVIII. Polymerization of ω -alkenoate derivatives", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 26, p. 677.
- QIAO, J., GUO, M., WANG, L., LUI, D., ZHANG, X., YU, L., SONG, W., LIU, Y., 2011, "Recent advances in polyolefin technology", *Polymer Chemistry*, v. 2, pp. 1611-1623.
- RAJENDRAN, S., HODZIC, A., SOUTIS, C., AL-MAADEED, M. A., "Review of life cycle assessment on polyolefins and related materials", *Plastics, Rubber and Composites*, v.41, n. 4/5, pp. 159-168.
- RESCONI, L., WAYMOUTH, R. M., 1990, "Diastereoselectivity in the Cyclopolymerization of 1,5- Hexadiene.", *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, pp. 4953.
- ROCHA, M. C. G., COUTINHO, F. M. B., BALKE, S., 1994, "Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set 1994, pp. 33-37.
- ROMANO, U., GARBASSI, F., 2000, "The Environmental Issue. A challenge for new generation polyolefins", *Pure Applied Chemical*, v. 72, n. 7, pp. 1383-1388.
- ROTZINGER, B., BRUNNER, M., 2008, "In-reactor stabilization of polypropene", *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp. 316-320.

- RUCKER, S. P., BERLUCHE, E., ZUSHMA, S., BAUGH, L. S., PATIL, A. O., MEHNERT, C. P., COOK, R. A., ExxonMobil Chemical Patents Inc., *Functionalization of Olefin/Diene Copolymers*, United States patent 20080306215. 12 nov. 2008.
- SADIK, T., MASSARDIER, V., BECQUART, F., TAHA, M., 2013, "Radical Grafting of Polar Monomers onto Polypropylene by Reactive Extrusion", *Journal of Applied Polymer*, v. 129, n. 4, pp. 2177-2188.
- SANTOS, R. N. R., 2006, *Análise de Linhas Flexíveis Sob o Efeito de Cargas Térmicas*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SARAZIN, Y., FINK, G., HAUSCHILD, K., BOCHMANN, M., 2005, "Copolymerization of propene and 5-vinyl-2-norbornene: A simple route to polar poly(propylene)s", *Macromolecular Rapid Communication*, v. 26, n. 15, pp. 1208-1213.
- SARZOTTI, D. M., NARAYAN, A., WHITNEY, P. M., SIMON, L. C., SOARES, J. B. P., 2005, "Microstructural Characterization of Molecular Weight Fractions of Ethylene/1,7-Octadiene Copolymers Made with a Constrained Geometry Catalyst", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, pp. 584-591.
- SERNETZ, F. G., MÜLHAUPT, R., WAYMOUTH, R. M., 1997, "Homo-, Co- and Terpolymerization of 1,5-Hexadiene Using a Methylalumoxane Activated Mono-Cp-amido-complex", *Polymer Bulletin*, v. 38, pp. 141-148.
- SEYMOUR, R. B., CHENG, T., *The History of Polyolefins*. Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 1986.
- SEVERN, J. R., CHADWICK, J. C., DUCHATEAU, R., FRIEDERICHS, N., 2005, "Bound but Not Gagged - Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts", *Chemical Reviews*, v. 105, n. 11, pp. 4073 - 4147.

- SHCHAPIN, I. Y., MAKHNACH, O. V., KLOCHIKHIN, V. L., OSOKIN, YU. G., NEKHAEV, A.I., 2007, “Chemical Behavior of 5-Vinyl-2-Norbornene, 5-Ethylidene-2-Norbornene, and Related Compounds as a Key to Understanding the Specifics of Radiation-Chemical Processes: 2. The Structure of Polymeric Products According to IR Data”, *Petroleum Chemistry*, v. 47, n. 2, pp. 92-98.
- SCHEIRS, J., KAMINSKY, W., 2000, *Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology*, New York, Wiley.
- SHI, X-C., TANG, X-Y., LI, Y-S., 2011, “Random copolymers of propylene with 1,5-hexadiene containing only cyclopentane units in main chain and tailoring structure and mechanic alproperties of the copolymers”, *Polymer*, v. 52, pp. 3053-3058.
- SHIONO, T., KUROSAWA, H., ISHIDA, O., SOGA, K., 1993, “Synthesis of Polypropylenes Functionalized with Secondary Amino Groups at the Chain Ends”, *Macromolecules*, v. 26, pp. 2085-2089.
- SHIT, S. C., 1993, “Melt flow indexer for estimation of viscosity (single point) and MWD of polymers”, *Popular Plastics & Packaging*, pp 51-52.
- SILVA, A. L. N., ROCHA, M. C. G., GUIMARÃES, M. J. O. C., LOVISI, H., COUTINHO, F. M. B., SANTA MARIA, L. C., 2001, “Desenvolvimento de Materiais à Base de Poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 3, pp. 135-141.
- SILVA, F. M., 2002, *Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, F. M., BROYER, J. P., NOVAT, C., LIMA, E. L., PINTO, J. C., McKENNA, T. F., 2005, “Investigation of Catalyst Fragmentation in Gas-Phase Olefin Polymerization: A Novel Short Stop Reactor”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 26, pp. 1846-1853.

- SILVA, F. M., 2006, *Estudos Sobre a Produção de Resinas Poliolefinicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVEIRA, F. D., FORTE, M. C., SANTOS, J. H. Z., STEDILE, F. C., ZACCA, J. J., 2000, “Imobilização de Dicloreto de Bis(butilciclopentadienil) zircônio em Adutos de Cloreto de Magnésio ($MgCl_2 \cdot nEtOH$) e seu Desempenho em Homopolimerização de Etileno”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n.1, pp 42-48.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., 2005, *Spectrometric Identification of Organic Compound*. 7° ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- SIMON, L.C., WILLIAMS, C.P., SOARES, J.B.P., SOUZA, R.F., 2001, “Effect of polymerization temperature and pressure on the microstructure of Ni-diimine catalyzed polyethylene: parameter identification for Monte-Carlo simulation”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, pp. 4181-4190.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., 2002, *Princípios de Análise Fundamental*, 5° Ed., São Paulo, Bookman.
- SOARES, M., PINTO, J. C., *PSDA 1.0 – Particle Size Distribution Analyzer*. INPI sob Nº 00077765, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- SOUZA, M. N., 2000, *Estudo Cinético da Polimerização do Propeno com Catalisadores Metalocênicos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SPECTRA ANALYSIS INSTRUMENTS, “Full Scan GPC-IR Characterization of Polyolefin Copolymers & Blends”. Disponível em: <<http://www.spectra-analysis.com/applications/documents/AppNote034GPC-IRCharacterizationofPolyolefinCopolymersandBlends.pdf>>. Acesso em 29 jul. 2015.

- STROBL, G., 2007, *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. 3° Ed, Berlin, Springer.
- SUZUKI, J., KINO, Y., UOZUMI, T., SANO, T., TERANISHI, T., JIN, J., SOGA, K., SHIONO, T., 1999, “Synthesis and Functionalization of Poly(ethylene-co-dicyclopentadiene)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, pp. 103-108.
- TAKEUSHI, D., MATSUURA, R., OSAKADA, K., 2008, “Copolymerization of Hepta-1,6-diene with Ethylene Catalyzed by Cobalt Complexes”, *Macromolecular Rapid Communications Journals*, v. 29, pp. 1932-1936.
- TECHNICAL information. Plastic additives. Disponível em <www.basf.com>. Acesso em: 04 abr. 2015.
- THEOPOLD, K. H., 1997, “Understanding chromium-based olefin polymerization catalysts”, *Chemtech*, v. 27, n. 10, pp. 26-32.
- THOMPSON, D. E., MCAULEY, K. B., MCLELLAN, P. J., 2007, “Exploring Reaction Kinetics of a Multi-Site Ziegler-Natta Catalyst Using Deconvolution of Molecular Weight Distributions for Ethylene-Hexene Copolymers”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 264-274.
- TYNYS, A., EILERTSEN, J. L., SEPPÄLÄ, J. V., RYTTER, E., 2007a, “Copolymerisation of 1,9-Decadiene and Propylene with Binary and Isolated Metallocene Systems”, *Polymer*, v. 48, pp. 2793-2805.
- TYNYS, A., SAARINEN, T., BARTKE, M., LOFGREN, B., 2007b, “Propylene polymerisations with novel heterogeneous combination metallocene catalyst systems”, *Polymer*, v. 48, pp. 1893-1902.
- TONELLI, A. E., 1989, *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. New York, VCH.

- TORRES, N., ROBIN, J.J., BOUTEVIN, B., “Functionalization of high-density polyethylene in the molten state by glycidyl methacrylate grafting”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 81, p. 581.
- UOZUMI, T., TIAN, G., AHN, C.-H., JIN, J., TSUBAKI, S., SANO, T., SOGA, K., 2000, “Synthesis of functionalized alternating olefin copolymer and modification to graft copolymer by hydrosilylation”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, v. 38, pp. 1844-1847.
- VAN REENEN, A. J., 2000, "Addition Polymerization: Transition Metal Catalyzed Reactions". Disponível em: <<http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/VanReenenC/ZNC.HTML>>. Acesso em 25 jan. 2010.
- VEN, S., 1990, *Polypropylene and other Polyolefins: Polymerization and Characterization*. New York, Elsevier.
- VESTBERG, T., DENIFL, P., PARKINSON, M., WILÉN, CE., 2010, “Effects of External Donors and Hydrogen Concentration on Oligomer Formation and Chain End Distribution in Propylene Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, pp. 351–358.
- VITALE, G., CIMARELLI, M., MORINI, G., CABRINI, L., Basell Poliolefine Italia, *Process for preparing a diether-based catalyst componente*, United States patent US7033970B2. 25 abr. 2006.
- WALTER, P., TRINKLE, S., LILGE, D., FRIEDRICH, C., MÜLHAUPT, R., 2001, “Long Chain Branched Polypropene Prepared by Means of Propene Copolymerization with 1,7-Octadiene Using MAO-Activated rac-Me₂Si(2-Me-4-Phenyl-Ind)₂ZrCl₂”, *Macromol. Mater. Eng.*, v. 286, pp. 309-315.
- WANG, C. M., FRIEDRICH, S., YOUNKIN, T. R., LI, R. T., GRUBBS, R. H., BANSLEBEN, D. A., DAY, M. W., 1998, “Neutral Nickel(II)-Based Catalysts for Ethylene Polymerization”, *Organometallics*, v. 17, pp. 3149-3151.

- WITTCOFF, H. A., REUBEN, B. G., PLOTKIN, J. S., 2004, *Industrial Organic Chemicals*, 2^o ed., New Jersey, John Wiley & sons.
- XIE, X.M., CHEN, N.H., GUO, B.H., LI, S., 2000, "Study of multi-monomer melt grafting onto polypropylene in an extruder", *Polym. Int.*, v. 49, p. 1677.
- XINGGAO, L., 2007, "Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalyzed Polypropylene Polymerization", *Chin Journal Chemistry Engineering*, v. 15, n. 4, pp. 545-553.
- XU, D., LIU, Z., ZHAO, J., HAN, S., HU, Y., 2000, "Highly Active MgCl₂-Supported Catalysts Containing Novel Diether Donors for Propene Polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 21, n. 15, pp. 1046-1049.
- YANJARAPPA, M. J., SIVARAM, S., 2002, "Recent developments in the synthesis of functional poly (olefin)s", *Progress in polymer science*, v. 27, pp. 1347-1398.
- ZHANG, Z., YU, F., ZHOU, N., ZHANG, H., 2015, "Compatibilization by Olefin Block Copolymer (OBC) in Propylene/Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (PP/EPDM) Blends", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 54, pp. 159-176.

APÊNDICE A – Curvas de fluxo e de calor (DSC)

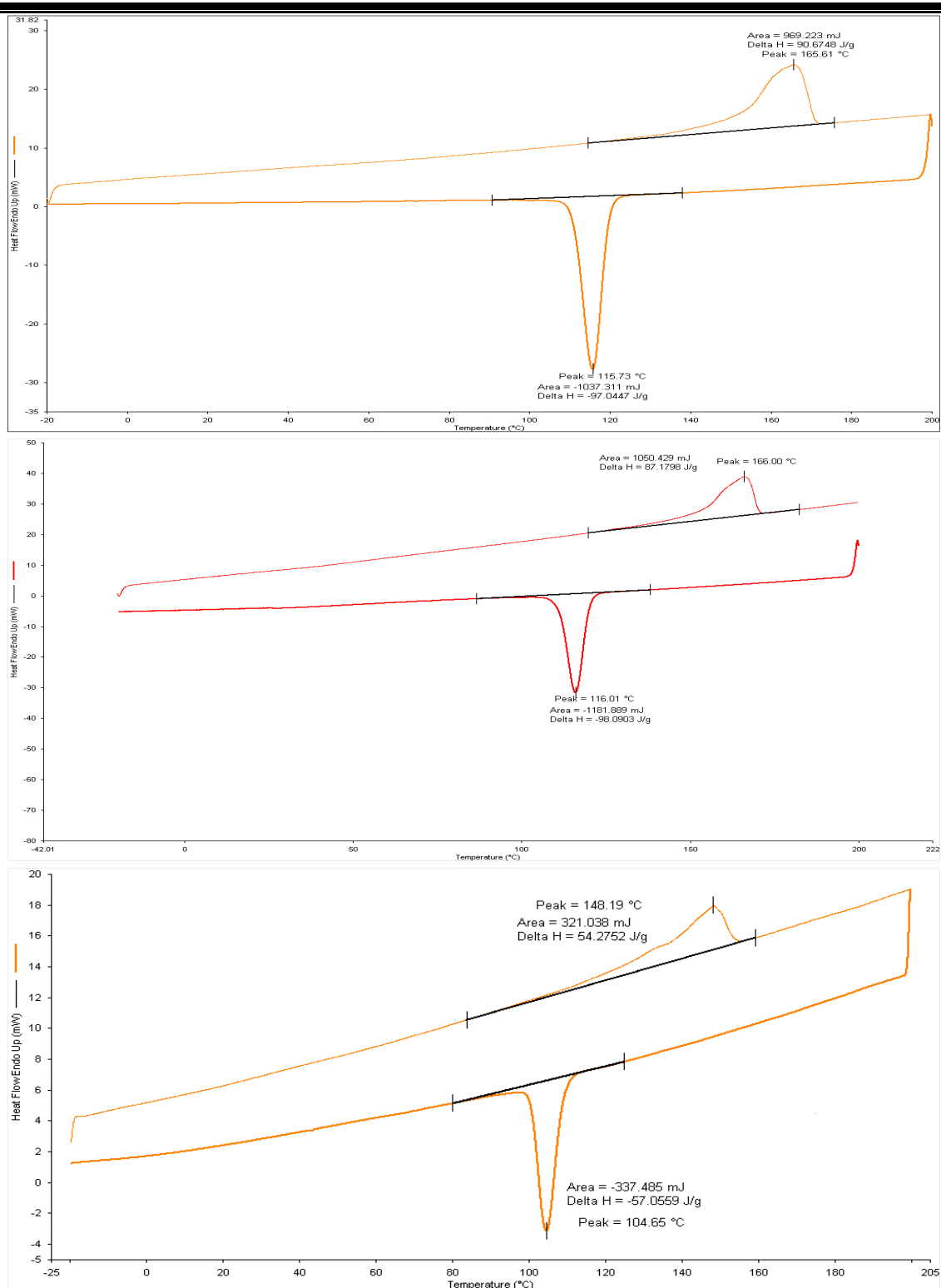


Figura A. 1: Curva de fluxo de calor da amostra PPA. (a) Puro; (b) Com peróxido, sem aquecimento; (c) Com peróxido, com aquecimento.

