

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DO TIPO E TEOR DE COMONÔMERO NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COPOLÍMEROS DE ETILENO
SINTETIZADOS COM CATALISADOR METALOCÊNICO.**

ADRIANE GOMES SIMANKE

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) da UFRGS como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 17 de Dezembro de 2001



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DO TIPO E TEOR DE COMONÔMERO NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COPOLÍMEROS DE ETILENO
SINTETIZADOS COM CATALISADOR METALOCÊNICO.**

ADRIANE GOMES SIMANKE

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) da UFRGS como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 17 de Dezembro de 2001

O presente trabalho foi realizado entre Março de 1998 e Novembro de 2001, no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação da Profa. Dra. Raquel S. Mauler e da Profa. Dra. Griselda B. Galland. Parte deste trabalho foi realizado no Departamento de Engenharia Química do FAMU/FSU College of Engineering (EUA) sob a orientação da Profa. Dra. Rufina G. Alamo, entre Outubro de 1999 e Novembro de 2000.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Doutor em Ciência dos Materiais** e aprovada na sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Banca Examinadora:

- Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Jr.

Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos

- Dra. Susana Alcira Liberman

OPP Química - Pólo Petroquímico de Triunfo

- Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

- Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, 17 de Dezembro de 2001.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, amizade, incentivo e confiança demonstrada na minha capacidade durante o período de doutorado.
- À Profa. Dra. Griselda Barrera Galland pela co-orientação, amizade, e incentivo durante o período de doutorado, também pelos ensinamentos na síntese de copolímeros via catalisadores metalocênicos e análise por NMR.
- À Profa. Dra. Rufina G. Alamo pela orientação do trabalho realizado no Laboratório de Polímeros do Dep. de Engenharia Química do FAMU/FSU College of Engineering e pela amável acolhida nos Estados Unidos.
- Ao Prof. Dr. Raul Quijada pelos copolímeros de etileno/1-octadeceno fornecidos e pelo incentivo dado em tantas ocasiões.
- Ao Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos pela amizade e ensinamentos durante o convívio no laboratório e por aceitar participar da banca examinadora.
- Aos Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Júnior, Dra. Susana A. Liberman e Prof. Dr. Sérgio R. Teixeira por aceitarem participar da banca examinadora.
- A todos os colegas do Laboratório K-106, com os quais convivi ao longo destes anos (Luciana da Silva, Fernanda Escher, Daniela Bianchini, Mônica Haag, Gilvan Pires, Paula Greco, Adriano Campani, Andréia Silva, Flávia Silveira, Marcelo, Pablo, Marcus, Juliana, Cristiano, Clarissa, Aline, Rafael Guimarães, Marlise, Carlos, Fernanda Cunha, Luciano, Rafael Ramos, Daniel, Tiago, Angélica, Paula Nunes, Fernando, Sílvia, Kátia) pela amizade, companheirismo e proveitosas discussões. Agradecimento especial ao pessoal de 1999: “Não importa onde você esteja, seus amigos estarão sempre com você.”
- Aos colegas Luciana Portal da Silva e Gilvan Pozzobon Pires pelo suporte técnico no GPC e envio de amostras durante minha estada nos EUA.
- À minha família pela compreensão, apoio, incentivo e por todas as ausências durante a realização deste trabalho.
- Às amigas e colegas da UFRGS Cléia, Sílvia, Izabel, Sônia pelo apoio e amizade.
- Aos funcionários do Instituto de Química, em especial ao Sr. Manoel Luciano Silveira.
- Ao Dr. Eric Lochner do Materials Research and Technology Center of the Florida State University (MARTECH) pelo auxílio durante a realização dos experimentos de WAXS.
- Ao Prof. Dr. João A. da Jornada, do Instituto de Física da UFRGS, pela execução das medidas por espectroscopia Raman.
- À CAPES pela bolsa de estudos.
- À OPP Petroquímica, Copesul, Petroflex e Witco pela doação de alguns dos reagentes utilizados.
- A todos que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Partes deste trabalho foram apresentadas em conferências e/ou publicadas em periódicos internacionais.

TRABALHOS PUBLICADOS:

1 - Adriane G. Simanke, Griselda B. Galland, Raul Quijada, Liane Freitas, João A. H. da Jornada, Raquel S. Mauler, "The Influence of Comonomer Content on the Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Metallocene Ethylene/1-Octene Copolymers", *Polymer* **40**, 5489-5495 (1999).

2 - Adriane G. Simanke, Griselda B. Galland, Raul Quijada, Ricardo Baumhardt Neto, Raquel S. Mauler, "Influence of the Type and Comonomer Content on the Mechanical Properties of Ethylene/ α -Olefins Copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74(5)**, 1194-1200 (1999).

3 - Adriane G. Simanke, Griselda B. Galland, Raul Quijada, Liane Freitas, João A. H. da Jornada, Raquel S. Mauler, "Dynamic Mechanical Properties of Ethylene/ α -Olefin Copolymers Obtained by Metallocene Catalyst", *Macromol. Chem. Phys.* **202(1)**, 172-179 (2001).

4 - Adriane G. Simanke, Rufina G. Alamo, Griselda B. Galland, Raquel S. Mauler, "Wide-Angle X-ray Scattering of Random Metallocene-Ethylene Copolymers with Different Types and Concentration of Comonomer", *Macromolecules* **34(20)**, 6959-6971 (2001).

5 - Adriane G. Simanke, Raquel S. Mauler, Griselda B. Galland, "Ethylene Copolymerization with Cyclic Dienes using *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/Methylaluminoxane", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **40(4)**, 471-485 (2002).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

1 - "Study of the Thermal and Dynamic-Mechanical Properties of Ethylene/1-Octene Copolymers." - VIII International Macromolecular Colloquium - Canela, RS, 07 à 10/09/98, Abstracts págs. 97-98.

2 - "Estudo das Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas de Copolímeros de Etileno/ α -Olefinas." - VI Simposio LatinoAmericano de Polímeros, IV Congreso IberoAmericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y FísicoQuímica de Polímeros - Viña del Mar, Chile, 25 à 28/10/98. Libro de Resúmes pág. 182.

3 - "Estudo da Funcionalização de Etileno com Dienos" - VI Simposio LatinoAmericano de Polímeros, IV Congreso IberoAmericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y FísicoQuímica de Polímeros - Viña del Mar, Chile, 25 à 28/10/98. Libro de Resúmes pág. 55.

4 - "Estudo das Propriedades Térmicas e Dinâmico-Mecânicas de Copolímeros Etileno/Ciclopentadieno e Etileno/Diciclopentadieno Obtidos com Catalisador Metalocênico", 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol 366 (CDRom), 1999.

5 - "The Thermodynamic and Structural Properties of Metallocene-Type Random Ethylene Copolymers", 28th NATAS (North American Thermal Analysis Society) Annual Conference on Thermal Analysis and Applications - Orlando, Estados Unidos, 04 à 06/10/2000, Anais págs. 770-776.

6 - "Molecular Characterization of Metallocene Ethylene/Cyclopentadiene and Ethylene/Dicyclopentadiene Copolymers", 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, IX International Macromolecular Colloquium, CBPol 482 (CDRom), Gramado, RS, 11 à 15/11/2001.

7- "The Thermodynamic and Structural Properties of Metallocene-Type Random Ethylene Copolymers", 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, IX International Macromolecular Colloquium , CBPol 580 (CDRom), Gramado, RS, 11 à 15/11/2001.

LISTA DE ABREVIATURAS

α_a - Conteúdo Amorfo

α_b - Conteúdo Interfacial
 α_c - Conteúdo Cristalino
CP - Ciclopentadieno
CP* - Comonômeros ciclopentadieno e dicitlopentadieno
DCP - Dicitlopentadieno
DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura
DMTA - Analisador Termo-dinâmico-mecânico
ECP - Copolímero etileno/ciclopentadieno
ED - Copolímero etileno/1-deceno
EDCP - Copolímero etileno/dicitlopentadieno
EH - Copolímero etileno/1-hexeno
E4MP - Copolímero etileno/4-metil-1-penteno
ENB - Copolímero etileno/norborneno
EVCH - Copolímero etileno/4-vinil-1-ciclohexeno
E/CP/DCP - Terpolímero etileno/ciclopentadieno/dicitlopentadieno
GPC - Cromatografia de Permeação em Gel
HPBD - Polibutadieno Hidrogenado
LLDPE - Polietileno Linear de Baixa Densidade
LPE - Polietileno Linear
MAO - Metilaluminoxana
NB - Norborneno
NMR - Ressonância Magnética Nuclear
SALS - Espalhamento de Luz de Baixo Ângulo
 T_α - Temperatura de transição α
 T_β - Temperatura de transição β
 T_c - Temperatura de Cristalização
 T_γ - Temperatura de transição γ
 T_g - Temperatura de Transição Vítrea
 T_m - Temperatura de Fusão
VCH - 4-Vinil-1-ciclohexeno
WAXS - Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo
 X_c - Grau de Cristalinidade

RESUMO

As propriedades de uma série de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metalocênico ($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$) foram estudadas. A fim de avaliar a

influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades dos mesmos, foram utilizados diferentes tipos de comonômeros: α -olefinas (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-octadeceno e 4-metil-1-penteno), cicloolefinas (norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno e vinil-ciclohexano) e ciclodienos (ciclopentadieno, dicitlopentadieno e 4-vinil-1-ciclohexeno) em uma larga faixa de composição (0 à 28 % em mol de comonômero). A influência da temperatura de polimerização e a concentração de comonômero na atividade catalítica e nas propriedades dos copolímeros de etileno/ciclodienos e etileno/cicloolefinas sintetizados foram estudadas e os copolímeros foram caracterizados através de $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HETCOR, DSC e GPC.

As propriedades termodinâmicas, estruturais e mecânicas destes copolímeros foram estudadas através de técnicas tais como DSC, WAXS, espectroscopia Raman de modo interno, DMTA, ensaios de tensão/deformação, etc. Em geral, foi observado um decréscimo na cristalinidade e temperatura de fusão dos copolímeros com o aumento do teor de comonômero incorporado nos mesmos, independente do tipo de ramificação. Quando rapidamente resfriados, os copolímeros de etileno/ α -olefinas e alguns copolímeros etileno/ciclodienos e etileno/cicloolefinas, com distribuição aleatória de comonômero na cadeia, apresentaram comportamento que concorda com o previsto pela teoria de equilíbrio de fases proposta por Flory. Análises termo-dinâmico-mecânicas dos copolímeros indicaram que o teor de comonômero apresenta grande influência nas transições α e β , mas apresenta pouca influência na transição γ .