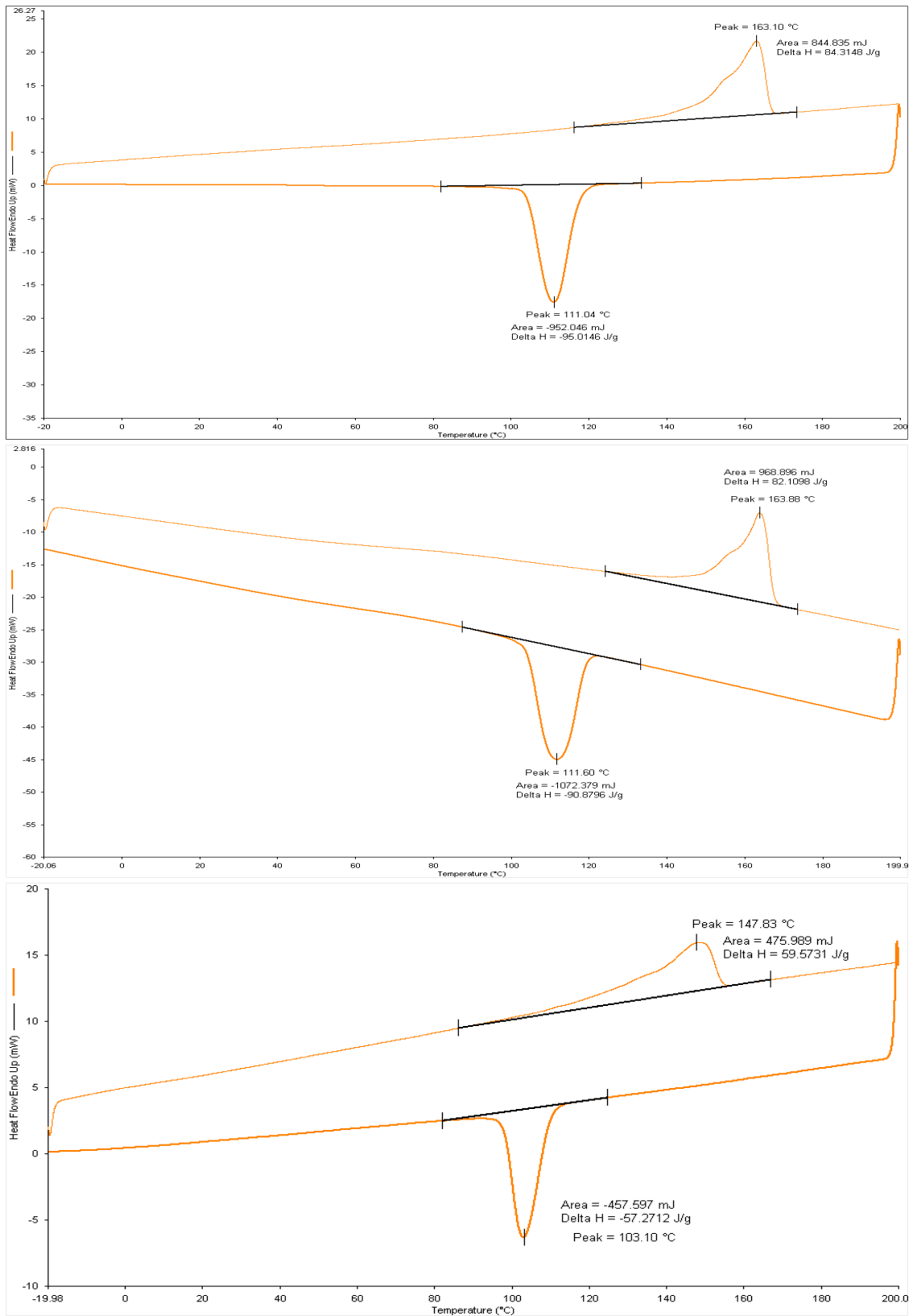


Figura A. 2: Curva de fluxo de calor da amostra PPOD0,5Aa. (a) Puro; (b) Com peróxido, sem aquecimento; (c) Com peróxido, com aquecimento.

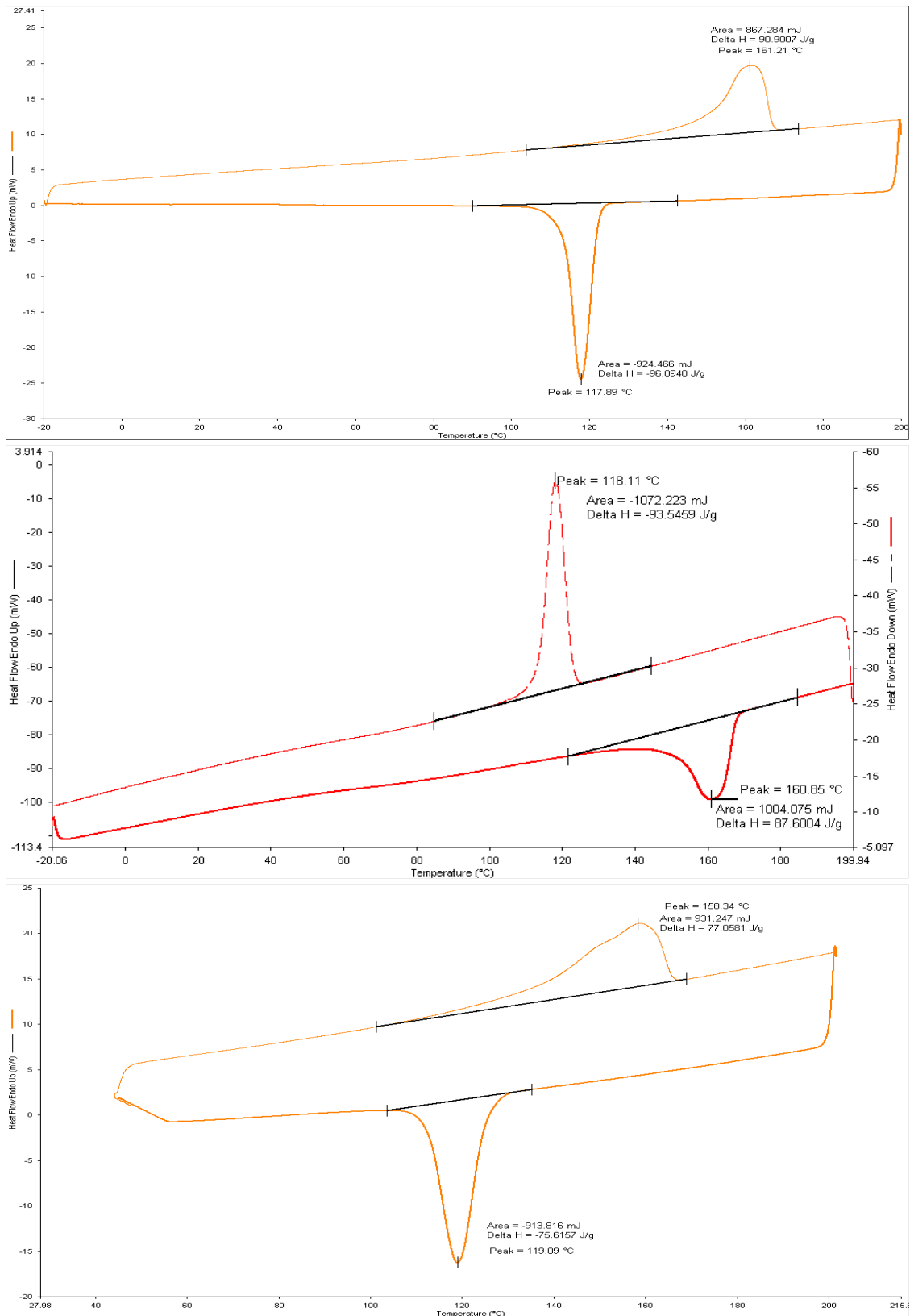


Figura A. 3: Curva de fluxo de calor da amostra PPOD0,5Ab. (a) Puro; (b) Com peróxido, sem aquecimento; (c) Com peróxido, com aquecimento.

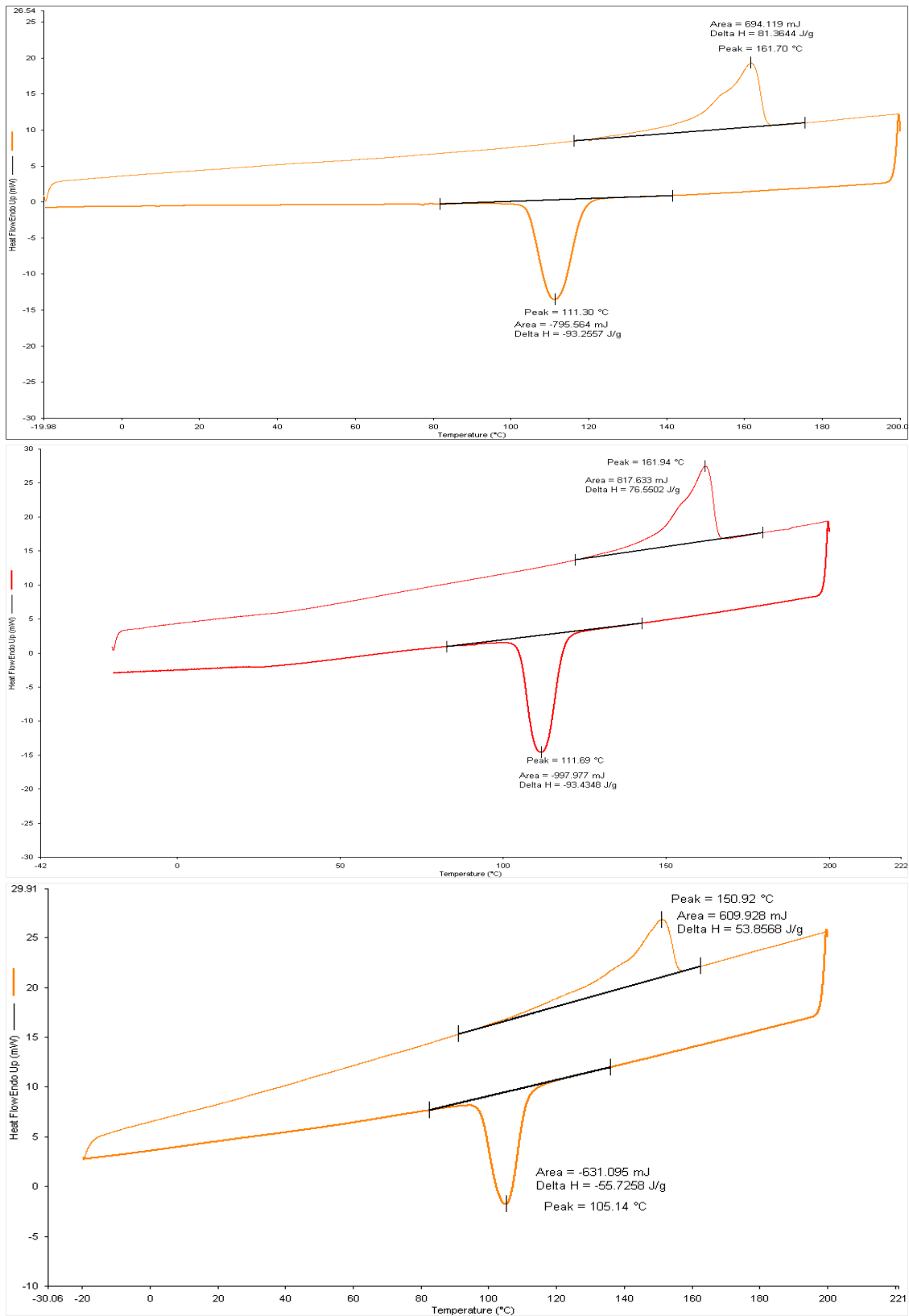


Figura A. 4: Curva de fluxo de calor da amostra PPHD1,0A. (a) Puro; (b) Com peróxido, sem aquecimento; (c) Com peróxido, com aquecimento.

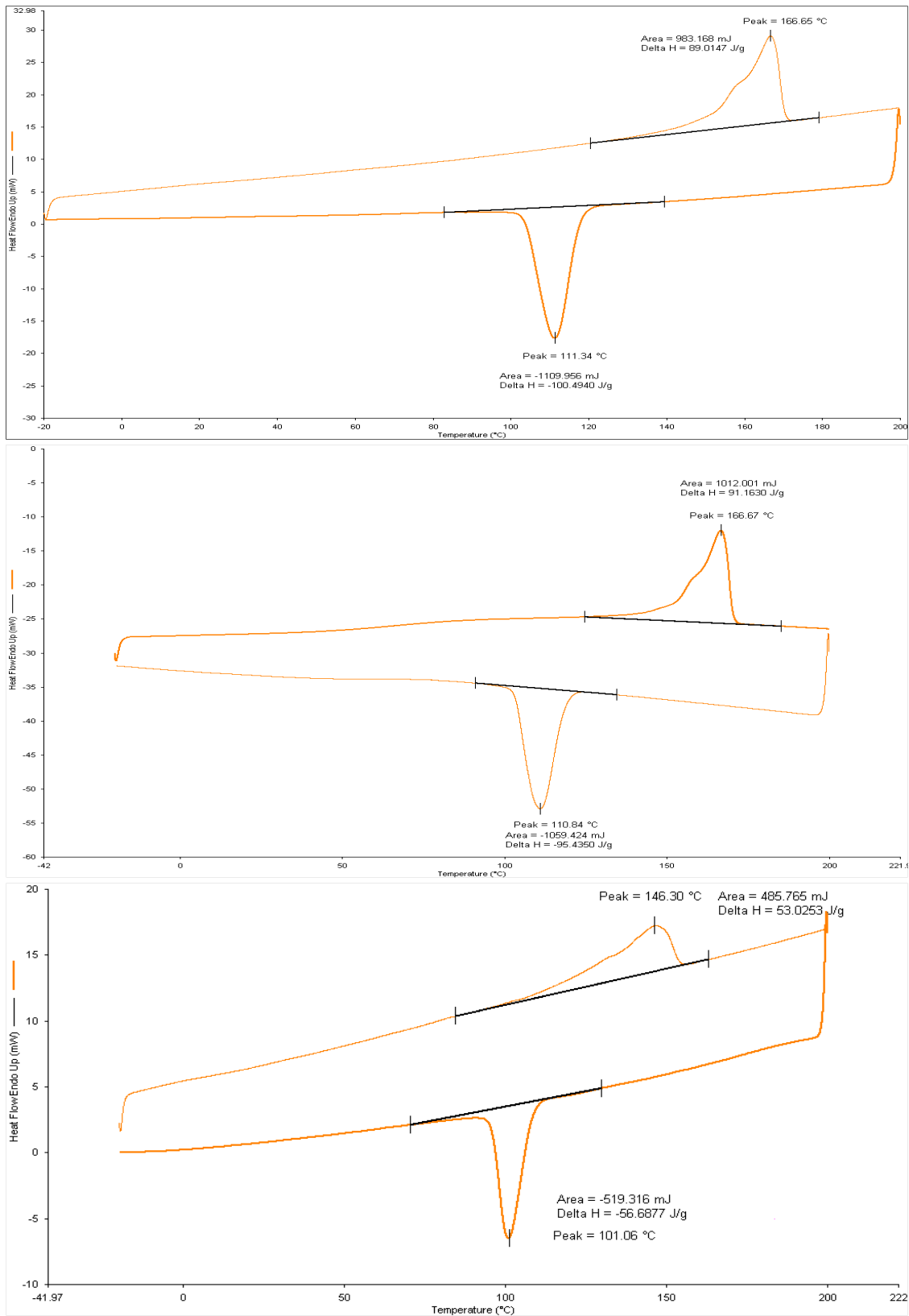


Figura A. 5: Curva de fluxo de calor da amostra PPOD2,0A. (a) Puro; (b) Com peróxido, sem aquecimento; (c) Com peróxido, com aquecimento.

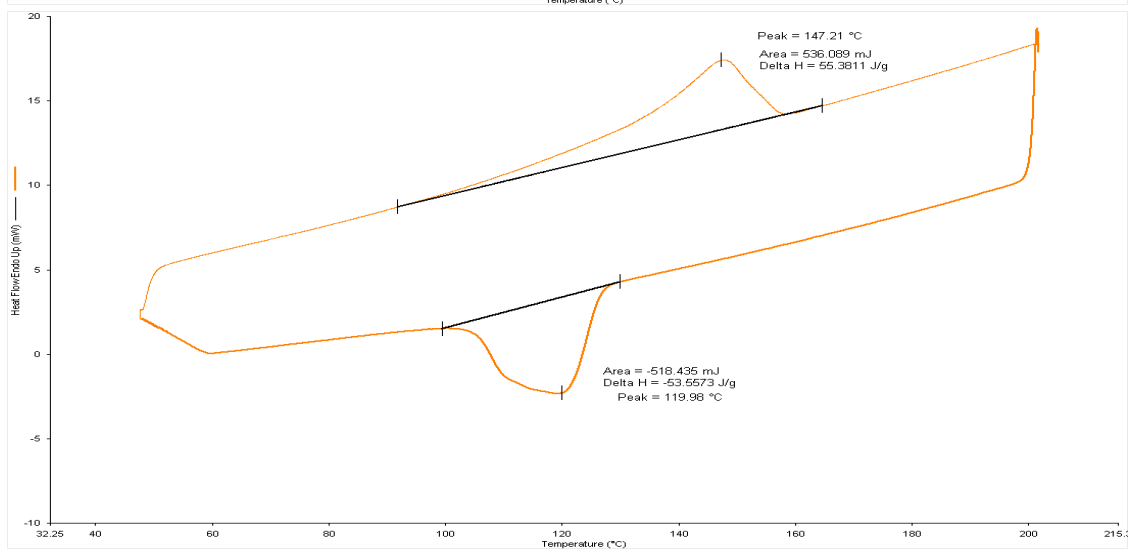
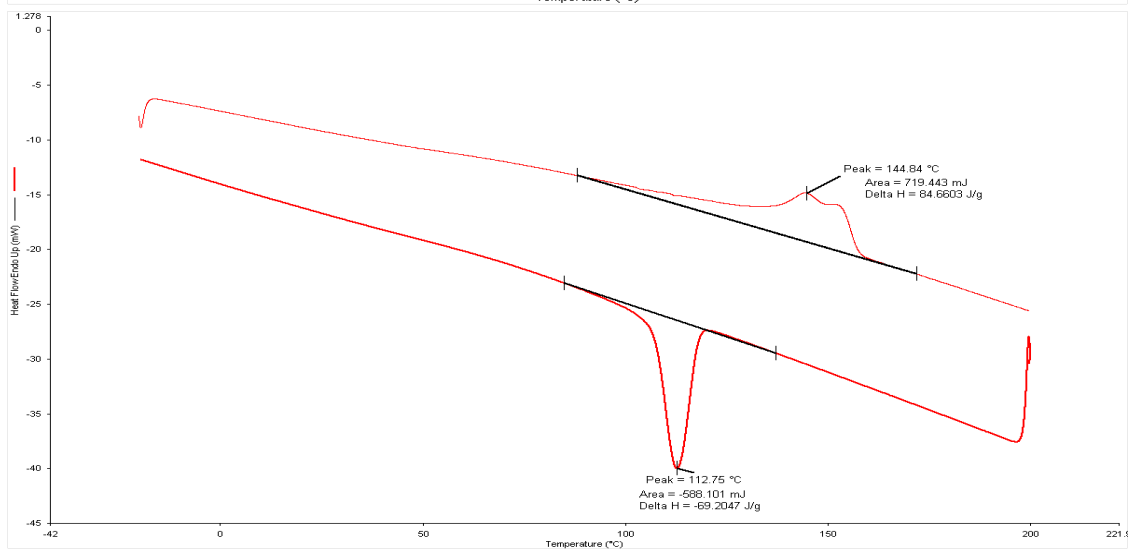
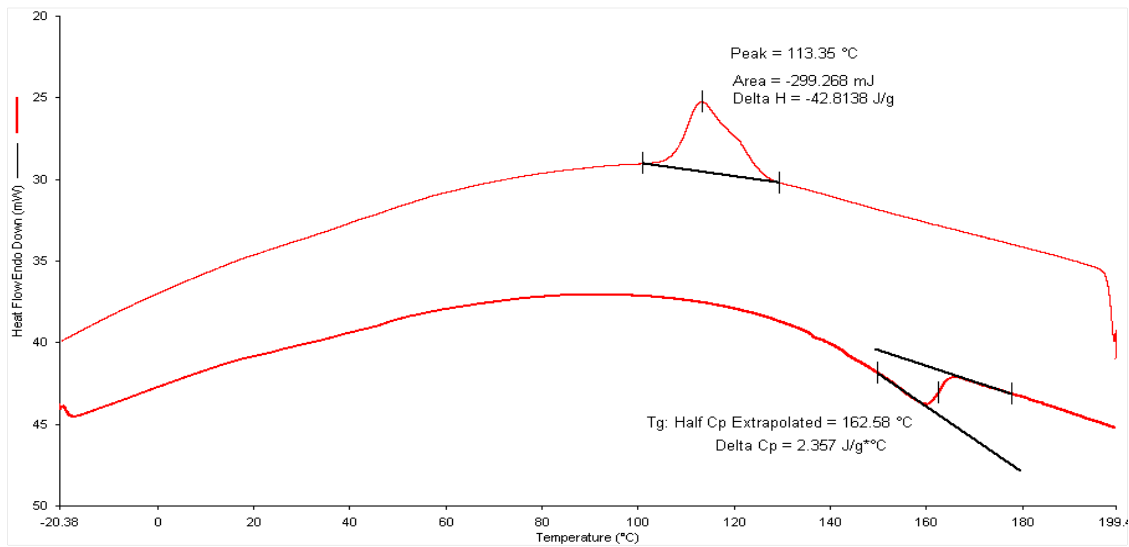


Figura A. 6: Curva de fluxo de calor da amostra PPENB2,5A. (a) Com peróxido, sem aquecimento; (b) Com peróxido, com aquecimento.