Em geral, foi concluído que as propriedades e morfologia dos copolímeros de etileno estudados são bastante influenciadas pelo teor de comonômero e distribuição do mesmo na cadeia polimérica, porém são pouco influenciadas pelo tipo de comonômero.

ABSTRACT

A series of metallocene ethylene copolymers such as ethylene/ α -olefins (1-butene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 4-methyl-1-pentene), ethylene/cycloolefins

(norbornene, cyclopentene, cyclohexene, cyclooctene, vinylcyclohexane) and ethylene/cyclodienes (cyclopentadiene, dicyclopentadiene and 4-vinyl-1-cyclohexene) with different comonomer contents (0 to 28 mol%) were studied in order to evaluate the influence of the comonomer content and type on their structures and properties. The influence of the polymerization temperature and comonomer concentration on the catalytic activity and properties of the ethylene/cycloolefin and ethylene/cyclodiene copolymers synthesized with the metallocene catalyst system (Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO) were studied and the copolymers were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HETCOR, DSC and GPC.

The thermodynamic, structural and mechanical properties of the metallocene ethylene copolymers were studied by DSC, WAXS, Raman spectroscopy, DMTA, etc. In general, the melting temperatures and crystallinity of the random ethylene copolymers studied decrease with the increase of comonomer content for all types of comonomers. When rapidly quenched from the melt, random ethylene/ α -olefin and some ethylene/cyclodiene and ethylene/cycloolefin copolymers showed a behavior that conforms to that predicted by Flory's phase equilibrium theory. Thermodynamic-mechanical analyses of these copolymers showed that the comonomer content has great influence on α - and β -transitions, but almost no influence on γ -transition.

In general, it was concluded that the properties and morphology of the metallocene ethylene copolymers studied are strongly influenced by the comonomer content and distribution along the polymeric chain, but are almost not influenced by the comonomer type.

1. INTRODUÇÃO

.....
A ciência e tecnologia de polímeros, bem como a produção de materiais plásticos têm se desenvolvido muito nos últimos cinquenta anos. Atualmente, cerca de 180 milhões de toneladas de polímeros são produzidas anualmente em todo o mundo.¹

Plásticos do tipo *commodity*, especialmente as poliolefinas, são os plásticos mais importantes atualmente, pois preenchem as necessidades do dia a dia a preços bastante razoáveis.¹⁻³ As poliolefinas vêm pouco a pouco substituindo materiais tradicionais tais como vidro, metal, papel e prometem substituir muitos outros materiais, desde elastômeros a plásticos de engenharia, com a vantagem de apresentarem reciclagem mais fácil, devido à menor multiplicidade de materiais no rejeito. Entre as poliolefinas, os polietilenos constituem 60 % da produção. Embora o campo de aplicação destes materiais venha aumentando muito nos últimos anos, atualmente, a capacidade de produção anual é de aproximadamente 60 milhões de toneladas de vários tipos de polietilenos, mas o consumo está estimado em cerca de 48 milhões de toneladas.¹ O excesso de oferta e a capacidade de produção ociosa se devem principalmente às oscilações econômicas enfrentadas mundialmente nos últimos anos, que têm mantido os preços de mercado destes materiais relativamente baixos, e que obriga os produtores a buscar mercados alternativos para estes produtos, aumentando sua área de aplicação.^{1,3}

Polietilenos são comercialmente atrativos graças à disponibilidade de matérias-primas e porque oferecem excelente oportunidade de variar a macro ou microestrutura de cadeia em combinação com uma larga faixa de técnicas de processamento.

Atualmente, o termo polietileno cobre uma grande classe de polímeros à base de etileno, possuindo estruturas e propriedades muito diferentes (ver Figura 2.1). Muitos tipos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de muito baixa ou ultra-baixa densidade (VLDPE ou ULDPE, respectivamente), polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMWPE), além de copolímeros tais como etileno/propileno (EP) e terpolímeros tais como etileno/propileno/dieno (EPDM). Espera-se que os tipos de comonômeros utilizados ainda aumentem substancialmente. Polietilenos com estruturas ramificadas especiais estão recebendo muita atenção.⁴⁻⁶

O HDPE responde por aproximadamente metade do volume total de mercado e apresenta um crescimento moderado de 4 à 5 % por ano. O tipo de polietileno que mais cresce é o LLDPE, com crescimento em torno de 12 % nos últimos doze anos. O LDPE é o polietileno que apresenta menor taxa de crescimento ao ano, 1 à 2 %, pois vem sendo gradualmente substituído pelo LLDPE.³ A estimativa para o ano de

2005 da produção mundial de poliolefinas é de que sejam produzidos $15,8 \times 10^6$ toneladas de LDPE, $36,1 \times 10^6$ toneladas de HDPE/LLDPE e $27,7 \times 10^6$ toneladas de polipropileno, o que representa 55 % da produção total de plásticos.⁷

No Brasil, em 1995, a capacidade de produção de polietileno situava-se na faixa de 572.000 ton/ano, 683.000 ton/ano e 150.000 ton/ano de HDPE, LDPE e LLDPE respectivamente. Graças à estabilidade econômica atingida a partir de 1994, o consumo destes materiais foi de 475.000 ton/ano (HDPE), 489.000 ton/ano (LDPE) e 140.000 ton/ano (LLDPE) em 1995. Com a duplicação das unidades fornecedoras de matérias-primas (tais como eteno) e instalação de novas plantas industriais nos últimos anos, é esperado um aumento significativo da capacidade de produção destes materiais.⁸

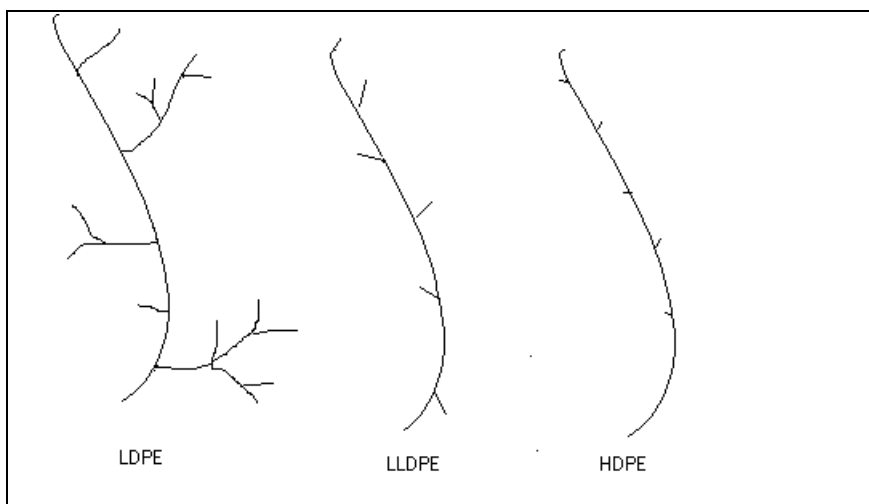


Figura 2.1 - Representação esquemática das estruturas dos polietilenos.

Em geral, o LDPE é preparado por polimerização radicalar de etileno sob alta pressão, enquanto os outros polietilenos são produzidos por polimerização de coordenação usando sistemas iniciadores com metal de transição.^{4,9}

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)

Polietilenos lineares de baixa densidade são copolímeros de etileno com α -olefinas, tais como: 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. A microestrutura da cadeia destes copolímeros depende basicamente do tipo e teor de comonômero, bem como do método de polimerização utilizado.^{4,6,9}

O número e o comprimento das ramificações curtas formadas na copolimerização dependem da concentração e do tipo de comonômero utilizado, enquanto que a distribuição das ramificações na cadeia polimérica depende das condições de polimerização e do tipo de catalisador. Assim, o sistema catalítico utilizado influencia não apenas a estrutura do polímero, mas também outras características tais como peso molecular, distribuição de peso molecular, densidade e distribuição de comonômero na cadeia polimérica.^{4,6,10-14}

Em geral, polímeros são materiais basicamente heterogêneos, a heterogeneidade pode ser exibida de muitas maneiras: através da distribuição de diferentes comprimentos de cadeia, através de diferenças na composição química de cadeia para cadeia e através da arquitetura das cadeias, como em estruturas ramificadas ou reticuladas. Cada forma de heterogeneidade e as possíveis combinações dentro de um material exercerão influência no comportamento e também nas propriedades do produto final.^{15,16}

Atualmente, muitos trabalhos estão sendo realizados no desenvolvimento de copolímeros homogêneos, o que foi possível graças ao emprego de novas técnicas de polimerização, tais como o uso de catalisadores metalocênicos.^{4,6,17-20}

O uso de catalisadores metalocênicos na produção de polietileno linear de baixa densidade permite a síntese de materiais com estruturas e propriedades bem diferentes daquelas apresentadas por polietilenos lineares tradicionais. Copolímeros etileno/ α -olefinas obtidos com catalisadores metalocênicos apresentam estruturas bem definidas, distribuição homogênea de comonômero na cadeia polimérica e estreita distribuição de peso molecular se comparados com copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta tradicionais.^{4,17,20,21} Isto se deve ao fato dos sistemas metalocênicos apresentarem um único sítio ativo, produzindo, assim, polímeros estereoquimicamente regulares e copolímeros com composição homogênea. Por sua vez, os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais, por possuírem vários sítios ativos com reatividades diferentes, produzem polímeros e copolímeros mais heterogêneos.^{4,6,20,21}

2.2 Evolução dos Sistemas Catalíticos para Síntese de Poliolefinas

As poliolefinas têm sido produzidas industrialmente há mais de 60 anos. A primeira planta industrial da ICI (Canadá), iniciada em 1939, produzia polietileno de baixa densidade (LDPE) através de processo radicalar, utilizando altas pressões de etileno e altas temperaturas.^{9,22,23}

Em 1953, Karl Ziegler descobriu que através do uso de sistemas catalíticos à base de compostos organometálicos (tais como $AlEt_3$) combinados com sais de metais de transição (tal como $TiCl_4$), utilizando baixas pressões de etileno e temperaturas moderadas, polietileno de alta densidade podia ser obtido. Em 1954, Giulio Natta mostrou que esses mesmos sistemas catalíticos polimerizavam α -olefinas com taticidade controlada. A contribuição grandiosa destes dois pesquisadores foi reconhecida em 1963 quando ambos receberam o prêmio Nobel de química.^{4,9,24} Desde 1956, os catalisadores Ziegler-Natta têm sido utilizados comercialmente na manufatura de diversos materiais poliméricos, tais como HDPE, LDPE, poliolefinas cristalinas sindiotáticas, poli(α -olefinas), poliestireno sindiotático, EPDM, e outros plásticos e elastômeros. Com o passar dos anos, os estudos destes sistemas catalíticos continuaram, visando obter maior produtividade do catalisador e maior controle nas propriedades dos polímeros, dando origem ao que se chamou de catalisadores Ziegler-Natta de 1^a, 2^a, 3^a e 4^a geração.^{4,17,24} Atualmente, a maioria dos processos industriais ainda emprega catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Estes catalisadores heterogêneos apresentam vários sítios ativos, produzindo copolímeros com composição heterogênea.

Em 1956, paralelo à descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, a Philips Petroleum Co (EUA) e a Hoechst (Alemanha) iniciaram a produção de polietileno de alta densidade (HDPE) utilizando o catalisador Phillips, a base de óxido de cromo suportado em sílica. As pressões de etileno utilizadas nestes processos são geralmente baixas.^{9,23} Atualmente toda produção de HDPE é realizada utilizando os catalisadores Ziegler-Natta e Phillips.

Em 1958, Hogan obteve polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) através da copolimerização de etileno com 1-hexeno utilizando catalisadores Ziegler-Natta.²²

Os catalisadores metalocênicos para polimerização de olefinas foram descobertos por Breslow e Natta^{4,25}, logo após o descobrimento dos catalisadores Ziegler-Natta. Porém, estes catalisadores metalocênicos (cujo cocatalisador utilizado era um organo-alumínio (AlR_3) simples, tal como o trietilalumínio) apresentavam

atividades catalíticas extremamente baixas, não sendo apropriados para uso comercial, mas apenas para pesquisas acadêmicas. Em 1976, Walter Kaminsky e Hansjorg Sinn desenvolveram uma nova classe de catalisadores metalocênicos que exibiam atividades catalíticas muito altas e que inicialmente ficaram conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta Homogêneos do tipo metalocênico.^{4,19,26} Descobriram que os sistemas metaloceno/organo-alumínio eram fortemente ativados por traços de umidade, assim, a hidrólise de trietilaluminínio dava origem ao metilaluminoxano (MAO), excelente cocatalisador para os catalisadores metalocênicos.

A descoberta dos sistemas catalíticos metaloceno/MAO revolucionou o mundo acadêmico e foi a descoberta mais relevante nesta área desde os trabalhos desenvolvidos por Ziegler e Natta na metade do século passado. Os catalisadores metalocênicos são solúveis na maioria dos solventes, apresentam apenas um tipo de sítio ativo e sua estrutura química pode ser facilmente modificada. Essas propriedades permitem prever as propriedades das poliolefinas resultantes pelo conhecimento da estrutura do catalisador usado durante a polimerização e controlar o peso molecular, distribuição do peso molecular, teor de comonômero e taticidade através da seleção cuidadosa das condições de reação. Além disso, suas atividades catalíticas são de 10 à 100 vezes maiores do que as obtidas com os sistemas Ziegler-Natta tradicionais.^{4,6,7,17,20,27}

Os catalisadores metalocênicos podem ser utilizados na polimerização de um grande número de monômeros, permitindo grande versatilidade na obtenção de copolímeros.^{6,7} Essa característica abre um enorme leque de possibilidades para o desenvolvimento de novos produtos, cobrindo uma faixa de propriedades, desde polímeros de baixo peso molecular até plásticos de engenharia, passando por elastômeros e plastômeros.

Em 1991, a Exxon abriu a primeira fábrica semi-comercial para produção de polietileno a partir de sistemas metalocênicos.¹⁷ A Dow (EUA) foi a segunda empresa a utilizar catalisadores metalocênicos na produção de polietileno. Para isto utiliza um catalisador composto de um metal de transição do grupo IV, tais como Ti, Hf ou Zr e um grupo ciclopentadienila unido por uma ponte a um heteroátomo tal como o nitrogênio. Este sistema catalítico é conhecido como tecnologia INSITE ou CGCT (Constrained Geometry Catalyst Technology) e produz copolímeros etileno-octeno facilmente processáveis.^{4,17,18,28,29} Estes produtos são comercializados com

os nomes de “Affinity” (POP-Polyolefin plastomers) e “Engage” (POE – Polyolefin elastomers). O Affinity apresenta propriedades plásticas e elásticas e o Engage possui alta elasticidade.^{18,29,30} A estrutura aberta dos catalisadores permite a inserção de cadeias de polímeros terminadas em vinilas, produzindo ramificações longas, o que aumenta a flexibilidade do polímero.^{7,17,18}

As empresas Dow e Exxon são atualmente importantes produtores comerciais de polietilenos através de catalisadores metallocênicos e a Hoechst tem desenvolvido esses catalisadores para a produção de polipropilenos. A Dow produz também outros polímeros com a tecnologia INSITE: ESIs (Ethylene-Styrene Interpolymers), EPEs (Enhanced Polyethylenes) e poliestireno sindiotático. Outras companhias tais como Mitsui Toatsu, Mobil Chemical, etc, também produzem poliolefinas com catalisadores metallocênicos.¹⁷

No entanto, por serem sistemas homogêneos, o uso dos catalisadores metallocênicos nos processos comerciais de produção de poliolefinas tem sido bastante limitado. Uma das limitações vem do fato de ser uma polimerização em solução que requer o uso de grandes quantidades de solvente e a morfologia do polímero produzido não é controlada.⁴ Também os altos custos decorrentes do grande volume de MAO requerido para ativar o catalisador, visto que o MAO é um reagente caro e também deixa um resíduo de Al nos produtos, necessitando ser separado. Além disso, os polímeros produzidos via metallocenos apresentam baixa processabilidade devido à estreita distribuição de pesos moleculares. A estreita distribuição melhora algumas propriedades dos polímeros, mas aumenta a viscosidade dos mesmos, aumentando o tempo e a energia de processamento, principalmente para injeção e sopro.^{4,17}

Como a maioria das plantas industriais em operação emprega processos de polimerização mais modernos, como fase gasosa ou em suspensão,⁴ utilizando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, a substituição destes catalisadores por metallocenos seria mais conveniente se as plantas industriais atuais pudessem ser utilizadas sem modificações.^{6,7,31}

Uma alternativa comercial para a utilização dos metallocenos sem alterar as plantas industriais atuais que utilizam os tradicionais catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos seria suportar os catalisadores metallocênicos. Com este procedimento, seria esperado também uma redução na quantidade de MAO utilizado. Muitos estudos têm sido desenvolvidos com este objetivo, no qual os catalisadores metallocênicos são suportados em compostos inorgânicos (com ou sem MAO) e em suportes orgânicos. O desafio destes estudos se baseia no desenvolvimento de catalisadores metallocênicos heterogêneos que mantenham

a mesma atividade catalítica, com o mesmo controle estereoquímico e habilidade para produzir polímeros homogêneos apresentados pelos catalisadores metallocenos. A escolha do suporte também pode favorecer a obtenção de partículas de polímero com tamanho e forma semelhantes aos obtidos nos grânulos do produto após a peletização.^{7,31-34}

Muitos avanços têm sido obtidos nesta área de polimerização por coordenação, com o objetivo de obter sistemas catalíticos mais econômicos para a produção de polímeros já conhecidos e sistemas catalíticos novos para a produção dos mais variados materiais que possam ter novas aplicações e, por consequência, novos mercados.

Entre os mais recentes sistemas catalíticos desenvolvidos para polimerização de olefinas, encontra-se uma nova variedade de catalisadores homogêneos. Os mesmos são conhecidos por catalisadores não-metalocênicos, visto que não apresentam o ligante ciclopentadienila. Entre eles, o mais conhecido é o catalisador de Brookhardt,^{35,36} o qual foi desenvolvido por este pesquisador da Universidade da Carolina do Norte (EUA) em colaboração com a Du Pont e que consiste de catalisadores de paládio e níquel com ligantes diiminas volumosos. A característica importante deste catalisador está na sua estrutura, devido ao ligante utilizado o 1,4-diazo-1,3-butadieno (R-DAD), que graças à sua grande versatilidade de coordenação, permite a obtenção de poliolefinas de elevado peso molecular e apresentam grande quantidade de ramificações de comprimentos variados distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia.

A grande vantagem deste catalisador é a possibilidade de obtenção de polietilenos com estruturas variadas, desde linear até altamente ramificada (diferentes tipo de ramificação, porém com predominância de ramificações metila) sem a utilização de comonômeros. A natureza das ramificações é função exclusiva da temperatura de processo, pressão de etileno e da estrutura do catalisador. Em geral, maiores temperaturas de polimerização levam a polímeros mais ramificados, enquanto maiores pressões de etileno levam a polímeros menos ramificados. Este tipo de catalisador tem sido utilizado na polimerização de etileno, α -olefinas e propileno.^{35,36}

Atualmente o catalisador de Brookhardt está sendo utilizado no processo desenvolvido pela Du Pont, o VersipolTM.