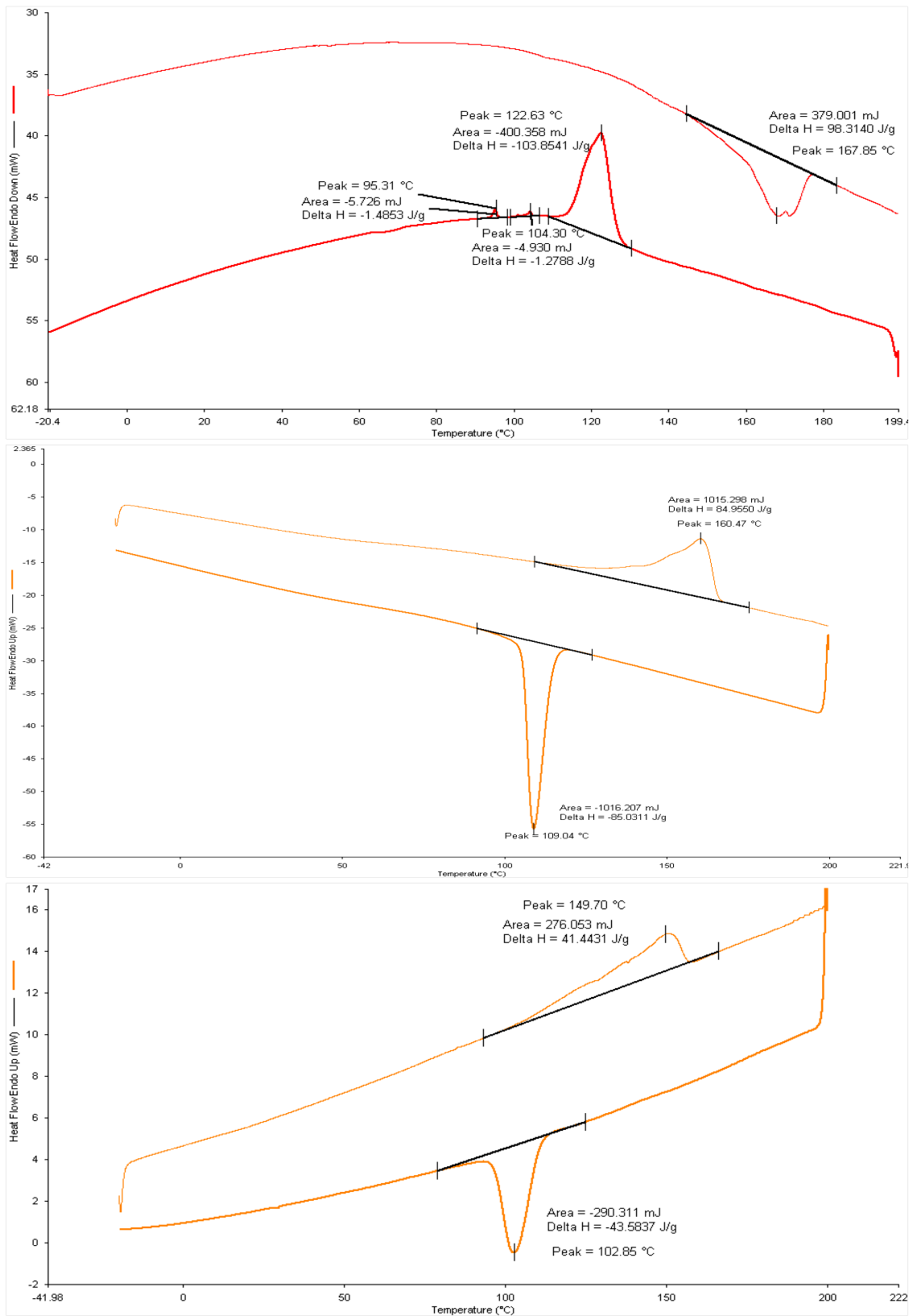


Figura A. 7: Curva de fluxo de calor da amostra PPBb. (a) Puro; (b) Com peróxido, sem aquecimento; (c) Com peróxido, com aquecimento.

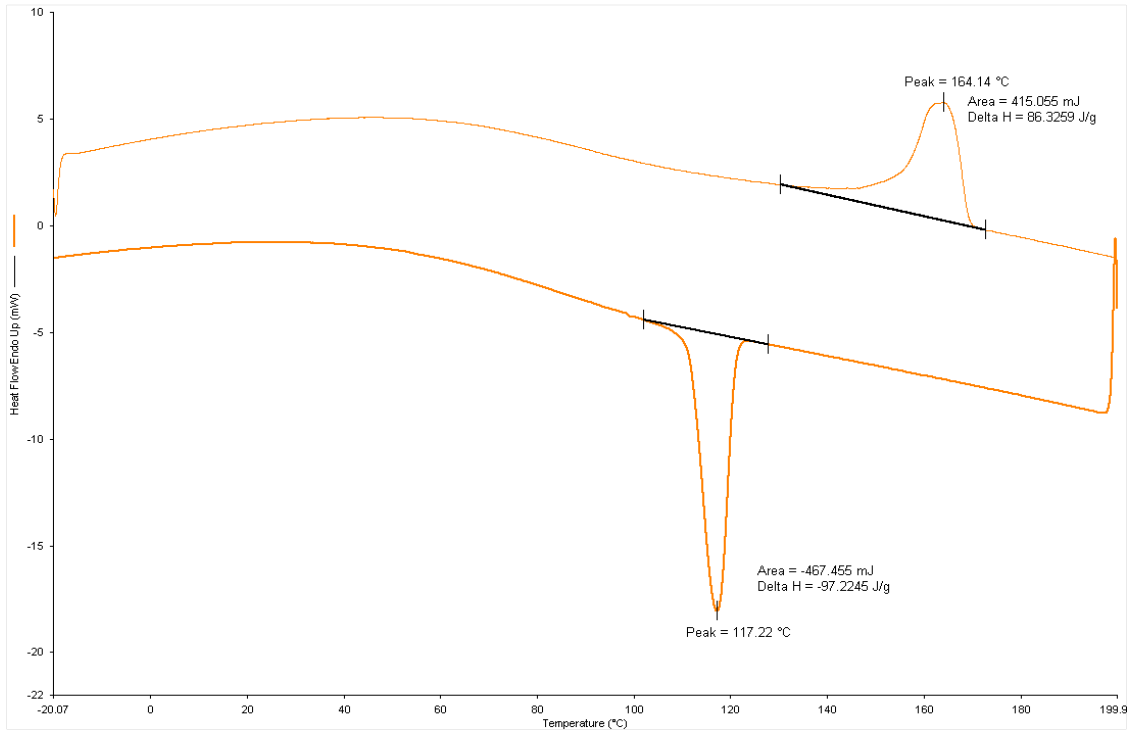


Figura A. 8: Curva de fluxo de calor da amostra PPHD1,0Ba.

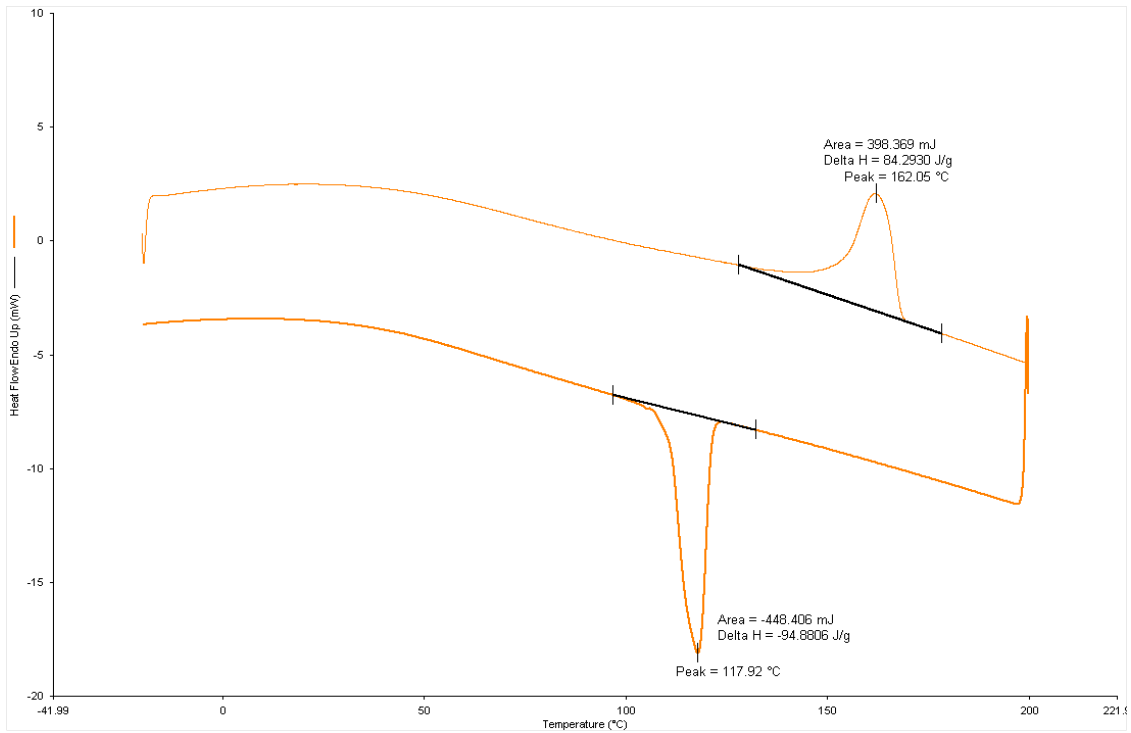


Figura A. 9: Curva de fluxo de calor da amostra PPHD2,0Ba.

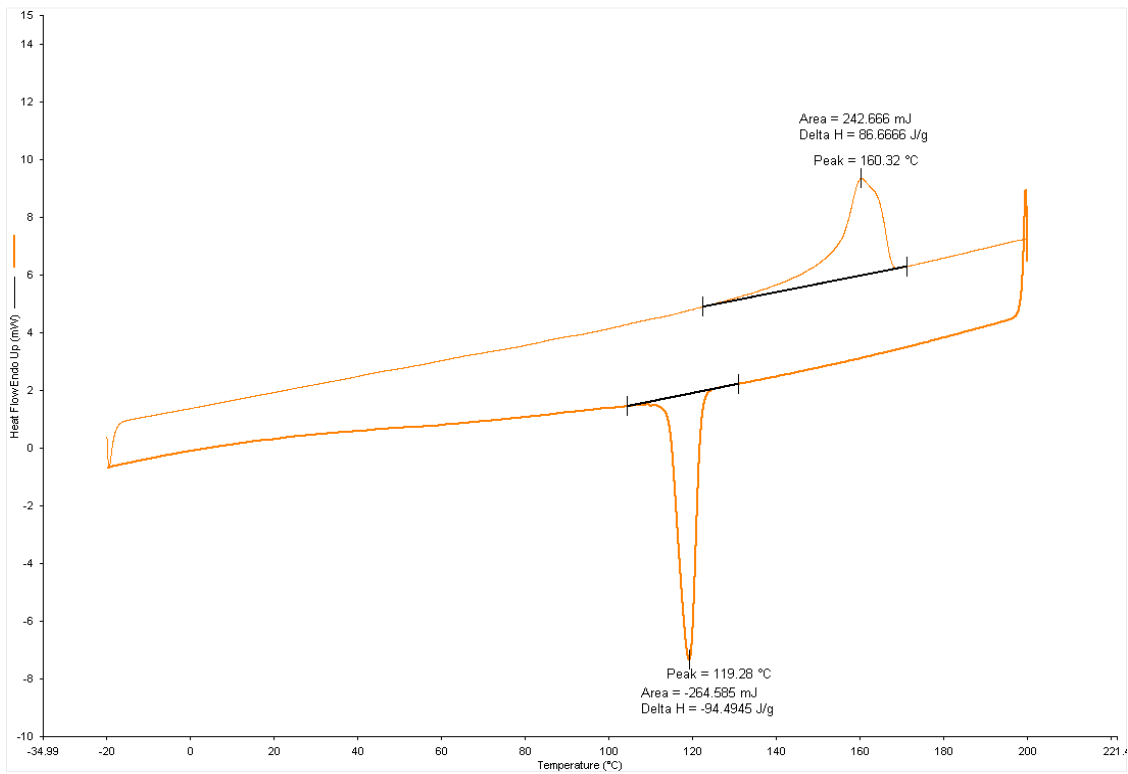


Figura A. 10: Curva de fluxo de calor da amostra PPOD0,5Bb.

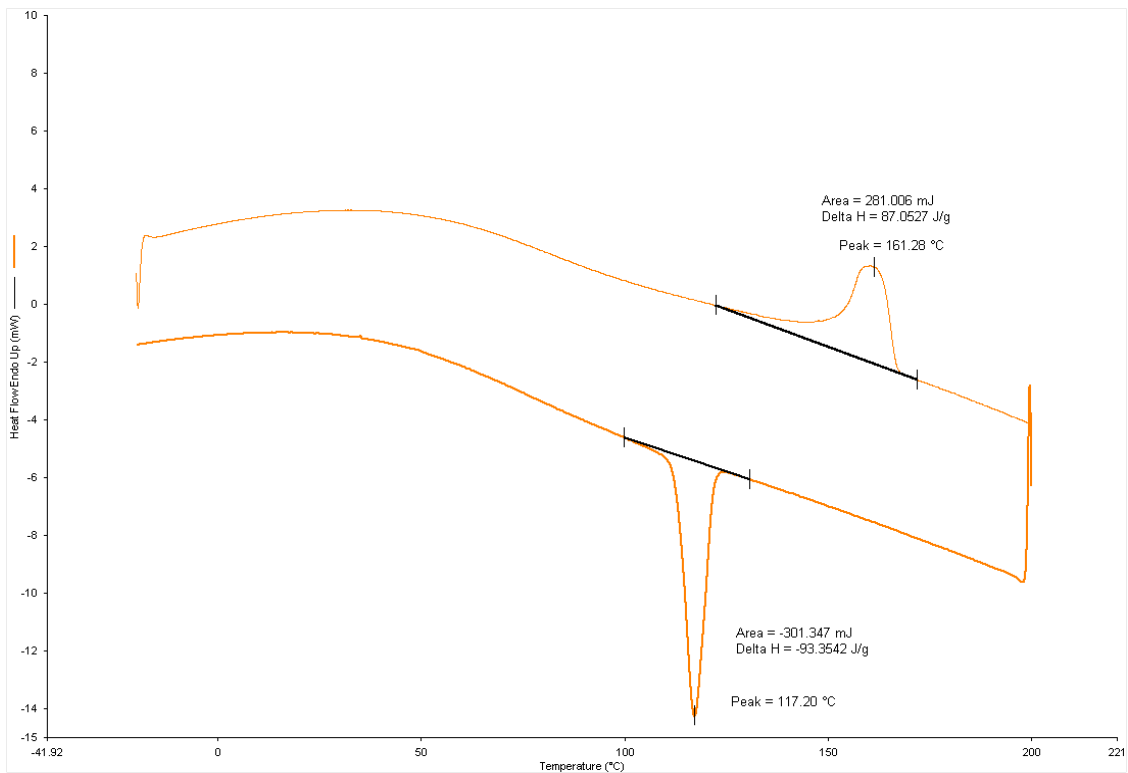


Figura A. 11: Curva de fluxo de calor da amostra PPOD1,0Bb.