Academicamente, sistemas catalíticos semelhantes ao catalisador de Brookhardt têm sido desenvolvidos para obtenção de poliolefinas, tal como a utilização do sistema hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{níquel-diazadieno}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (ou $[\eta^3\text{-metalil-níquel-dad}] \text{PF}_6$) na polimerização de etileno. Comparado ao catalisador

de Brookhardt, o sistema acima origina polietilenos com pesos moleculares semelhantes, porém mais ramificados. Enquanto o sistema Brookhardt utiliza um precursor catalítico caro e MAO em largo excesso como cocatalisador, o sistema hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]n\text{íquel-diazadieno}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ utiliza como cocatalisador um composto alquilalumínio simples e barato. No entanto, a produtividade apresentada por este sistema é bem menor do que a obtida com o catalisador de Brookhardt.^{37,38}

Sistemas semelhantes ao hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]n\text{íquel-diazadieno}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ com modificação nos ligantes também têm sido desenvolvidos e estudados para produção de copolímeros etileno/propileno e etileno/estireno, porém ainda não foram obtidos resultados satisfatórios na copolimerização de etileno com estireno.³⁹

Atualmente, outros sistemas catalíticos não-metalocênicos em estudo para produção de poliolefinas incluem os catalisadores formados de complexos do Grupo IV com ligantes do tipo trispirazoliborato. Estes complexos têm sido utilizados academicamente com sucesso na polimerização de eteno, propeno, 1-hexeno e estireno, na presença de diferentes ativadores tais como MAO, ácidos de Lewis e compostos iônicos.⁴⁰

2.3 Catalisadores Metalocênicos

Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV à VIII da Tabela Periódica, geralmente zircônio, titânio ou háfnio, ligados, através de ligações do tipo π , a pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não. Para que estes complexos possam ser ativos como catalisadores é necessário a utilização de um cocatalisador, o metil-aluminoxano (MAO), que é produzido pela hidrólise de trimetilalumínio (AlMe_3).^{4,6,19,20,22,28}

O sistema metalocênico se torna cataliticamente ativo apenas quando a concentração de MAO permite a obtenção de razões Al/metalo superiores a 500 e, em geral, a atividade catalítica aumenta com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional até razões Al/Zr de aproximadamente 2500. Os catalisadores metalocênicos são muito pouco ativos para polimerização de olefinas quando se utiliza como catalisador um organo-alumínio simples tal como o trietilalumínio (TEA). Outros aluminoxanos tais como isobutil-aluminoxano (IBAO) e etil-aluminoxano (EAO) também têm sido utilizados como cocatalisadores para os metalocenos, porém são menos eficientes do que o MAO.^{6,7,20}

A composição e estrutura do MAO até hoje não foi bem esclarecida, porém há indícios de que o mesmo constitua-se de uma mistura de oligômeros de estrutura linear ou cíclica, com composição aproximada $(-Al(Me)O-)_n$, onde “n” (grau de oligomerização) pode variar de 6 à 20.^{6,20}

Várias funções são atribuídas ao MAO durante as polimerizações: alquilar o metaloceno para produzir espécies catiônicas e estabilizá-las, agente capturador de impurezas e reativar espécies de catalisador inativas.^{7,28,41}

Muitos estudos revelaram uma correlação direta entre a estrutura do catalisador e a atividade catalítica e estereoespecificidade obtidas. Poliolefinas com diferentes microestruturas e propriedades podem ser obtidas apenas pela variação dos ligantes do metaloceno.^{6,11,20,21}

Por apresentarem um único tipo de sítio ativo, os catalisadores metalocênicos produzem polímeros estereoquimicamente regulares e copolímeros com distribuição de composição estreita entre as cadeias poliméricas. Além disso, permitem o uso de um grande número de comonômeros tais como α -olefinas de cadeia longa e cicloolefinas, sendo possível combinar monômeros e comonômeros anteriormente considerados incompatíveis. A larga faixa de estereo e regio seletividade, pesos moleculares, polidispersão dos copolímeros e ciclopolímeros obtidos com estes catalisadores ultrapassa as possibilidades obtidas com os catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta e possibilita a produção de materiais poliolefínicos sob medida.^{4,6,7,20}

Comparados aos catalisadores Ziegler-Natta convencionais, os polímeros produzidos pelos sistemas metalocênicos apresentam distribuição de peso molecular estreita ($M_w/M_n \sim 2$), enquanto que os primeiros apresentam polímeros com polidispersão larga ($M_w/M_n \sim 5$ à 10).⁴²

2.3.1 Mecanismo

O mecanismo envolvido nas polimerizações via sistemas metalocênicos tem sido alvo de inúmeros estudos.^{6,20,43-46} A seguir, será apresentado uma descrição sucinta do mecanismo envolvido na polimerização utilizando catalisadores metalocênicos.

A primeira etapa do mecanismo de polimerização consiste na formação do centro ativo.^{20,41,44-47} Nesta etapa, o principal papel do MAO é o de alquilar o composto metalocênico formando o centro ativo catiônico. A maneira como o MAO ativa o complexo metalocênico para formar o sistema catalítico deu origem a vários estudos, mas já existe uma certa concordância entre os pesquisadores. Assim, o

composto metallocênico é alquilado pelo MAO que, em excesso, abstrai um íon CH_3^- formando espécies iônicas, conforme esquematizado na Figura 2.2.

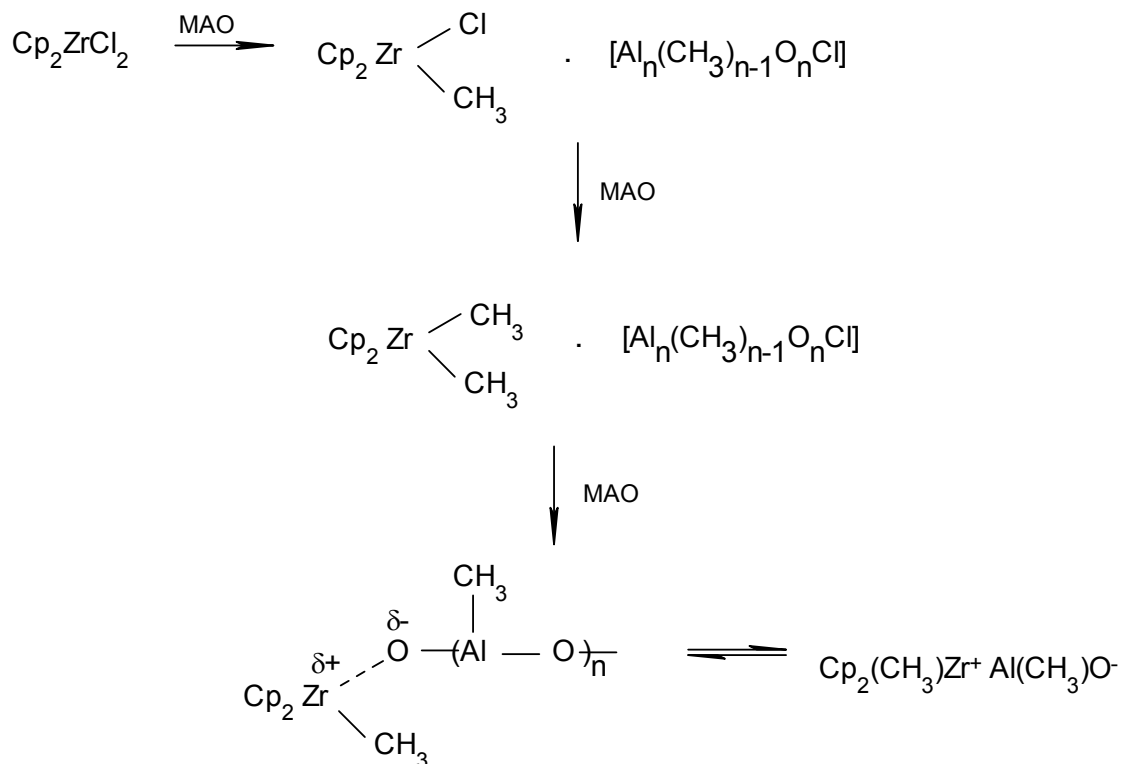


Figura 2.2 - Formação do centro ativo.⁴⁵

O início da reação de polimerização ocorre com a coordenação da olefina no orbital vazio do átomo do metal de transição. O contra-íon MAO^- deve estar o mais afastado possível da espécie catiônica para facilitar a coordenação do monômero e aumentar a velocidade de polimerização. A inserção do monômero ocorre entre a ligação metal de transição-carbono da espécie deficiente de elétrons $[\text{Cp}_2\text{Zr}-(\text{CH}_3)]^+$, que é o intermediário da catálise homogênea de polimerização. A nova inserção de monômero ocorrerá, então, no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago (ver exemplo na Figura 2.3).

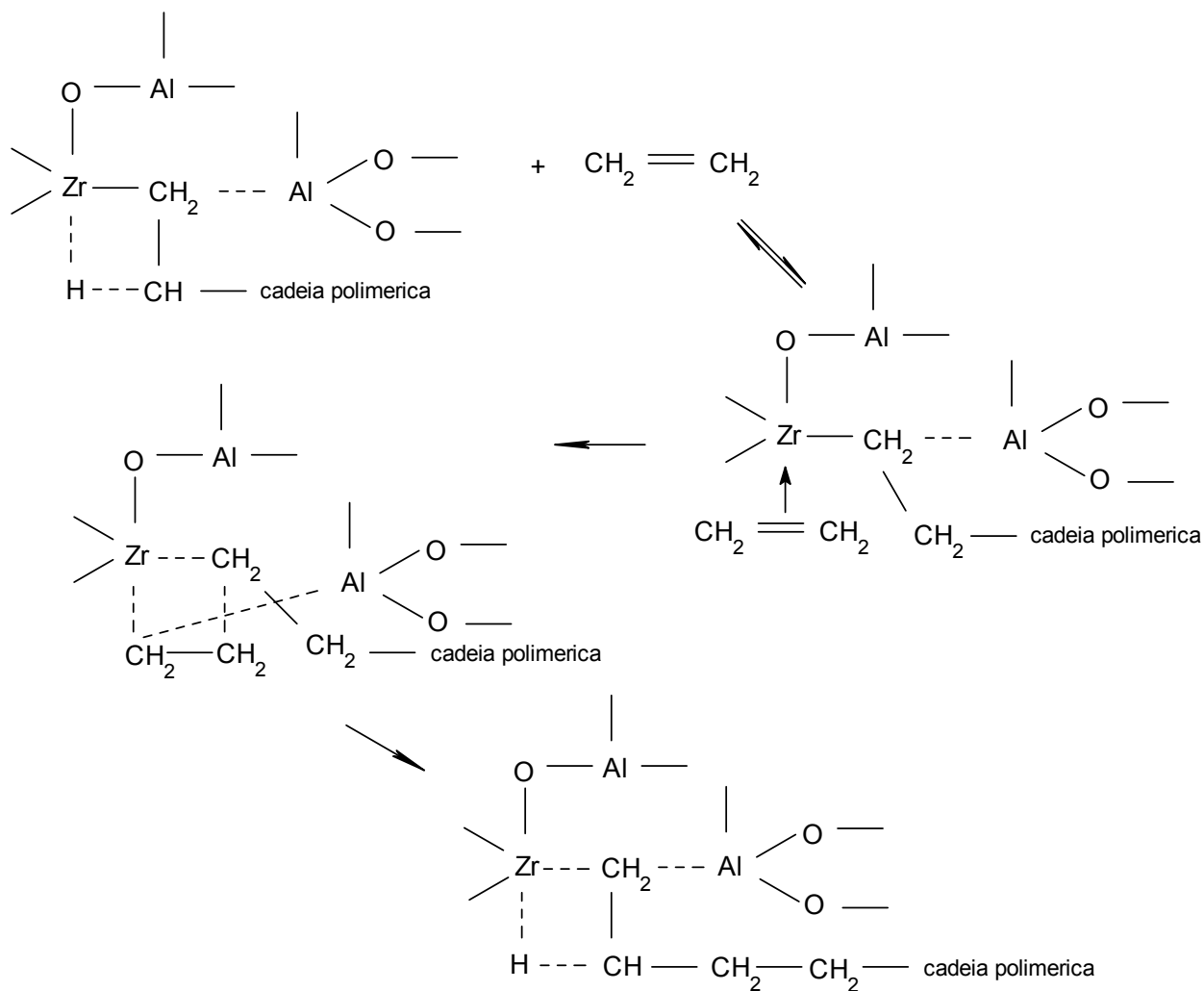


Figura 2.3 - Mecanismo de polimerização proposto para o etileno por Kaminsky.⁴⁴

O modelo de Kaminsky (proposto por Kaminsky e Steiger)^{44,45} é um mecanismo bimetálico, já que a espécie ativa é formada através da coordenação do MAO com o composto metallocênico.²⁰ Outro modelo proposto para o mecanismo de polimerização via metallocenos é o modelo de Corradini (proposto por Corradini e Guerra)⁴⁸, onde assumem que o mecanismo é monometálico (o centro ativo é a ligação metal-carbono) e consiste de duas etapas: a coordenação da olefina ao centro ativo seguida pela inserção da mesma na ligação metal-carbono através de uma abertura cis, conforme esquematizado na Figura 2.4.²⁰

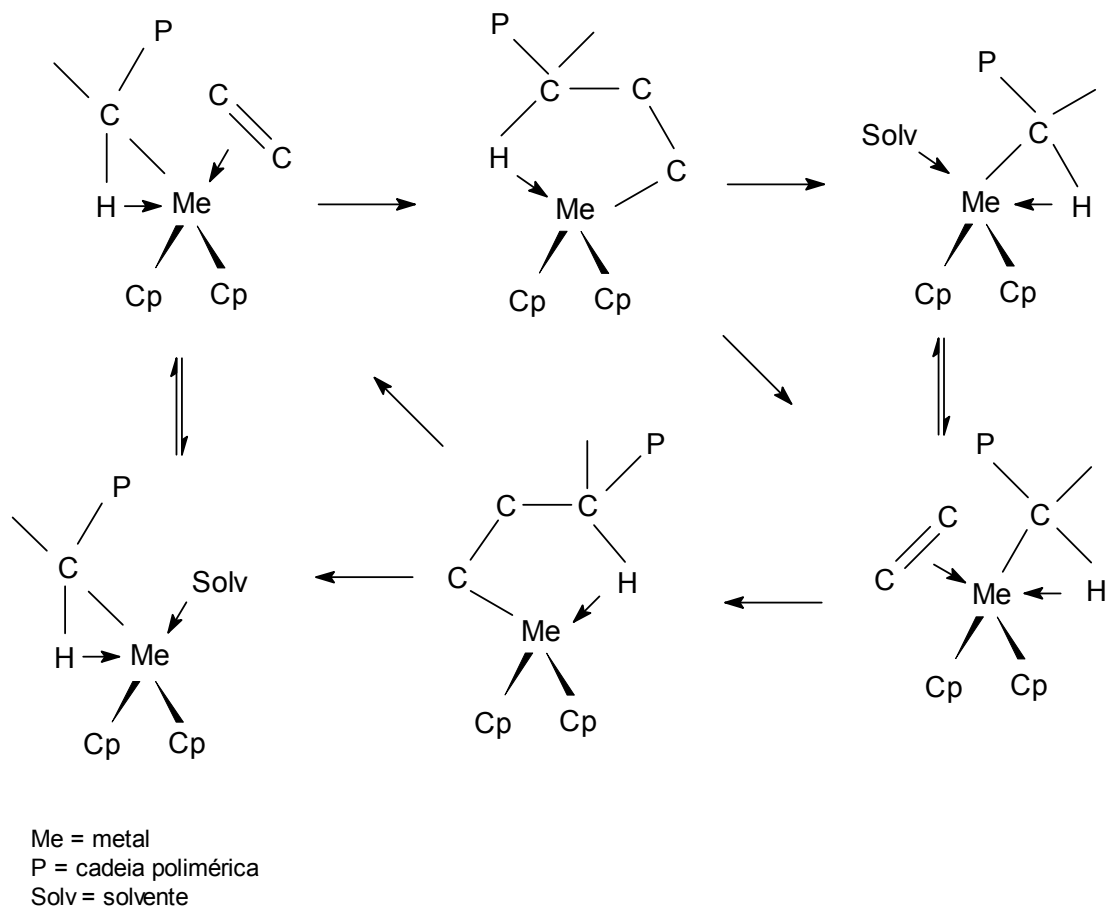
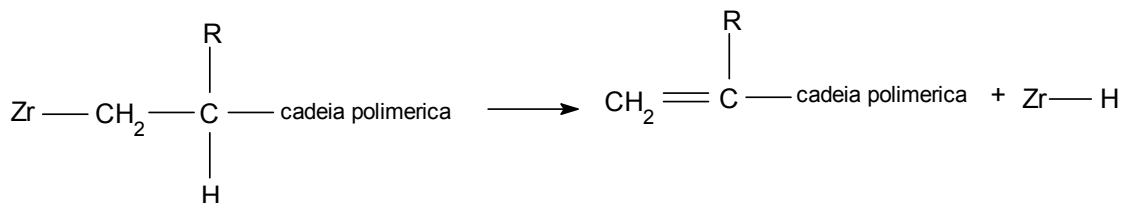


Figura 2.4 - Mecanismo de polimerização proposto por Corradini.⁴⁸

O crescimento da cadeia polimérica é interrompido através de reações de transferência de cadeia. Vários tipos de reações de transferência de cadeia podem ocorrer nestes sistemas.²⁰

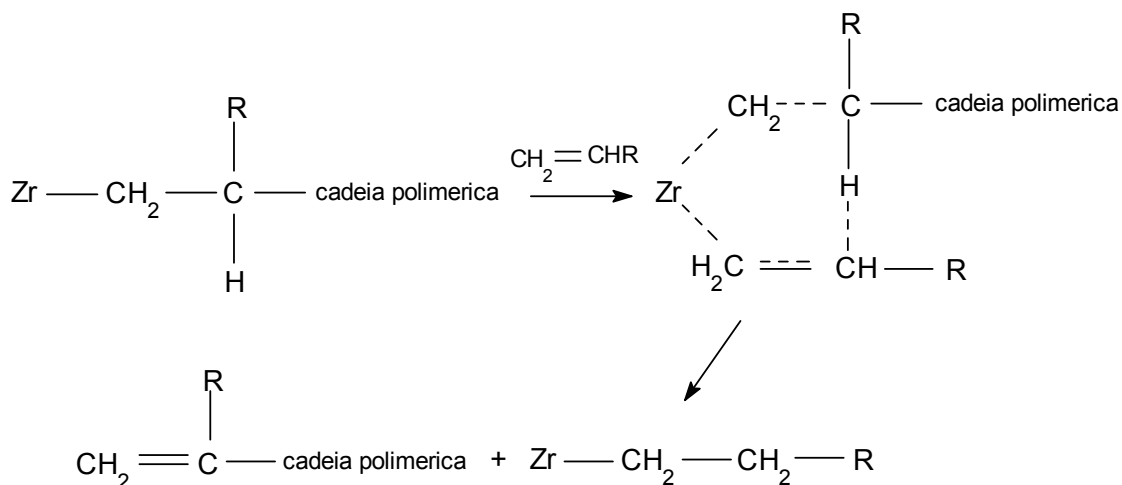
(a) Transferência de cadeia por eliminação β

A terminação da cadeia ocorre por transferência de hidrogênio do carbono β para o metal de transição e a cadeia polimérica fica com uma insaturação terminal. O sítio catalítico pode reiniciar uma nova cadeia de polímero pela inserção de monômero entre a ligação metal-hidrogênio.



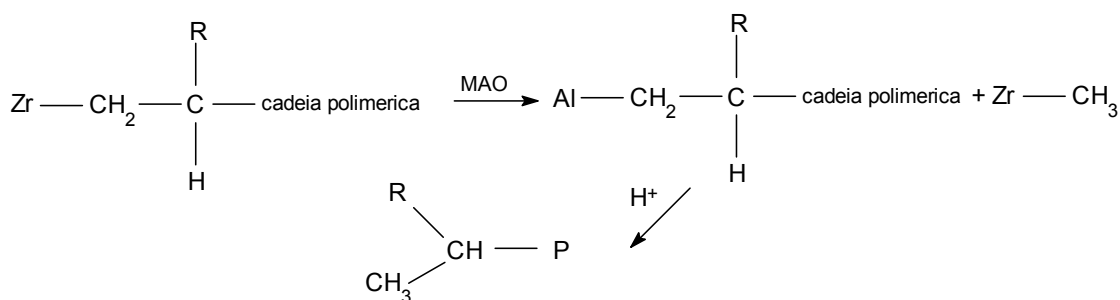
(b) Transferência de cadeia para o monômero

A eliminação β e a inserção da olefina no centro ativo ocorrem simultaneamente sem formar a ligação metal-hidrogênio



(c) Transferência de cadeia para o MAO

A cadeia polimérica em crescimento ligada a um centro ativo recebe um grupo metila do MAO, formando um ligação do tipo metal-metila no centro ativo e a cadeia polimérica terminada contendo Al.