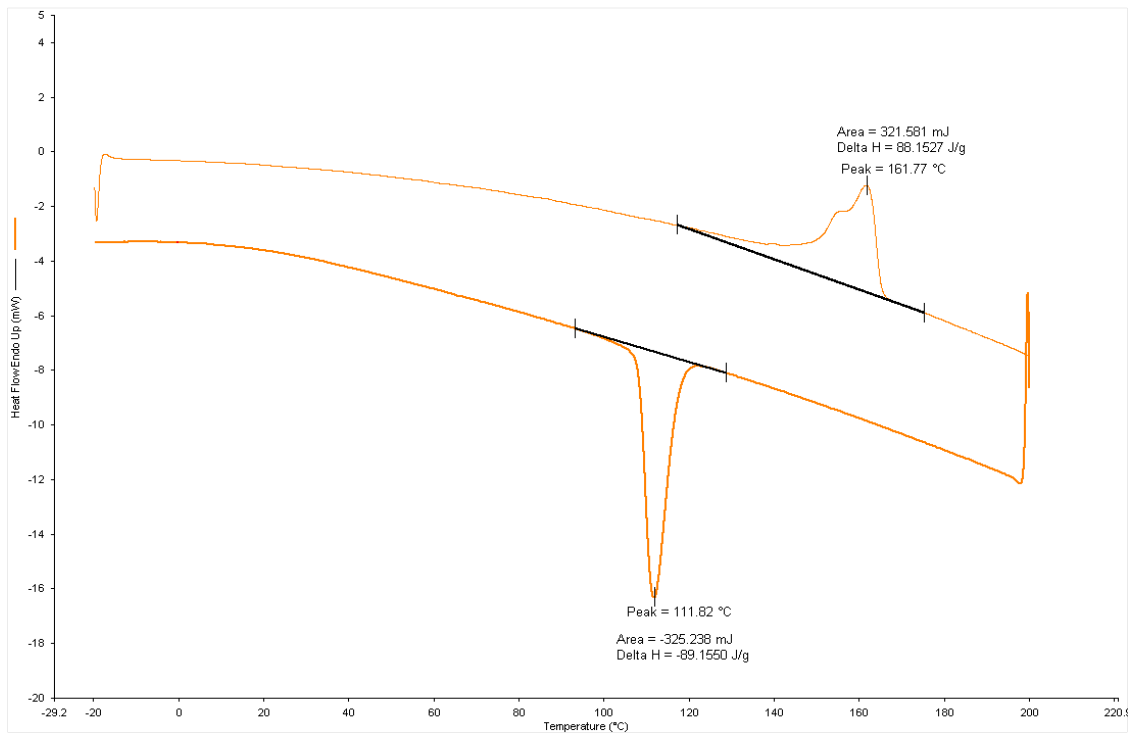


Figura A. 12: Curva de fluxo de calor da amostra PPOD2,0Ba.

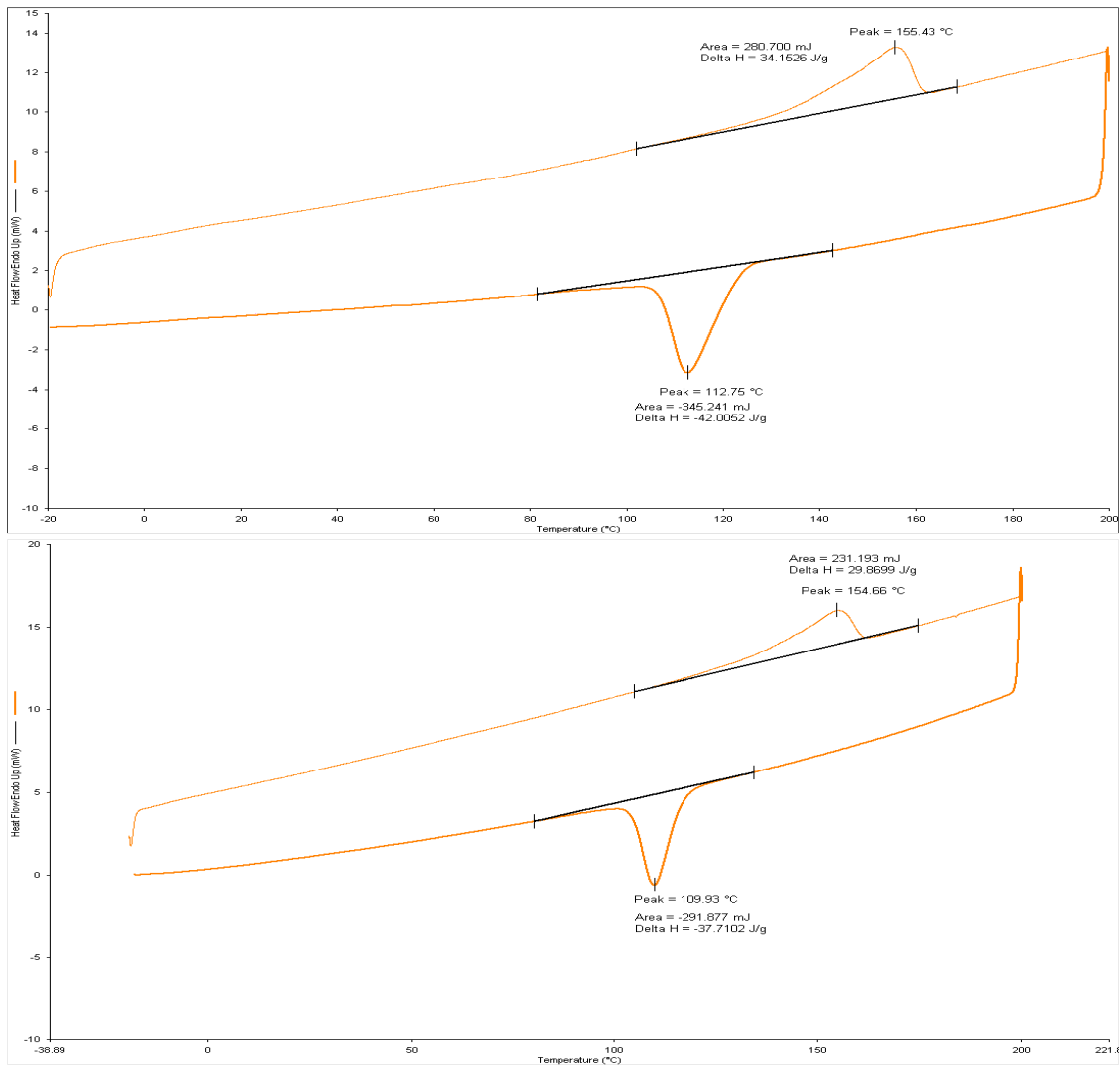


Figura A. 13: Curva de fluxo de calor da amostra PPENB2,5B. (a) Puro; (b) Com peróxido, com aquecimento.

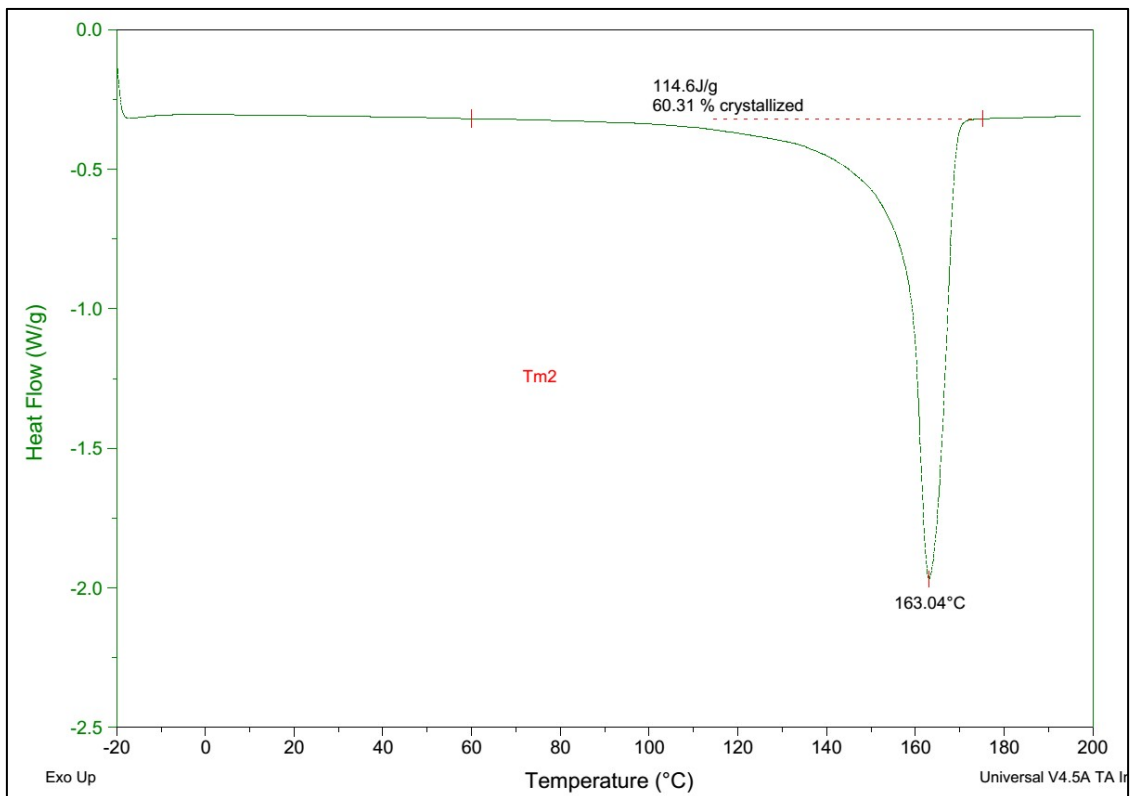
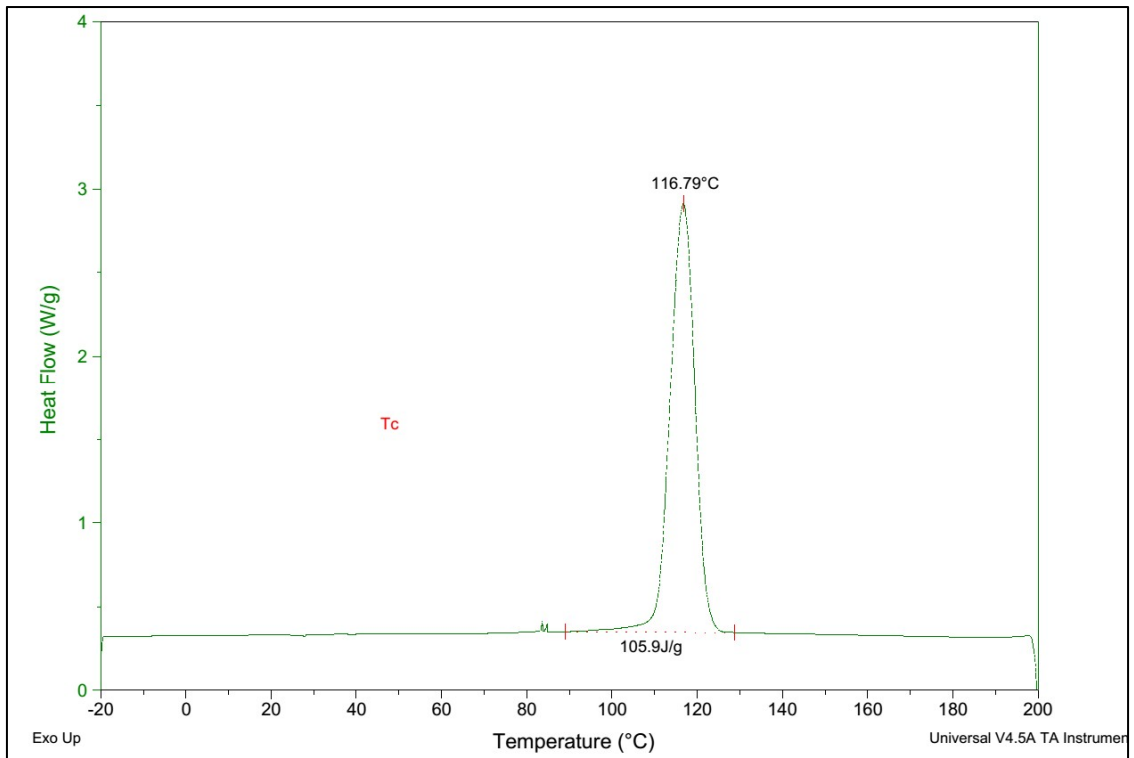


Figura A. 14: Curvas de fluxo de calor da amostra PPBd.

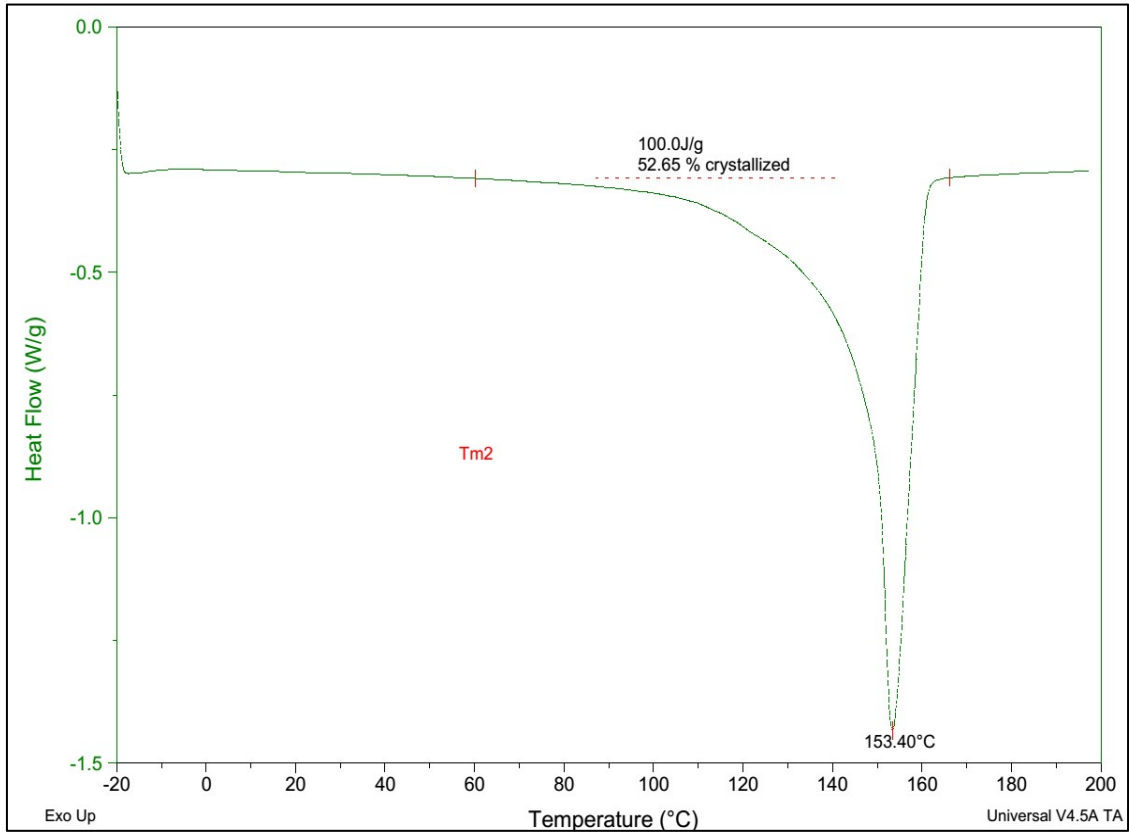
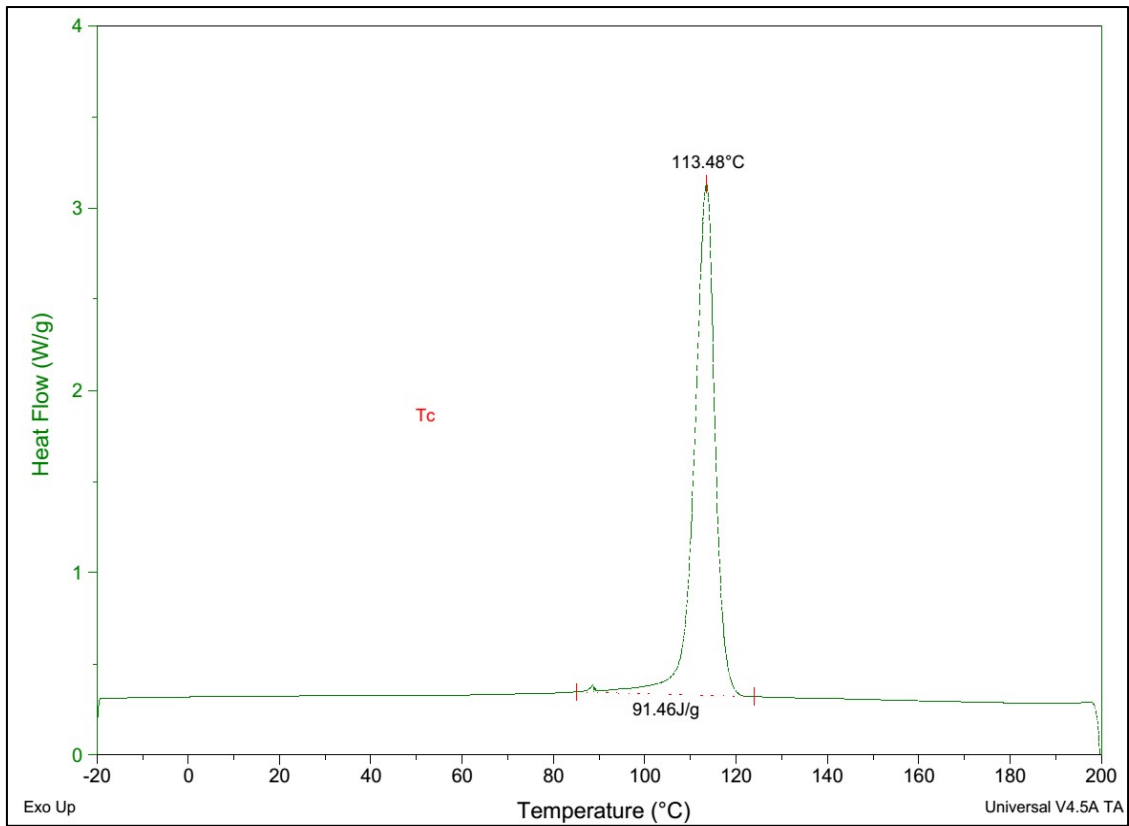


Figura A. 15: Curvas de fluxo de calor da amostra PPHD5,0B.