2.3.2 Homo e Copolímeros de Cicloolefinas

O uso de sistemas catalíticos metalocênicos na polimerização de olefinas cíclicas é bastante interessante, visto que os mesmos são capazes de induzir a polimerização das cicloolefinas através da ligação dupla, sem ocasionar abertura do anel, diferentemente do que ocorre quando são utilizados catalisadores Ziegler-Natta (ver Figura 2.5).^{6,49-53}

Olefinas cíclicas tais como ciclobuteno, ciclopenteno e norborneno podem ser polimerizadas através de sistemas catalíticos quirais metalocênicos e MAO (por

exemplo: $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$) originando polímeros isotáticos.^{50,51} Kaminsky et al. obtiveram atividades catalíticas elevadas na polimerização de ciclobuteno, ciclopenteno, norborneno e dimetanoctahidronaftaleno com o uso de catalisadores quirais ansa-metalocenos.^{6,51} No entanto, atividades muito baixas foram obtidas na polimerização de ciclohexeno com estes catalisadores. A utilização de diferentes catalisadores metalocênicos para a polimerização do ciclopenteno e outros alquenos cíclicos revelou que apenas os catalisadores quirais são ativos.⁵¹

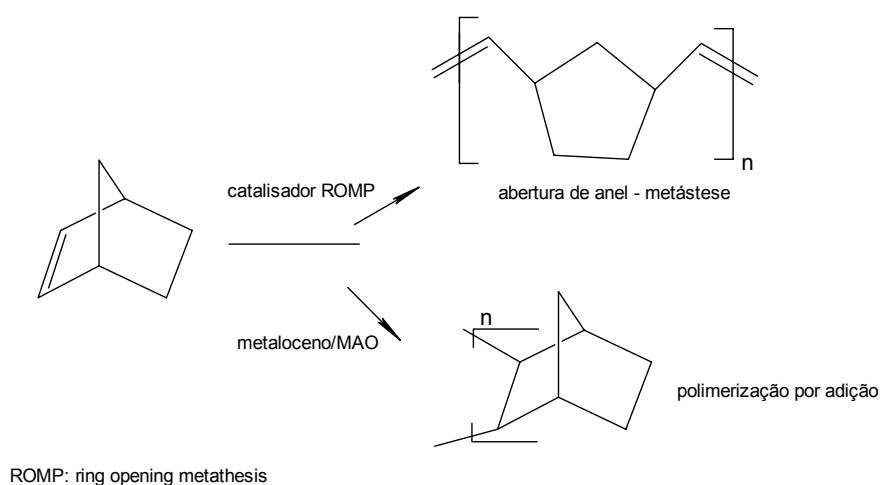


Figura 2.5 - Rotas de polimerização para obtenção de polinorborneno.⁵²

É importante considerar a maneira pela qual o comonômero cíclico é inserido na cadeia polimérica. Kaminsky et al. concluíram que o ciclopenteno homopolimerizava através de inserção 1,2 produzindo poli(1,2-ciclopenteno).⁵¹ Posteriormente, Collins e colaboradores^{53,54} sugeriram que a incorporação do ciclopenteno ocorria predominantemente por inserção *cis*-1,3, originando *cis*-poli(1,3-ciclopenteno) isotático ou sindiotático. O mecanismo proposto por estes pesquisadores para a homopolimerização do ciclopenteno, usando $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ é apresentado na Figura 2.6. A inserção do monômero na ligação Zr-H do catalisador produz o intermediário (A). A segunda inserção *cis* origina o intermediário (B). Aparentemente este intermediário derivado da inserção 1,2 do ciclopenteno é muito volumoso e uma inserção adicional é estericamente desfavorável em comparação à

eliminação β (C). Rotação da olefina em torno do centro metálico, seguida por outra inserção *cis* produz o intermediário isomérico bis-ciclopentila (D). Este intermediário está favoravelmente orientado para inserções monoméricas subseqüentes.

Aparentemente, o intermediário derivado da inserção 1,2 do ciclopenteno é estericamente impedido para permitir a inserção de outra unidade de ciclopenteno e tem que isomerizar antes da inserção de outra olefina.

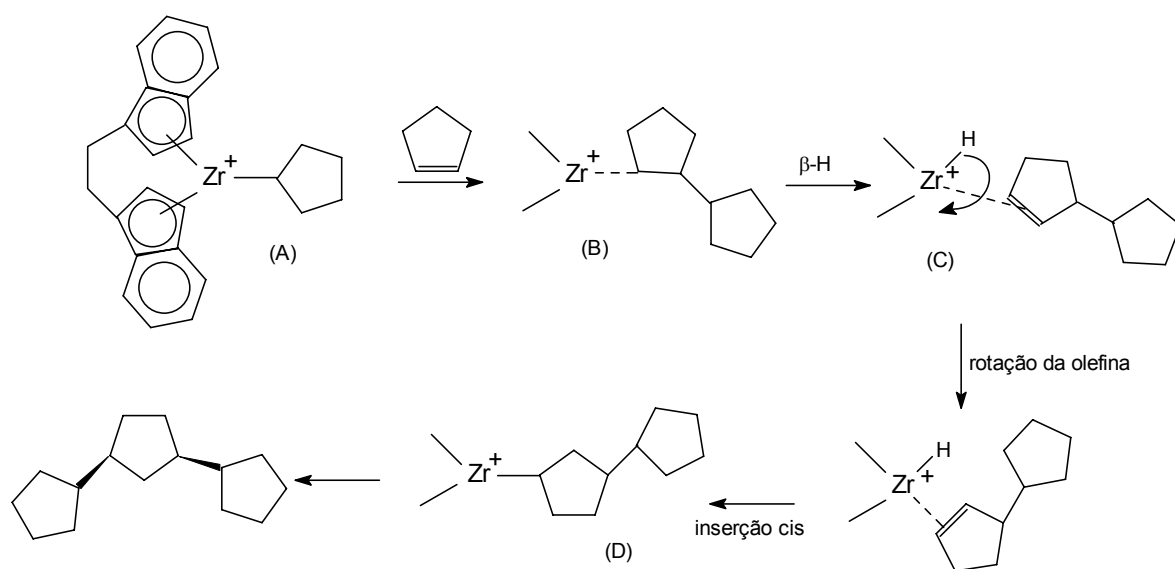


Figura 2.6 - Mecanismo de polimerização do ciclopenteno, segundo Collins et al.⁵⁴

Os homopolímeros obtidos a partir de cicloolefinas são altamente cristalinos, apresentando temperaturas de fusão extremamente elevadas devido as suas estruturas rígidas e taticidade, tais como 395°C para policiclopenteno, 485°C para policiclobuteno e acima de 600°C para polinorborneno (a qual é mais elevada do que a sua temperatura de decomposição).^{6,7,45,51} As elevadas temperaturas de fusão obtidas

impedem o processamento destes polímeros. Além disso, os mesmos são insolúveis na maioria dos solventes, o que dificulta sua devida caracterização.^{6,7,49,51}

A fim de reduzir as temperaturas de fusão, estas cicloolefinas têm sido copolimerizadas com eteno ou propeno. A copolimerização de eteno com cicloolefinas resulta em copolímeros de cicloolefinas (COC) com propriedades bem interessantes: apresentam elevada temperatura de transição vítrea (T_g), elevada resistência mecânica e são estáveis frente a maioria dos solventes comuns. Como eles não contêm ligações duplas, nem grupos aromáticos, a sua interação com a luz é modesta. Tornam-se assim apropriados para aplicações óptico-eletrônicas, em transferência e armazenamento de dados (fibras ópticas poliméricas, CDs) e outras aplicações.^{7,45} Diferentemente de seus homopolímeros, estes copolímeros são amorfos se teores elevados de cicloolefina são incorporados. Copolímeros etileno/ciclopenteno são amorfos quando 4 % em mol do comonômero cíclico é incorporado no copolímero.⁴⁵

Estudos envolvendo a copolimerização de monômeros cíclicos com eteno ou propeno mostraram que a maioria das cicloolefinas estudadas incorporam bem em copolímeros.^{6,51} Em copolimerizações utilizando o sistema catalítico $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, o eteno é bem mais reativo que o ciclopenteno, com um fator de seletividade de comonômero (ou razão de reatividade) $r_1 = 80 - 300$. No entanto, o mesmo não acontece com o norborneno onde $r_1 = 1,5 - 3,2$, tal que uma larga faixa de copolímeros eteno/norborneno pode ser obtida com este sistema.^{6,55} O parâmetro de copolimerização r_1 das olefinas eteno/ciclopenteno aumenta com o aumento da temperatura, por exemplo: de 80 (à -10°C) para 300 (à 200°C).⁴

Análise das seqüências monoméricas em copolímeros etileno/ciclopenteno (obtidos com sistemas metalocênicos) através de ^{13}C -NMR não tem indicado nenhuma evidência de estrutura de anel aberto ou polimerização através da abertura do anel. A análise de espectros obtidos de copolímeros com 28 % em mol de ciclopenteno e 72 % em mol de unidades de etileno, revelou que teores mínimos de blocos pequenos de ciclopenteno podiam ser observados. Esta observação é uma boa indicação de que os monômeros são distribuídos aleatoriamente. Copolímeros de etileno e ciclopenteno apresentam distribuição de peso molecular mais larga do que homopolímeros de etileno.⁵¹

O norborneno é a cicloolefina que tem sido mais estudada e utilizada em copolimerizações utilizando os sistemas catalíticos metalocênicos.^{50,52,55-64}

Copolímeros de etileno com unidades monoméricas rígidas deste tipo são de interesse considerável como materiais ópticos. Copolimerizações de etileno com norborneno usando dois diferentes catalisadores: $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2ZrCl_2 e diferentes condições experimentais mostraram que a atividade catalítica obtida com o catalisador $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ é bem mais elevada do que com o Cp_2ZrCl_2 .²⁸ Também o teor de cicloolefina incorporado é maior com o catalisador $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, similarmente ao que tem sido observado na polimerização de α -olefinas.^{21,28}

A estereoseletividade e estatística de inserção das unidades de norborneno podem ser controladas pela seleção de catalisadores a serem utilizados.^{50,55,56,59,62} Arndt et al. mostraram que a formação de cadeias com conformação meso ou racêmicas em oligo(norbornenos) dependem da escolha do sistema catalítico.⁶² Tanto COCs de natureza aleatória como contendo seqüências alternadas, ou em pequenos blocos podem ser obtidos.^{57,59,62} Ruchatz e Fink concluíram que a simetria do metaloceno e o tipo de ligante são fatores importantes na microestrutura do copolímero obtido.⁵⁸ As condições de polimerização também influenciam na microestrutura dos copolímeros obtidos. Estudos envolvendo a copolimerização de etileno/norborneno com o uso dos sistemas metalocênicos $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ e $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ mostraram que mais seqüências em bloco foram observadas quando foram utilizadas altas concentrações de norborneno, razões Al/Zr médias ou altas e baixas temperaturas de polimerização. No entanto, foram observadas mais seqüências alternadas quando foram usadas altas concentrações de norborneno e elevadas temperaturas de polimerização.⁵⁵

COCs aleatórios são geralmente considerados não cristalinos, o que pode ser evidenciado pela ausência de endotermas de fusão quando os mesmos são aquecidos no DSC e ausência de espalhamento de luz, o que seria esperado em polímeros cristalinos. COCs com seqüências alternadas e 14-37 % em mol de norborneno são completamente amorfos. Dependendo da composição do copolímero, a Tg pode variar de 0 até 250 °C. Copolímeros etileno/norborneno com teores similares de norborneno podem apresentar Tgs muito diferentes, devido a diferenças na microestrutura dos polímeros.⁶⁴ A Tg depende mais da microestrutura do copolímero do que do teor de norborneno incorporado. Polímeros com elevados teores de norborneno não apresentam necessariamente elevadas Tgs.

Em aplicações tecnológicas, os COCs podem competir com policarbonato e poli(metacrilato de metila) em aplicações que requerem transparência, alta-performance plástica, elevada resistência ao calor e elevadas Tgs.^{56,57,65} Além disso, copolímeros de etileno e norborneno apresentam elevada resistência a substâncias químicas, elevadas temperaturas de decomposição e módulos elásticos desejáveis.

Estas propriedades os tornam materiais apropriados para fibras ópticas poliméricas (POF).^{50,64}

Aumento dos teores de etileno em COCs resulta em maior taxa de escoamento e os mesmos podem ser processados como a maioria dos termoplásticos por extrusão e injeção. Nos COCs, os microblocos de NB podem ser controlados através do uso de diferentes catalisadores metalocênicos. Porém, os aspectos relacionados à conformação, mobilidade de cadeia, ordenamento e cristalização na fase sólida ainda permanecem não muito claros.^{65,66}

Atualmente, as empresas Hoechst (TOPAS) e Mitsui Sekka (APEL) produzem copolímeros etileno/norborneno sintetizados com catalisadores metalocênicos em escala semi-comercial.⁶⁴

2.3.3 Co- e Terpolímeros de Ciclodienos

O interesse por novos materiais com propriedades específicas e maior campo de aplicação tem sido objeto de muitos estudos nas últimas décadas, seja através da copolimerização de diferentes monômeros, da formação de blendas ou da modificação química de polímeros convencionais.

A introdução de grupos funcionais em poliolefinas é um exemplo de modificação que permite a obtenção de novos polímeros com melhores propriedades químicas e físicas, tais como adesão, permeabilidade e compatibilidade com outros polímeros.⁶⁷ Em geral, esta modificação pode ser obtida através de três rotas principais:

a) Introdução de grupos funcionais (tais como anidrido maleico, ácidos, ésteres, etc.) usando peróxidos. No entanto, estas reações geralmente vêm acompanhadas por algumas reações secundárias não desejáveis, tais como reticulação, cisão de cadeia, oxidação,⁶⁸ as quais não permitem um bom controle da estrutura polimérica;

b) Polimerização direta de olefinas com grupos funcionais. Estas reações são muito difíceis devido à formação de complexos estáveis entre o catalisador e o monômero, os quais dificultam muito a copolimerização.⁶⁷ Em geral, o teor de comonômero incorporado é muito baixo;⁶⁹

c) Copolimerização de α -olefinas com dienos e a posterior conversão da ligação dupla em um grupo polar (epóxido, álcool, etc.), que é uma rota interessante visto que permite a obtenção de polímeros com estruturas controladas.^{6,69-72} A copolimerização de dienos e etileno com o uso de catalisadores metalocênicos em geral se processa de maneira bastante eficiente. Em geral, sistemas catalíticos homogêneos são bem mais efetivos na incorporação de dienos nos copolímeros de etileno do que sistemas heterogêneos.⁷¹

O uso de dienos na copolimerização com α -olefinas e em terpolimerizações apresenta grande importância industrial, visto que os dienos podem gerar diferentes tipos de estruturas na cadeia poliolefínica: insaturações terminais, estruturas cíclicas (como no caso do hexadieno),^{73,74} ramificações de cadeia longa. Por outro lado, estas reações de modificação das poliolefinas podem vir acompanhadas de outras reações indesejáveis, tais como a reticulação.⁷³ Entre os terpolímeros mais utilizados destacam-se as borrachas sintéticas etileno-propileno-dieno (EPDM).⁷⁵

A maioria das borrachas EPDM são obtidas através de compostos de vanádio. Kaminsky e colaboradores⁷⁶ foram os primeiros a obterem EPDM através de catalisadores metalocênicos. Posteriormente, a Exxon patenteou alguns terpolímeros de etileno/1-hexeno e dienos (4-vinil-1-ciclohexeno,⁷⁷ 1,4-hexadieno⁷⁷ and 1,5-hexadieno⁷⁸) obtidos através do catalisador metalocênico dicloreto de bis(butilciclopentadienil)zircônio. Outros metalocenos tais como $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$,^{79,80} $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$,⁸⁰ $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ⁸¹ e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ⁸¹ também têm sido usados. O aspecto mais interessante destes sistemas catalíticos zirconoceno/MAO é a obtenção de terpolímeros com atividades catalíticas bem maiores do que as obtidas em terpolímeros preparados com compostos de vanádio. Além disso, as borrachas EPDM obtidas a partir de catalisadores metalocênicos apresentam teores residuais mínimos de catalisador e as frações de etileno, propeno e dieno podem ser conseguidas com maior precisão em relação aos valores objetivados, permitindo a obtenção de taxas de endurecimento e propriedades físicas sob medida e consistentes de lote para lote.⁸² Os novos EPDMs comerciais (Nordel IP, produzido pela Du Pont Dow Elastomers), produzidos com o auxílio da tecnologia Insite da Dow,^{4,17,29} apresentam teores de dieno que podem variar de 0,5 à 9,8 %. As faixas de propriedades obtidas nestes EPDMs são tão amplas que eles atendem aos requisitos de uma larga variedade de aplicações típicas da borracha EPDM, tais como: fios, calhas para telhados, espuma de borracha, componentes moldados, etc.⁸²

Entre os dienos utilizados na fabricação de EPDM estão o dicitlopentadieno (DCP)⁸³, 5-vinil-2-norborneno (VNB)^{69,83} e 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH).^{83,84} DCP tem sido utilizado em terpolimerizações usando catalisadores Ziegler-Natta à base de vanádio e

a adição do mesmo à cadeia polimérica se dá através do anel norborneno.⁷⁵ No caso da copolimerização de VNB com etileno usando catalisadores homogêneos, a incorporação do monômero bicíclico ocorre seletivamente através da ligação dupla endocíclica. Tem sido observado que na homo ou copolimerização de olefinas bicíclicas com o uso de sistemas metalocênicos, a incorporação das mesmas à cadeia polimérica ocorre exclusivamente através da ligação dupla endocíclica mais tensionada.⁶⁹ No caso do dieno VCH, a incorporação ocorre através da ligação vinílica. A utilização dos comonômeros VCH e DCP nas reações de terpolimerização e copolimerização traz como vantagem o baixo custo destes comonômeros em relação aos demais dienos.^{72,83}

4-vinil-1-ciclohexeno tem sido homopolimerizado com diferentes catalisadores metalocênicos, tais como CpTiCl_3 , CpZrCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e iPrCpFluZrCl_2 . Dependendo do sistema catalítico utilizado, é possível obter adição 1,2 ou 1,4.^{84b} 4-vinil-1-ciclohexeno também tem sido utilizado em terpolimerizações realizadas com metalocenos.^{84a}

Estudos referentes à copolimerização de 4-vinil-1-ciclohexeno com eteno utilizando o sistema catalítico metalocênico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ revelaram que o teor de VCH incorporado nos copolímeros depende basicamente da temperatura de polimerização. Os teores de VCH incorporado nos copolímeros variaram de 4 à 33 % em mol, para temperaturas de copolimerização entre 60 °C e 0 °C, respectivamente. Embora os polímeros obtidos apresentem propriedades diferentes, de acordo com o teor de VCH incorporado, pouca variação no peso molecular foi observada. Os copolímeros etileno/VCH foram funcionalizados dando origem a polímeros com grupos hidroxila no anel de ciclohexano.⁷²

Copolimerização de etileno com dicitlopentadieno utilizando diferentes catalisadores metalocênicos (Cp_2ZrCl_2 , $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFluZrCl}_2)$) e MAO mostraram que o comonômero DCP é adicionado à cadeia polimérica através do anel norborneno, sem quebra do mesmo. Entre os diferentes catalisadores metalocênicos estudados, o catalisador $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ foi aquele que apresentou melhores resultados quanto à atividade catalítica e incorporação de dieno.⁷⁰ Foi observado que quanto maior o teor de DCP incorporado no copolímero, menor a temperatura de fusão. Copolímeros com elevados teores de DCP não apresentavam temperaturas de fusão, eram amorfos e suas temperaturas de transição vítrea eram observadas entre 4,5 °C e 43, 6 °C, dependendo do teor de DCP. Os copolímeros etileno/DCP obtidos nestes estudos foram funcionalizados (epoxidados), dando origem a materiais bem estáveis.⁷⁰

Assim, o uso de catalisadores metalocênicos na polimerização de olefinas com dienos tem se mostrado bastante eficiente na produção de polímeros precursores para a

síntese de compatibilizantes e adesivos. Estudos referentes à utilização destes copolímeros funcionalizados como suporte para catalisadores também estão sendo realizados.⁷²