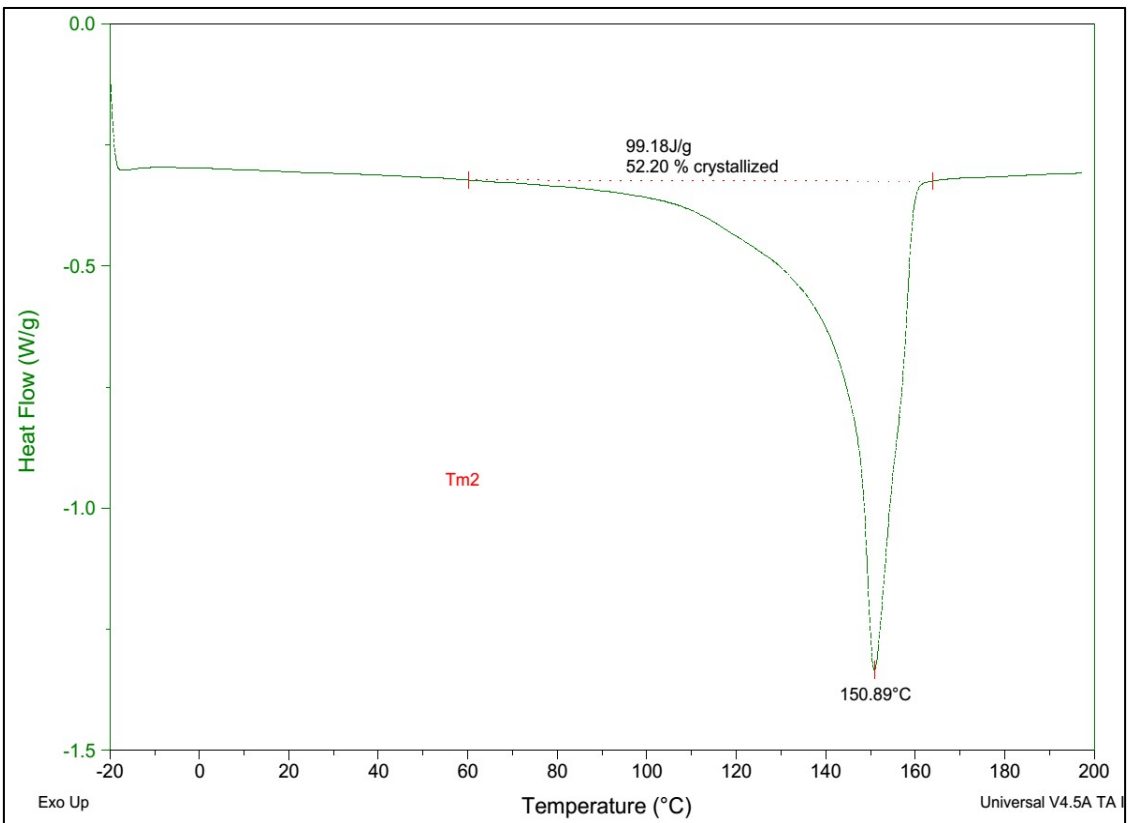
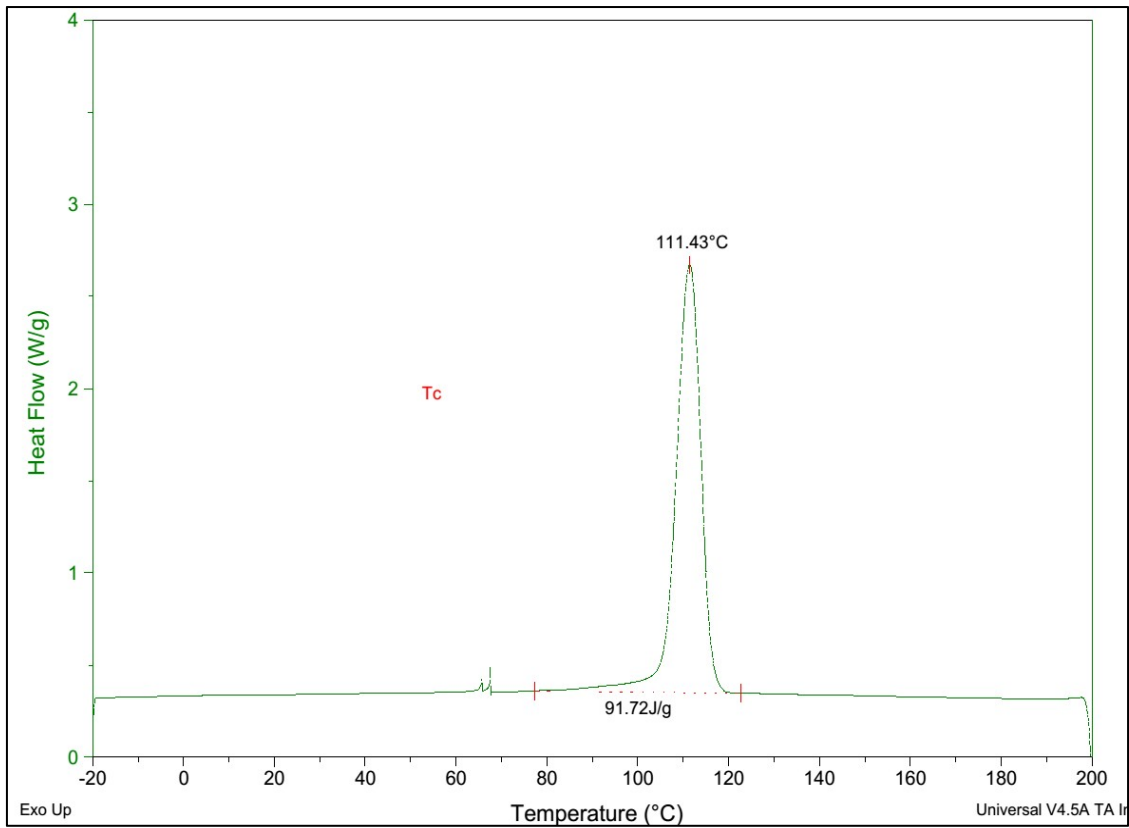


Figura A. 16: Curvas de fluxo de calor da amostra PPHD7,5Bc.

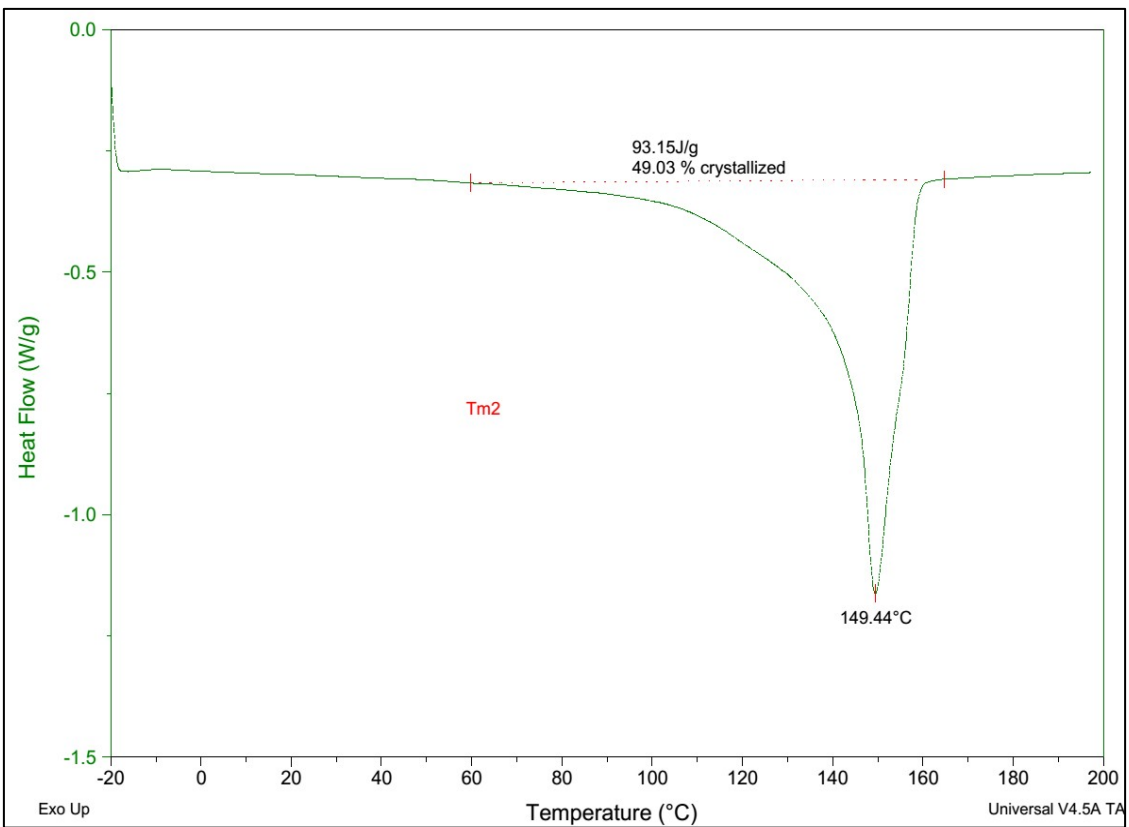
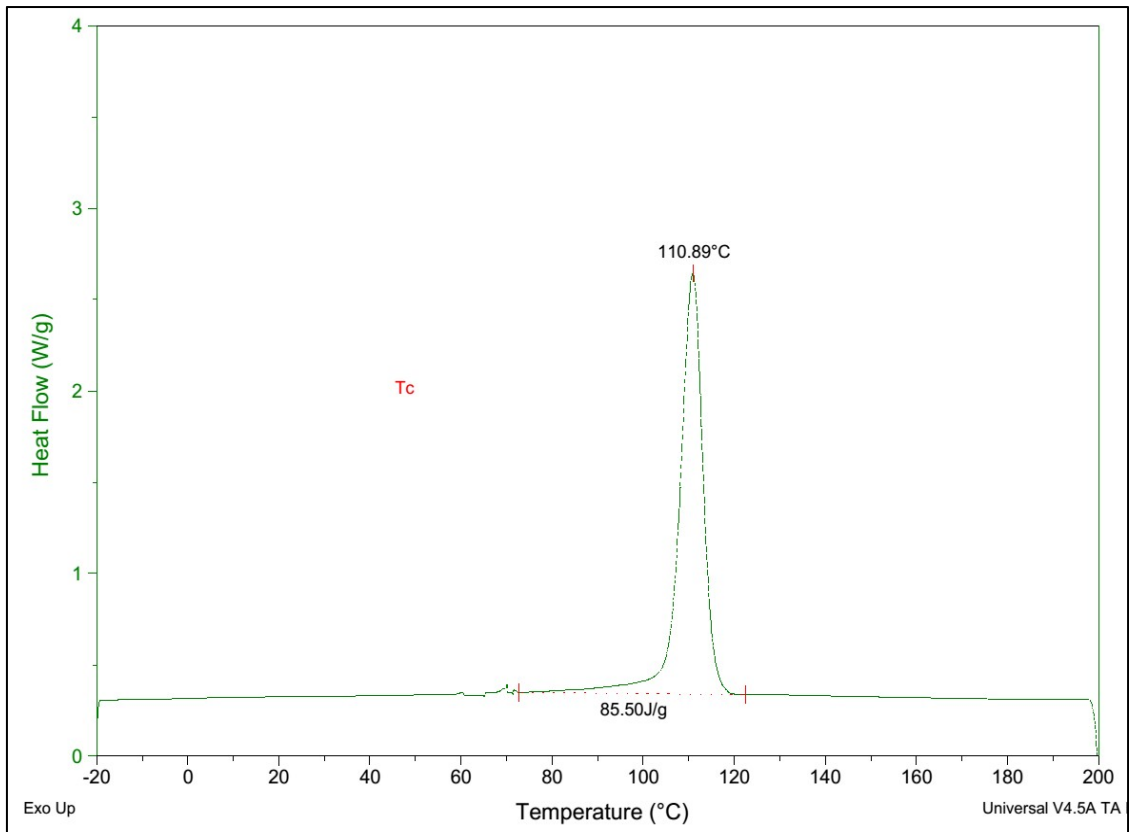


Figura A. 17: Curvas de fluxo de calor da amostra PPHD10B.

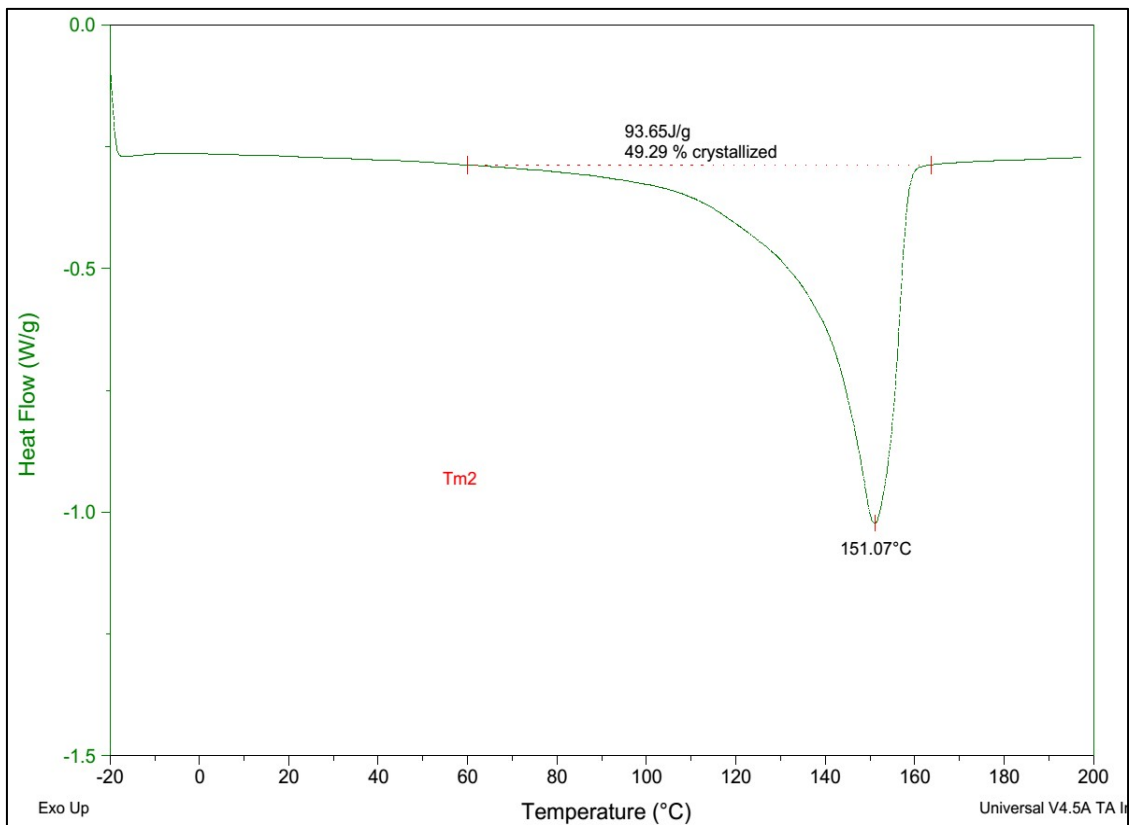
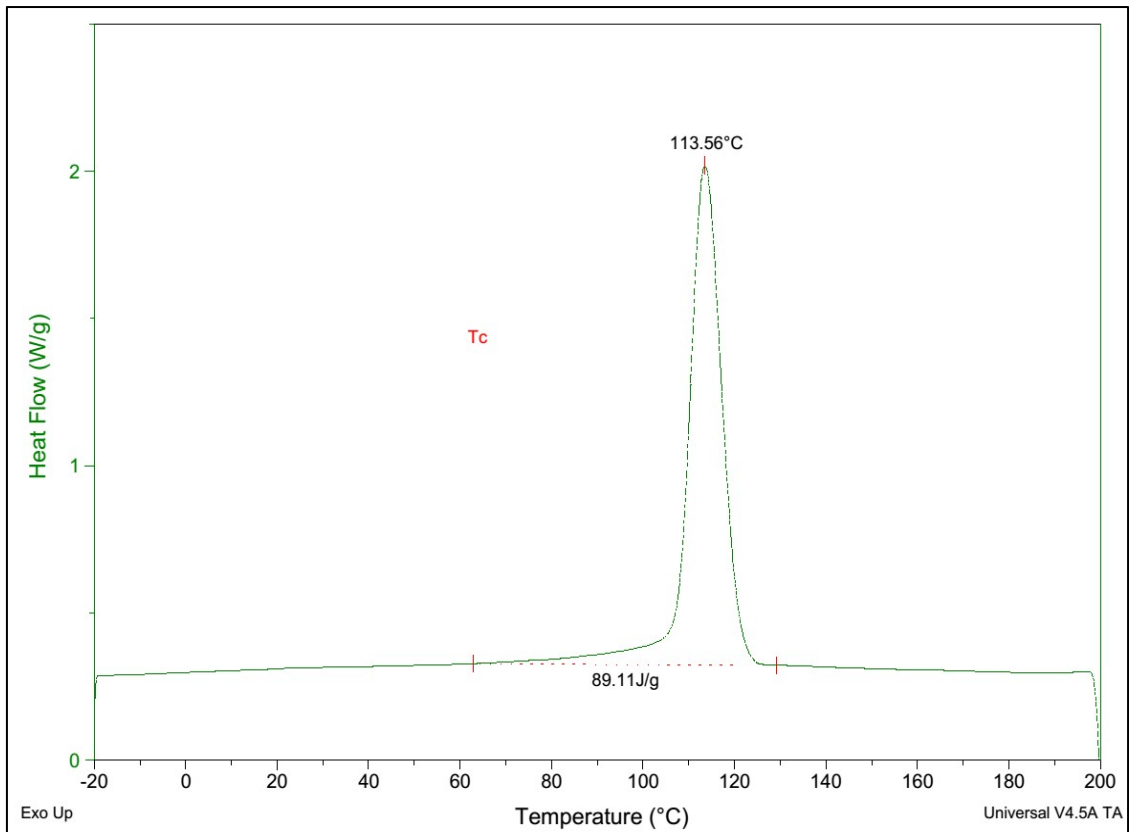


Figura A. 18: Curvas de fluxo de calor da amostra PPOD5,0Ba.

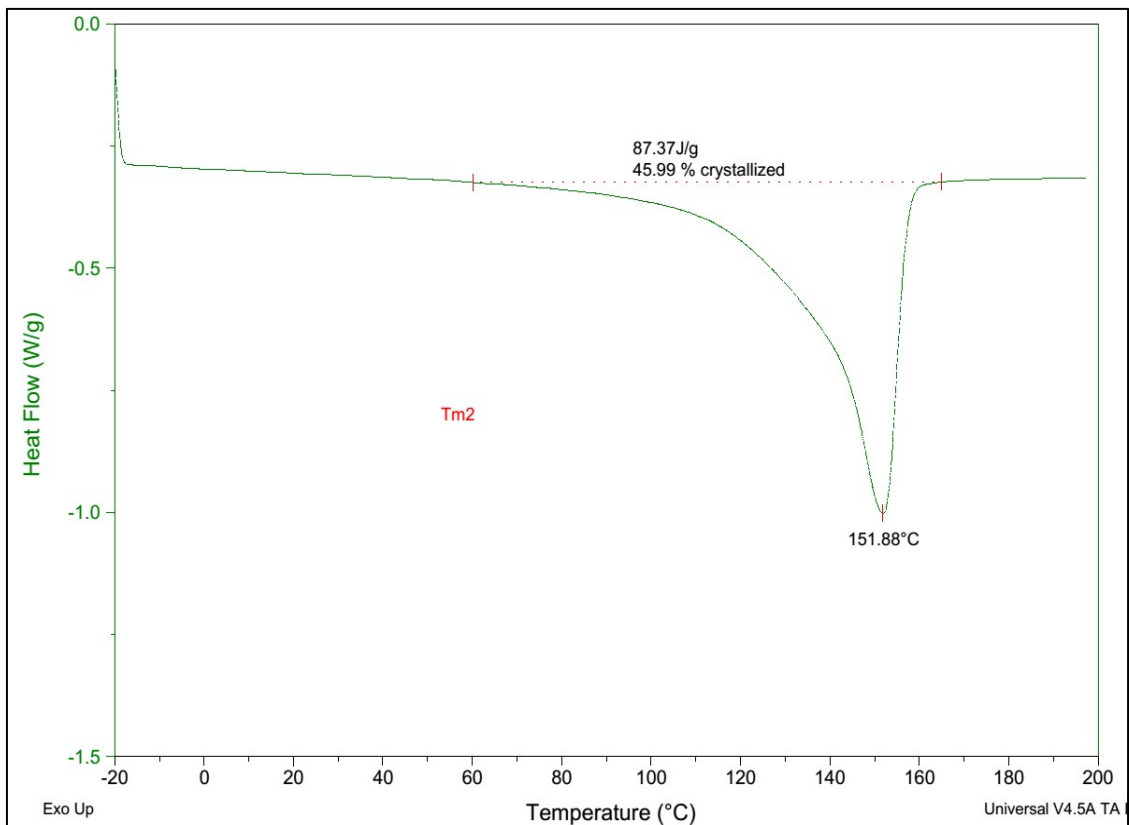
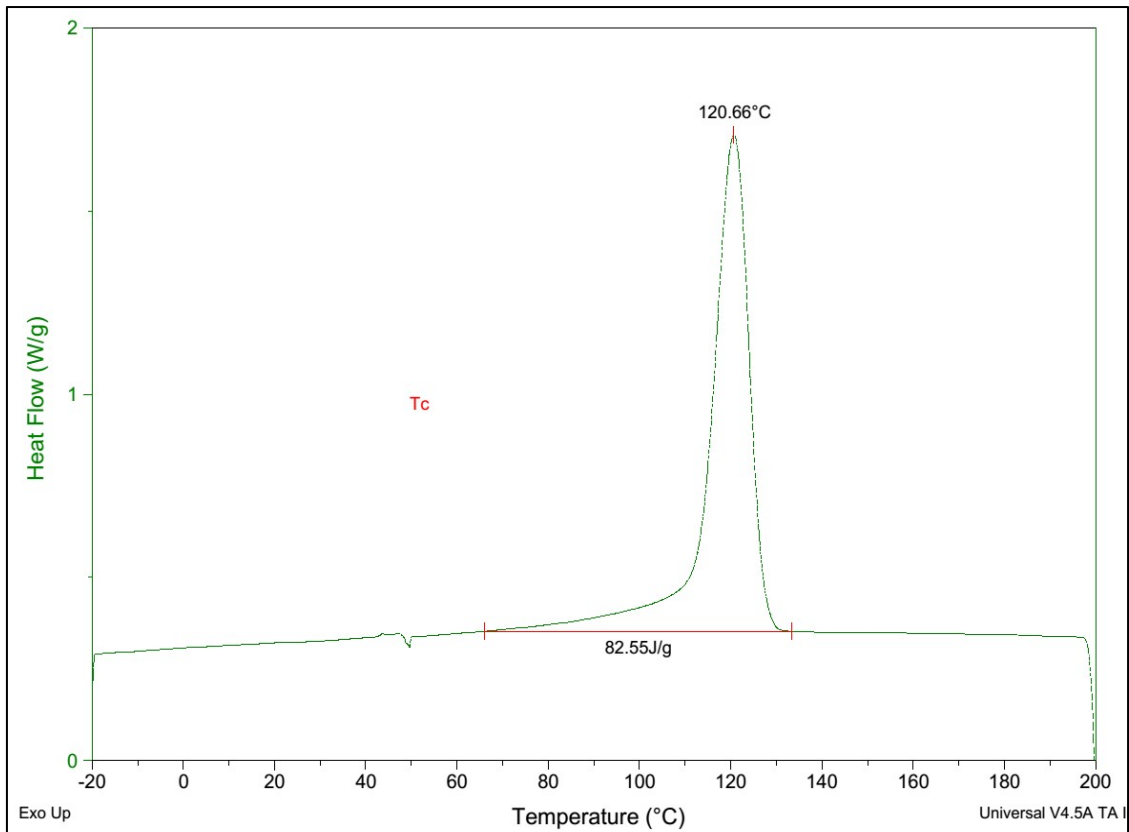


Figura A. 19: Curvas de fluxo de calor da amostra PPOD7,5B.

APÊNDICE B – Cromatogramas (SEC)

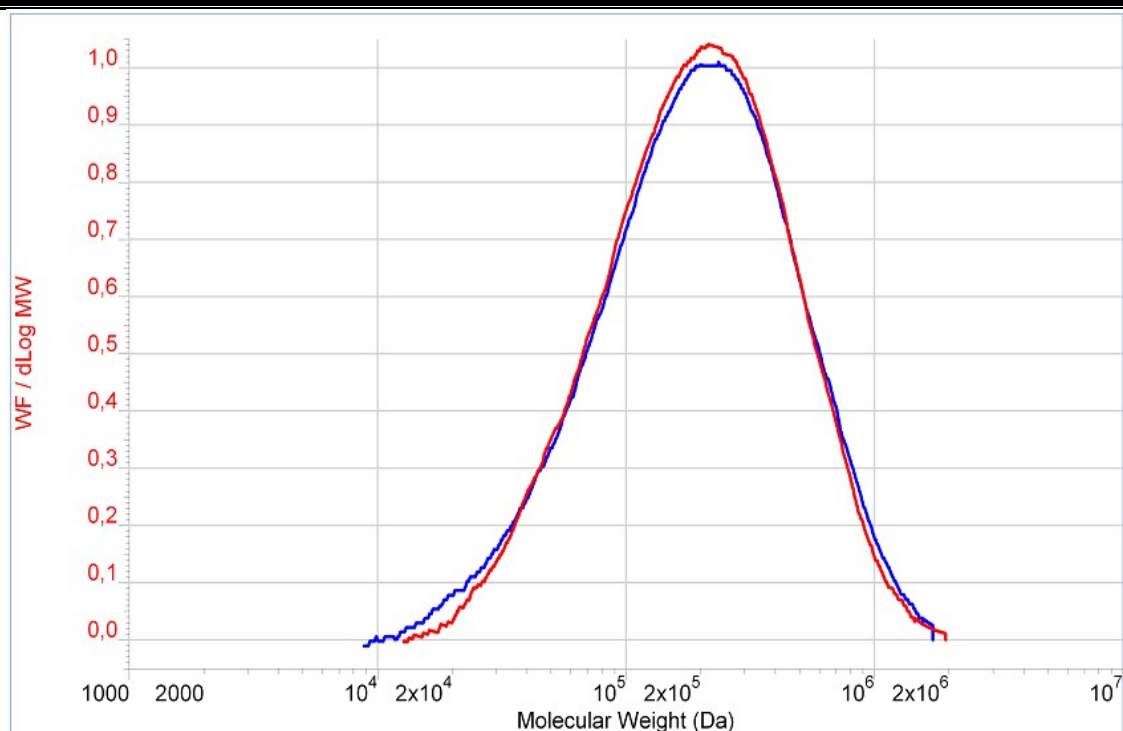


Figura B. 1: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPBb.

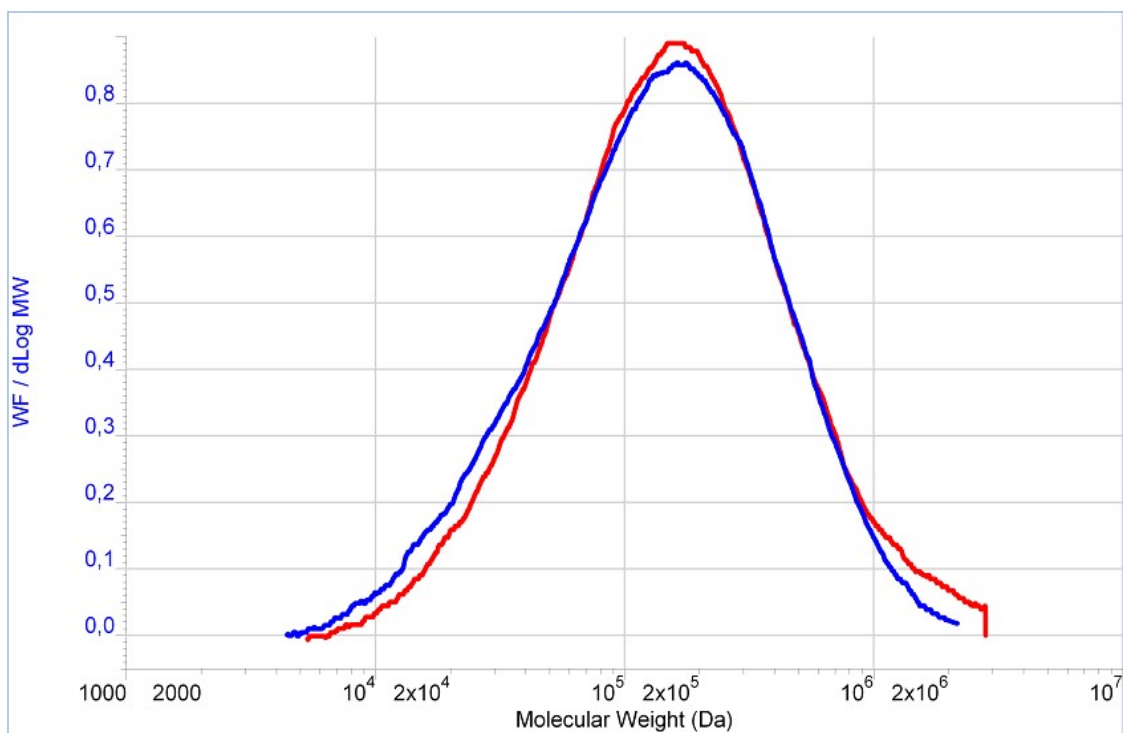


Figura B. 2: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPHD0,5Bb.

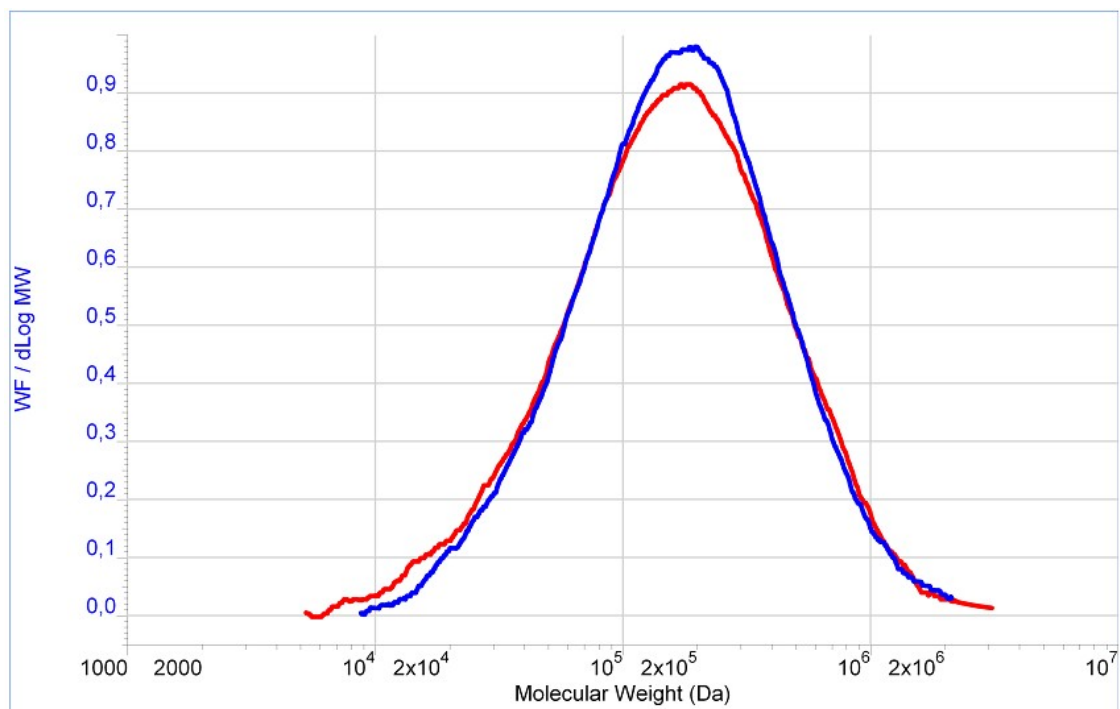


Figura B. 3: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPHD1,0Ba.

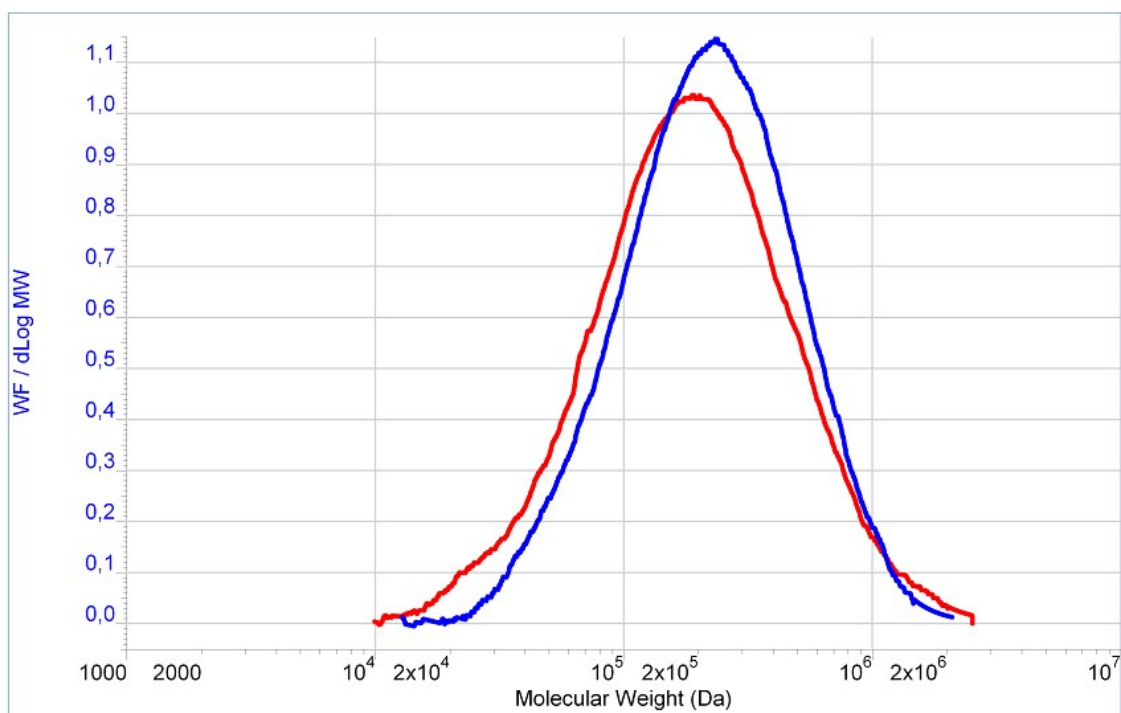


Figura B. 4: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPHD2,0Ba.

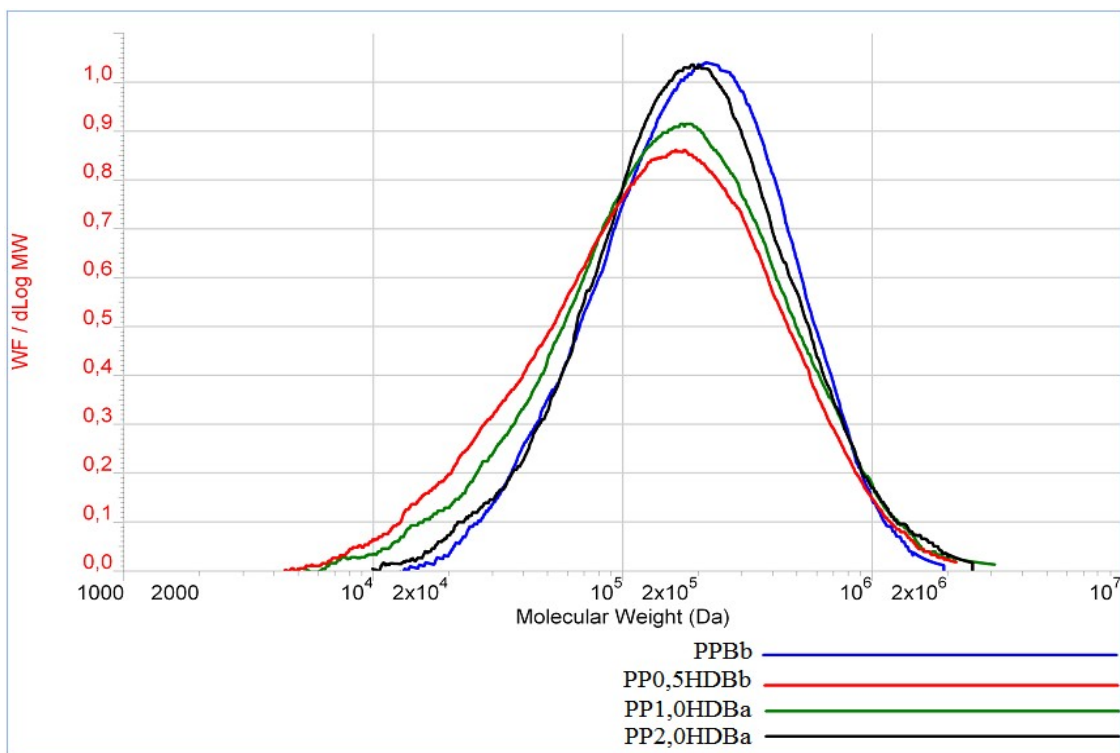


Figura B. 5: Sobreposições dos cromatogramas dos copolímeros de 1,5-hexadieno sintetizados em escala de bancada com catalisador CatB.

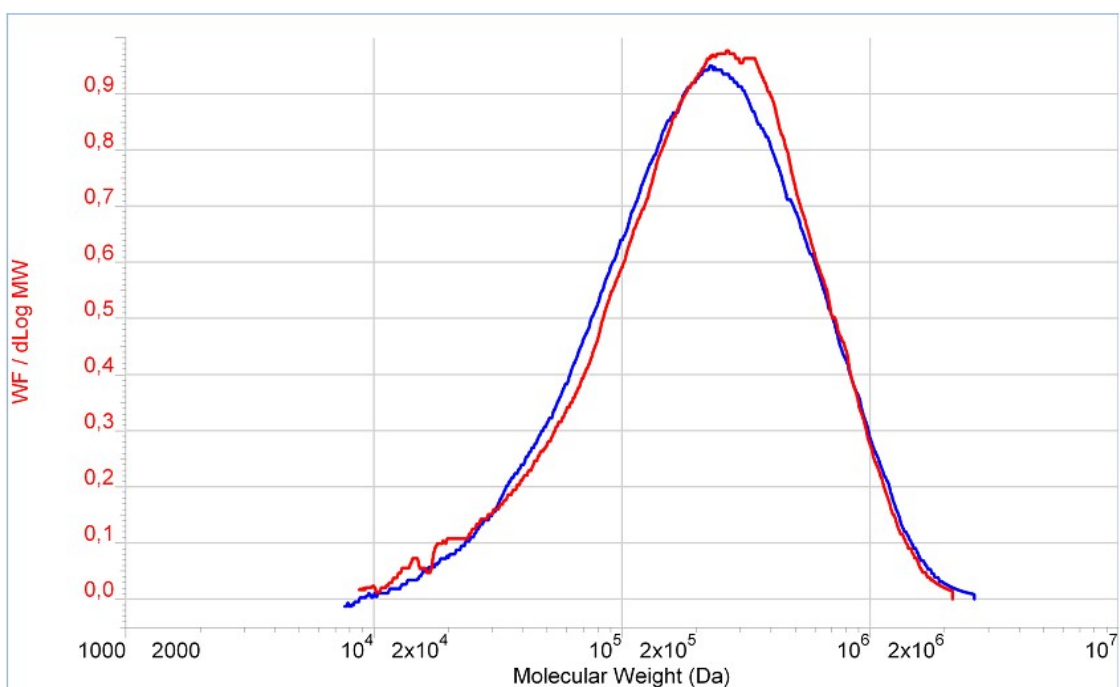


Figura B. 6: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPOD0,5Bb.

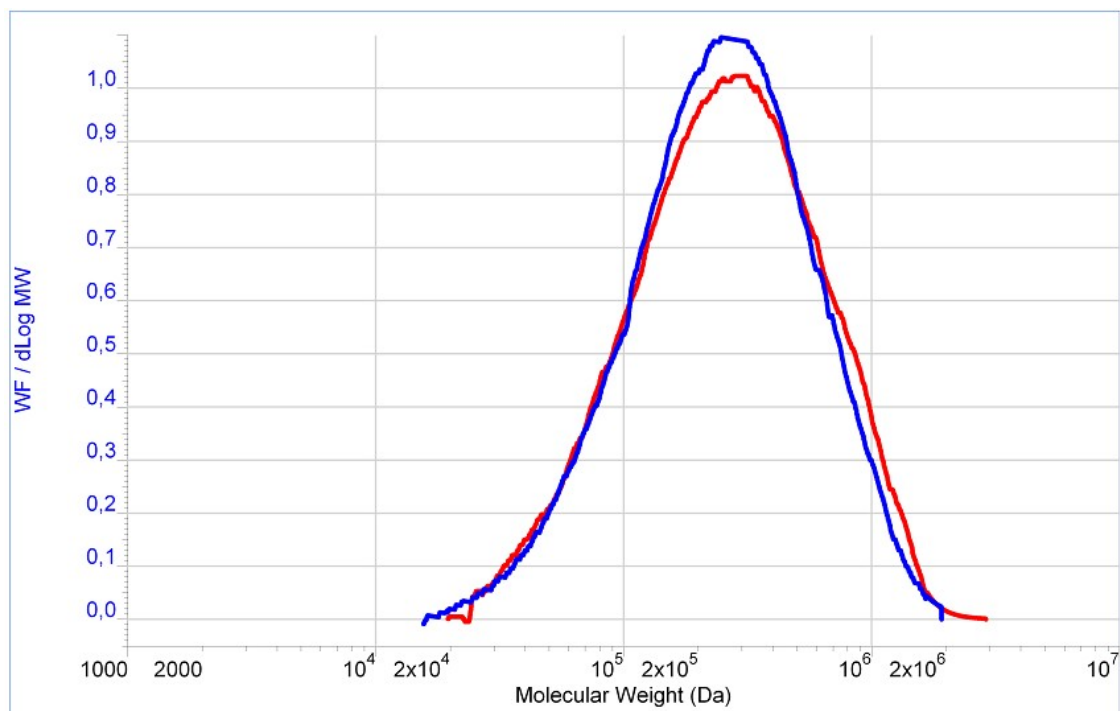


Figura B. 7: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPOD1,0Bb.

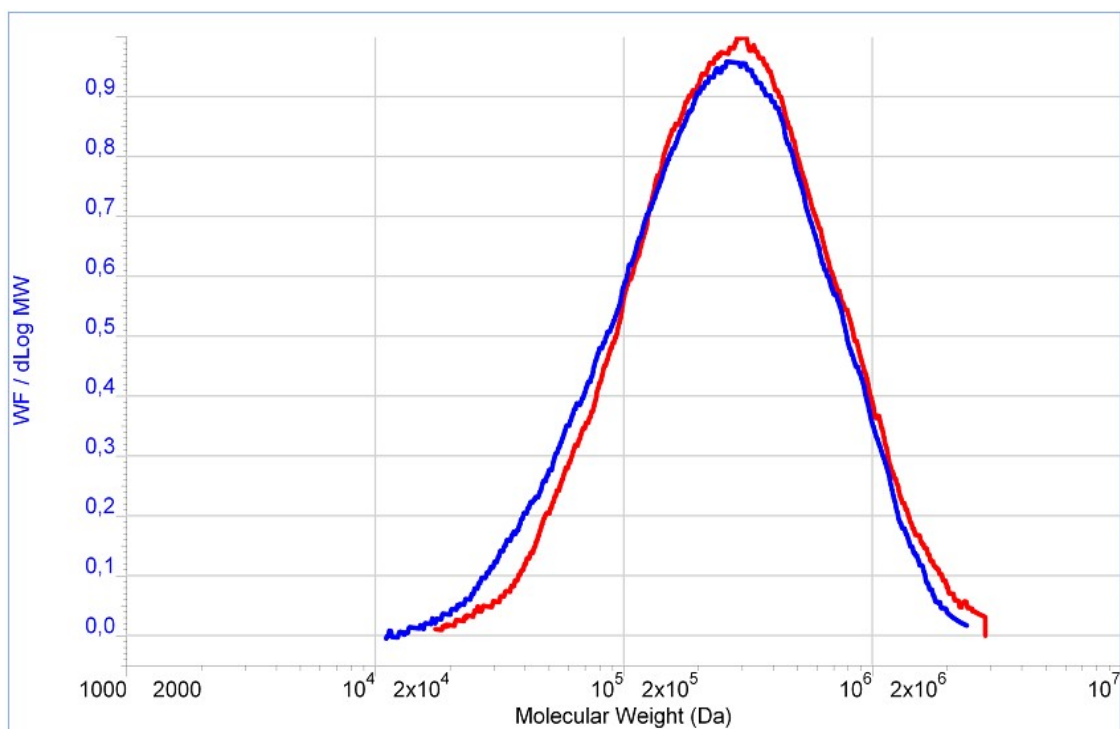


Figura B. 8: Sobreposições dos cromatogramas da amostra PPOD2,0Ba.

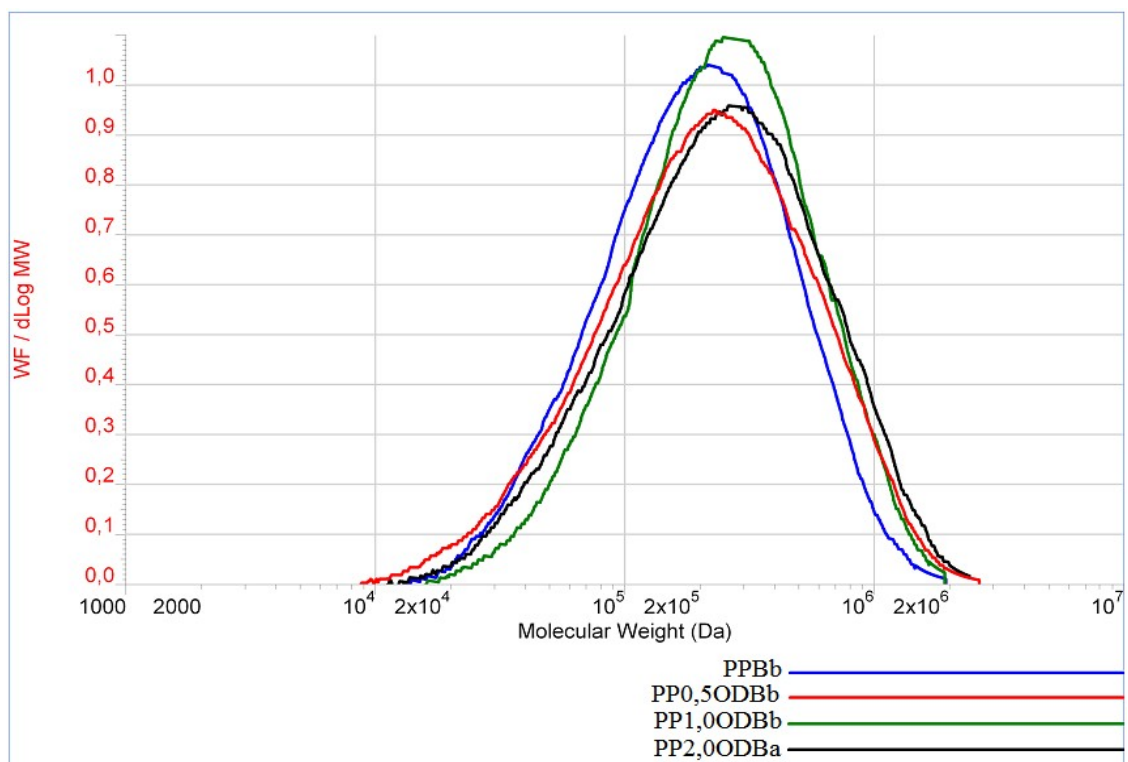


Figura B. 9: Sobreposições dos cromatogramas dos copolímeros de 1,7-octadieno sintetizados em escala de bancada com catalisador CatB.

APÊNDICE C – Curvas de varredura de temperatura (DMA)

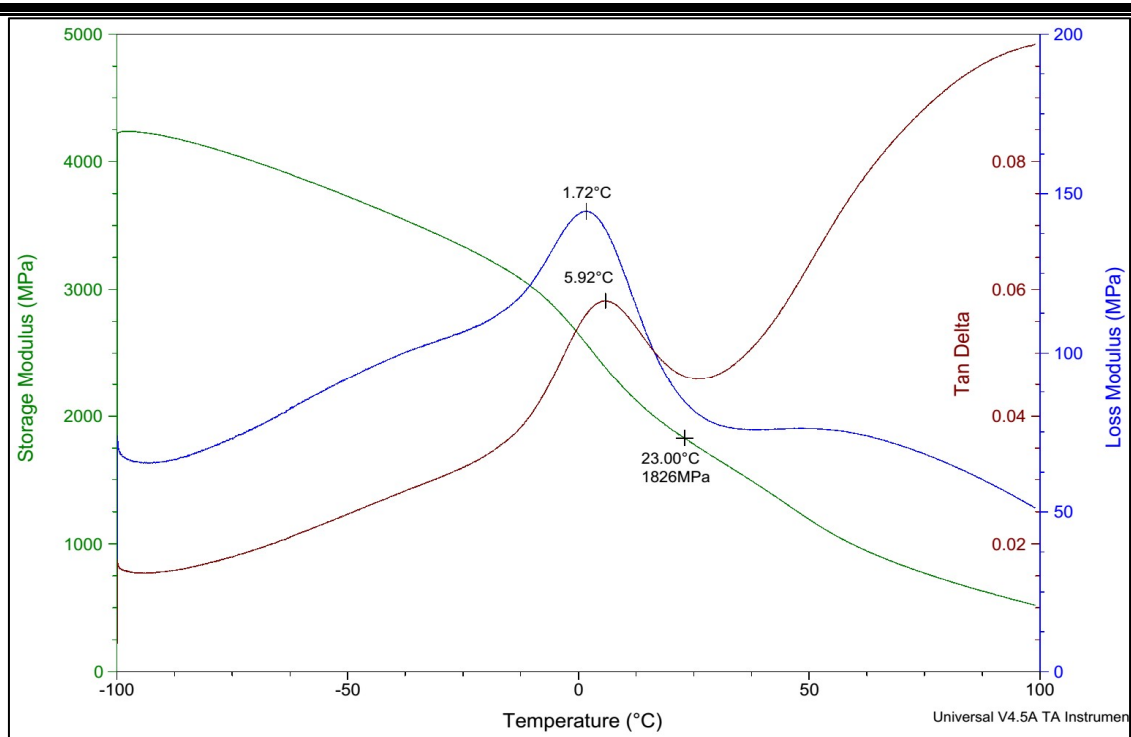


Figura C. 1: Curva de DMA da amostra PPBb.

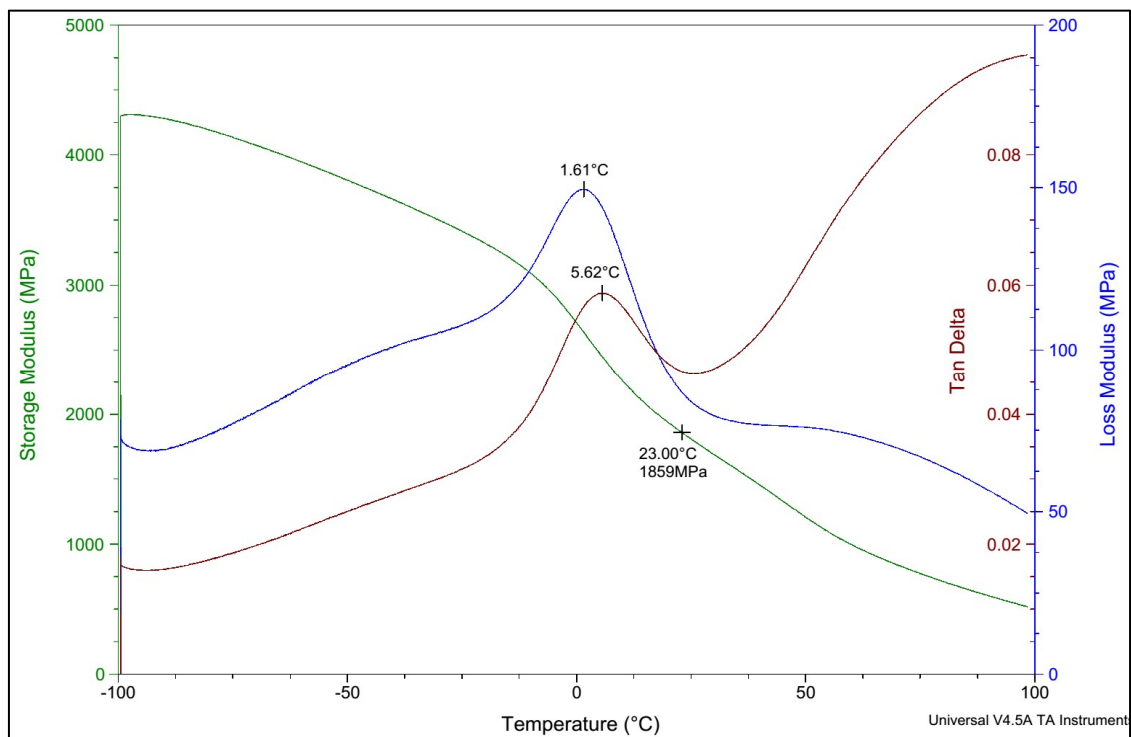


Figura C. 2: Curva de DMA da amostra PPHD0,5Bb.

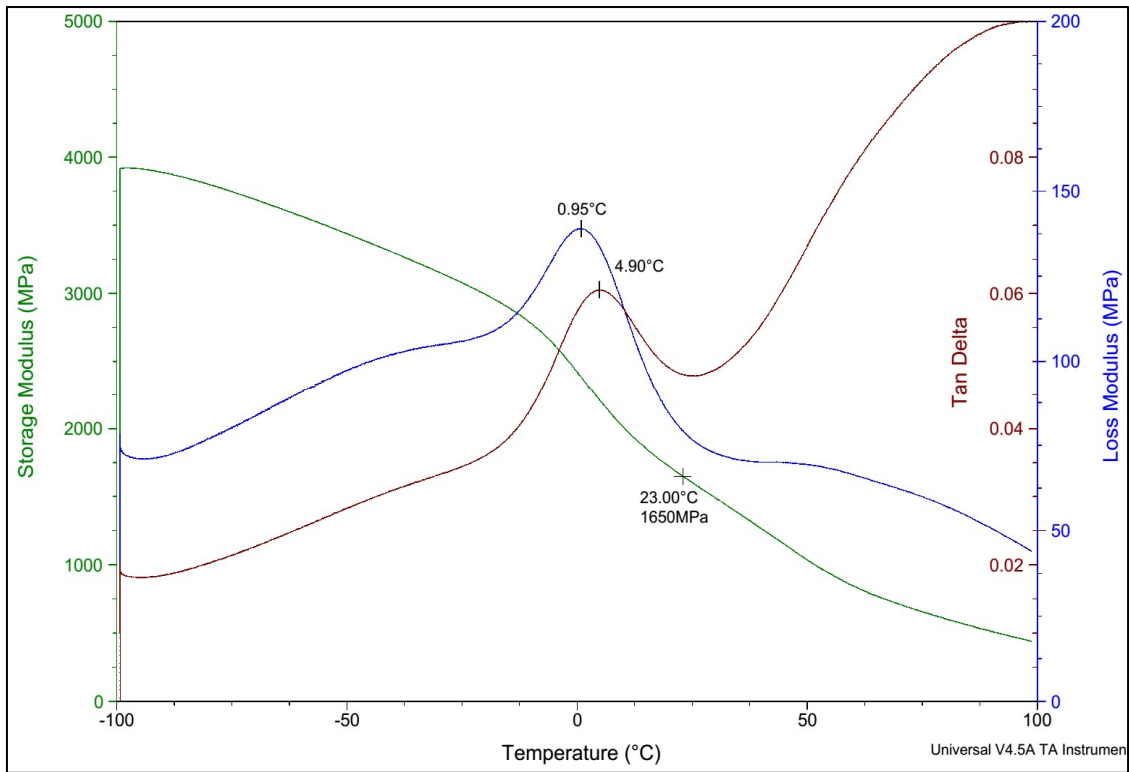


Figura C. 3: Curva de DMA da amostra PPHD1,0Ba.

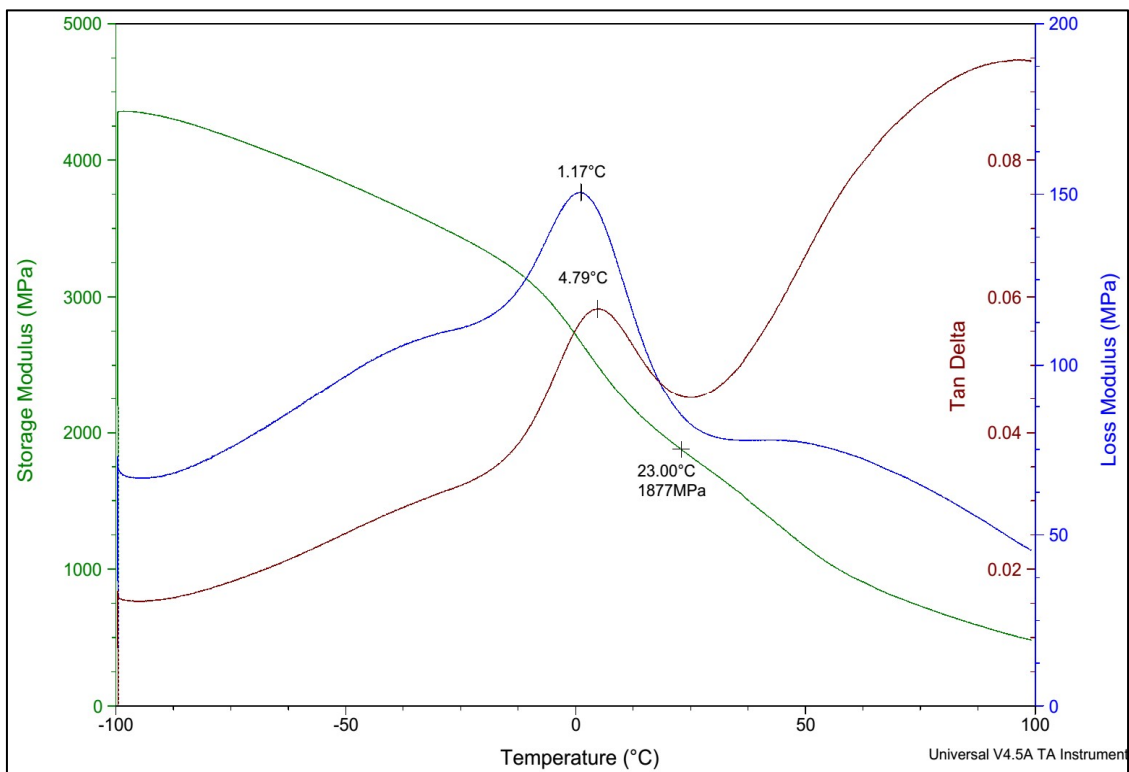


Figura C. 4: Curva de DMA da amostra PPHD2,0Ba.

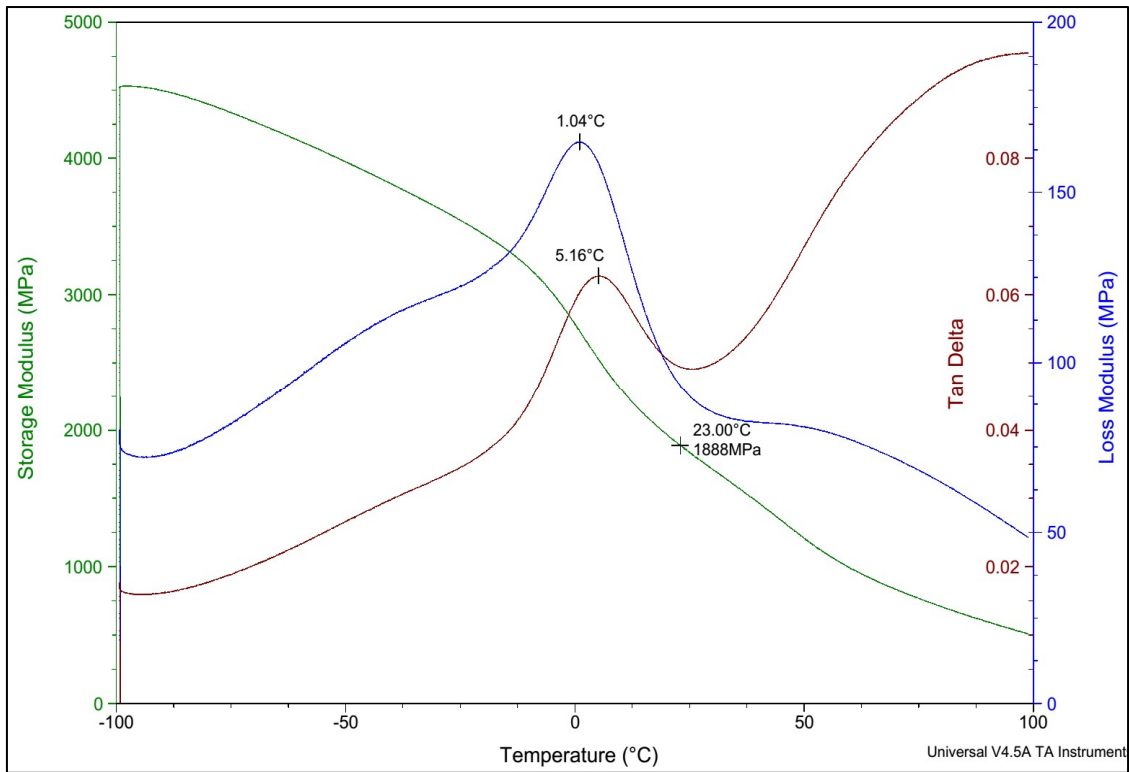


Figura C. 5: Curva de DMA da amostra PPOD0,5Bb.

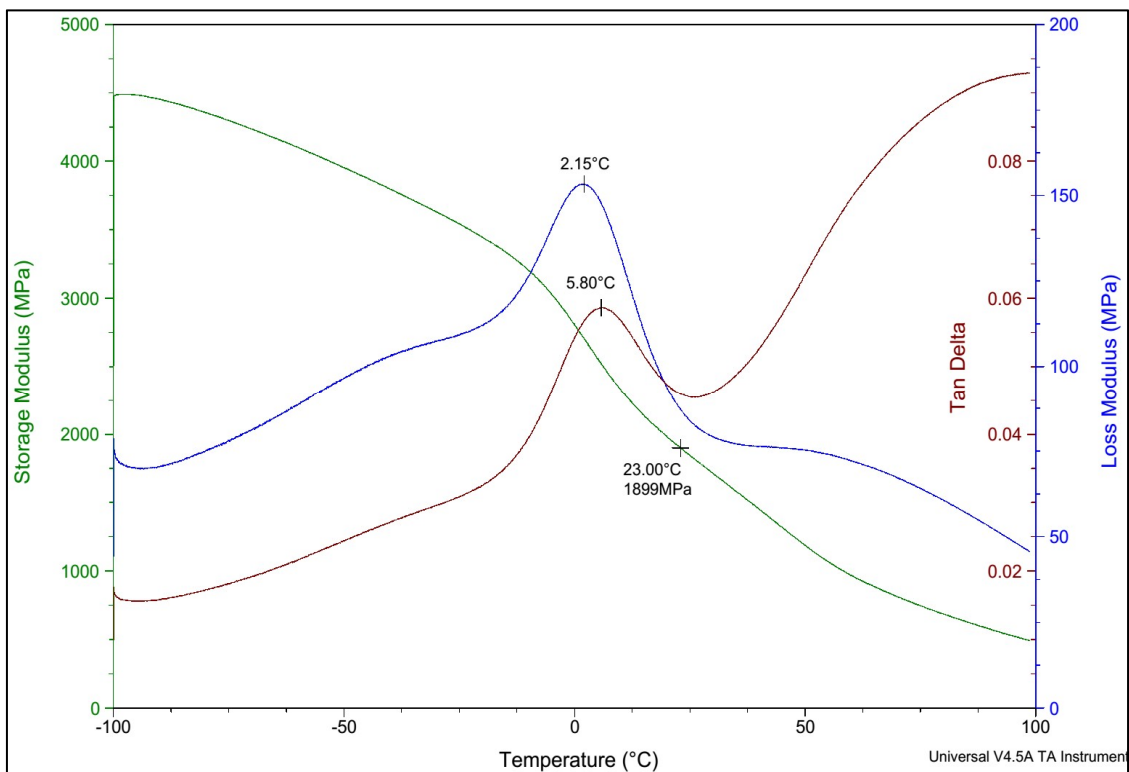


Figura C. 6: Curva de DMA da amostra PPOD1,0Bb.

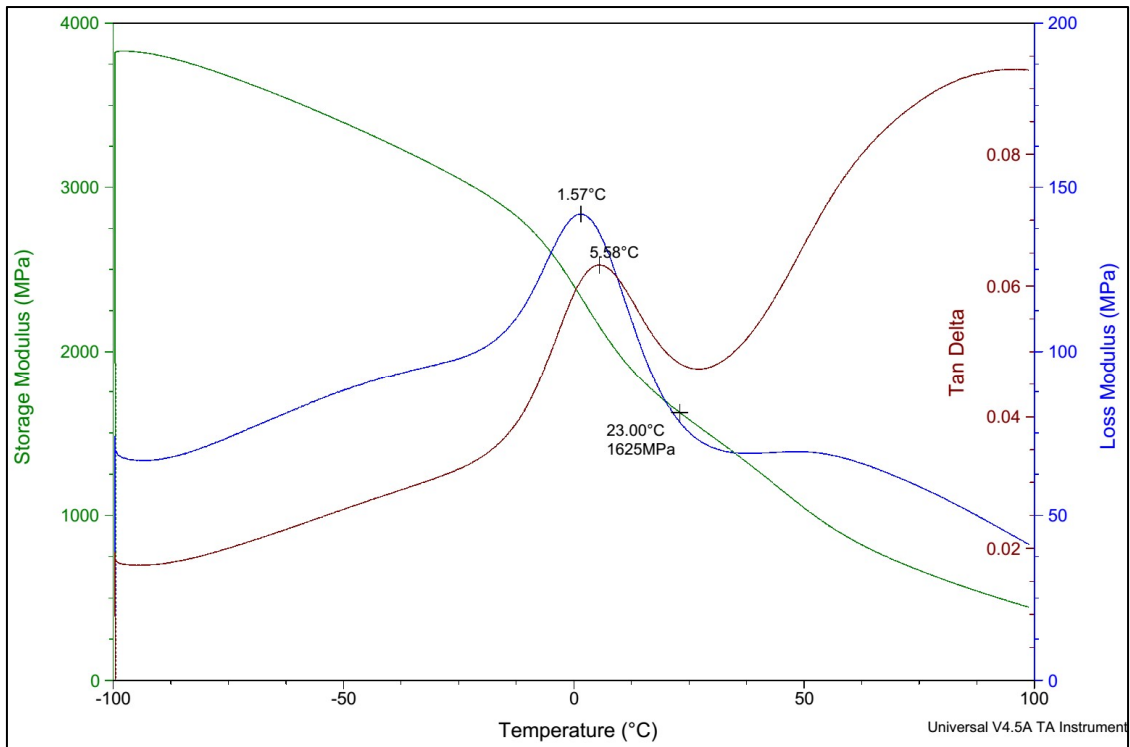


Figura C. 7: Curva de DMA da amostra PPOD2,0Ba.