2.4 Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos dos Processos de Cristalização de Polímeros

A fusão de uma substância completamente cristalina é um processo em equilíbrio caracterizado por uma acentuada mudança no volume e uma temperatura de fusão bem definida. Sob o ponto de vista termodinâmico, a transformação do estado líquido para o cristalino pode ser descrita como uma transição de primeira ordem. A cristalização de uma substância de baixo peso molecular, por exemplo um hidrocarboneto linear, no qual as cadeias estão completamente estendidas e as moléculas apresentam exatamente o mesmo comprimento, ocorre rapidamente quando a temperatura é reduzida apenas infinitesimalmente abaixo da temperatura de fusão em equilíbrio.^{i,ii} No entanto, para cristalizar um polímero análogo, a temperatura deve ser reduzida bem abaixo da temperatura de fusão, e, em geral, o processo de cristalização nunca é completo. Cristais moleculares não se desenvolvem em polímeros mesmo para as amostras melhores fracionadas, porque existe uma distribuição de comprimentos de cadeia e as terminações das mesmas não estão emparelhadas umas com as outras.ⁱ

A teoria de fusão em equilíbrio para polímeros desenvolvida por Floryⁱⁱⁱ estabelece que em uma determinada temperatura, T , apenas a fração de seqüências de unidades cristalizáveis com comprimento maior que um comprimento crítico, ζ (equilibrium crystallite length), pode participar do processo de cristalização. A magnitude de ζ e suas variações entre diferentes cristalitos depende, em geral, da regularidade estrutural das cadeias macromoleculares e também das condições de cristalização. À medida que a temperatura de cristalização diminui, o comprimento crítico também decresce. Quanto mais longo o cristalito, mais estável ele será, assim, aqueles cristais que fundem nas temperaturas mais elevadas devem conter apenas as seqüências mais longas disponíveis.^{iii,iv,v}

Todos os polímeros cristalinos retêm algum material amorfo intercalado com os cristalitos. Em geral, os cristalitos são bem menores em comprimento do que as moléculas do polímero. Uma única molécula pode, assim, passar através de vários cristalitos separados por regiões amorfas. A formação de um retículo molecular no qual as terminações das moléculas ocorram em planos regularmente situados não

pode ser esperada para polímeros devido à não-uniformidade do comprimento das cadeias e do seu elevado peso molecular. As dimensões laterais de um cristalito devem ser independentes do tamanho molecular e da regularidade da cadeia polimérica; é esperado que as mesmas dependam principalmente de fatores cinéticos que governam o crescimento do cristal e que, sob condições ideais de cristalização, devem ser relativamente muito largos. As dimensões longitudinais, entretanto, dependem da regularidade com a qual a unidade cristalizável é repetida sucessivamente ao longo da cadeia. As variáveis específicas geralmente escolhidas para caracterizar o estado semicristalino de um polímero são o grau de cristalinidade e a espessura da lamela.^{iii,iv}

Os mecanismos envolvidos no processo de cristalização são muito importantes, visto que são fatores cruciais na determinação das propriedades micro e macroscópicas dos sistemas cristalinos e são geralmente deduzidos dos estudos da cinética de transformação do estado líquido para o estado cristalino. Dois fatores principais influenciam a taxa de cristalização a uma determinada temperatura: a taxa de nucleação e a taxa de crescimento destes núcleos até dimensões macroscópicas.^{i,vi,vii}

Quando a temperatura de cristalização está bem próxima da temperatura de fusão, a nucleação é esporádica e apenas algumas estruturas cristalinas largas vão se desenvolver. A baixas temperaturas, a nucleação ocorre rapidamente e um grande número de pequenas estruturas cristalinas se formam. O crescimento dos cristais pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões e a taxa de crescimento radial é linear a qualquer temperatura. O processo é geralmente incompleto porque a cristalização ocorre quando o polímero está na forma de um líquido viscoso. Neste estado, as cadeias estão altamente entrelaçadas e é necessário um intervalo de tempo suficiente para permitir que as cadeias difundam até atingirem a ordem tridimensional necessária para formação do cristal. Assim, o resfriamento rápido a partir do estado fundido geralmente impede o desenvolvimento de cristalinidade significativa. Como resultado, a fusão ocorre dentro de uma faixa de temperatura. A largura desta faixa de temperatura é indicativa do tamanho e perfeição dos cristalitos. Em temperaturas de cristalização baixas, os cristais formados são menores e menos perfeitos.^{ii,vi,vii}

Ao longo dos anos, várias teorias têm sido desenvolvidas para explicar a cinética de cristalização de polímeros. A primeira destas teorias foi baseada na

teoria de cristalização de Avrami,^{viii} a qual adapta as equações utilizadas na cristalização de metais e outras substâncias de baixo peso molecular para serem aplicadas no estudo de polímeros.^{ix} Outra teoria foi desenvolvida por Keith e Padden e forneceu uma explicação qualitativa para as taxas de crescimento esferulítico.^x A teoria desenvolvida por Hoffman e colaboradores, a teoria de nucleação da dobra de cadeia (chain folding), fornece uma explicação da maneira pela qual as estruturas do tipo lamela se formam a partir do estado fundido.^{vi,xi} Juntas, estas teorias fornecem maior esclarecimento com relação não apenas à cristalização, mas também com relação aos diversos mecanismos moleculares que ocorrem concomitantemente.

Assim, quando um sistema polimérico cristaliza a partir do seu estado fundido, forma-se um estado policristalino de morfologia bastante complexa.^{i,xii} As propriedades microscópicas e macroscópicas deste estado semicristalino dependem da estrutura e características morfológicas do mesmo. Um grupo de variáveis estruturais, entre elas: grau de cristalinidade, estrutura da região não-cristalina residual, distribuição da espessura do cristalito, estrutura e teor da região interfacial, estrutura cristalina, estrutura supermolecular, temperatura de fusão podem ser manuseadas para controlar determinadas propriedades específicas dos polímeros, tais como: resistência ao impacto, resistência térmica e mecânica, propriedades ópticas, etc.^{i,vii}

2.4.1 Temperatura de Fusão de Copolímeros

A teoria do equilíbrio de fases em copolímeros desenvolvida por Flory^{iii,iv} estipula que em um copolímero formado por unidades A cristalizáveis e unidades B não-cristalizáveis, onde a fase cristalina permanece pura (isto é, as unidades não cristalizáveis não entram no retículo cristalino), a temperatura de fusão em equilíbrio do copolímero pode ser obtida pela seguinte equação:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -R/\Delta H_u \cdot \ln p$$

onde p é a probabilidade de seqüência de propagação, isto é, a probabilidade de que em um copolímero uma unidade cristalizável (A) seja sucedida por outra; T_m^0 é a temperatura de fusão do homopolímero puro no equilíbrio, ΔH_u a entalpia de fusão por unidade repetitiva de A e T_m é a temperatura de fusão do copolímero. Através da equação acima é possível observar que a temperatura de fusão do copolímero não depende diretamente da sua composição, mas da seqüência de distribuição do monômero.^v

Três diferentes tipos de seqüência de distribuição podem ser diferenciados em termos de X_A (fração molar das unidades cristalizáveis). Para um copolímero em bloco, onde $p \gg X_A$, na maioria dos casos p se aproxima de 1. Para a maioria dos copolímeros em bloco, a temperatura de fusão dos copolímeros será apenas um pouco menor do que a do homopolímero original. Em um copolímero alternado, onde $p \ll X_A$, a temperatura de fusão do copolímero será bem menor do que a do homopolímero correspondente. Para um copolímero aleatório, $p = X_A$, e a equação anterior pode ser expressa por:^{xiii}

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -R/\Delta H_u \cdot \ln X_A$$

Sob o ponto de vista teórico, copolímeros que apresentam a mesma composição podem ter temperaturas de fusão extremamente diferentes, dependendo da distribuição das co-unidades na cadeia polimérica. Vários estudos têm demonstrado que copolímeros aleatórios com diferentes tipos de comonômeros, e onde a fase cristalina permanece pura, obedecem a equação acima.^{v,xiii,xiv,xv} A natureza química das unidades não cristalizáveis não afeta os resultados previstos pela teoria, visto que as mesmas não são incluída no retículo cristalino.^{xiii}

Entretanto, em sistemas reais, as temperaturas de fusão observadas são geralmente menores do que aquelas obtidas pela teoria do equilíbrio. A razão para esta diferença se deve ao fato de que os sistemas copoliméricos reais não conseguem atingir as condições estruturais estipuladas pela teoria do equilíbrio. A teoria estipula que a temperatura de fusão representa o desaparecimento de seqüências cristalinas muito longas.^{iii,iv,v} Mesmo no equilíbrio, estas seqüências ocorrem apenas em pequenas concentrações. Por sua vez, a cristalização destas seqüências é muito difícil por causa das restrições cinéticas. Por estas razões, as temperaturas de fusão de copolímeros aleatórios observadas são sempre bem menores do que as previstas pela teoria. Além disso, a espessura média dos cristalitos desenvolvidos é menor do que a requerida pelas condições de equilíbrio e decresce com o teor de comonômero.^{xiii}

A teoria do equilíbrio também fornece expectativas teóricas com relação ao grau de cristalinidade de copolímeros aleatórios. Semelhante ao que foi observado com a temperatura de fusão, o grau de cristalinidade também diminuiu muito à medida que a concentração de unidades não-cristalizáveis aumenta. Embora homopolímeros e copolímeros em bloco apresentem pontos de fusão relativamente estreitos, a fusão de copolímeros aleatórios geralmente ocorre dentro de uma faixa larga de temperatura. Isto se deve à presença de seqüências cristalinas de

tamanhos diferentes, que fundem em temperaturas diferentes: quanto maior a seqüência cristalina, maior a temperatura de fusão. À medida que a fusão vai progredindo, as seqüências cristalinas mais curtas fundem em temperaturas mais baixas deslocando o equilíbrio, e por isso, a faixa de fusão é alargada. A largura deste intervalo aumenta substancialmente com o aumento de unidades não-cristalizáveis. Assim, copolímeros aleatórios fundem dentro de uma faixa larga de temperatura independente da natureza específica da irregularidade estrutural presente ou do tipo de homopolímero original.^{i,88,ix,xiii}

Do ponto de vista do comportamento de cristalização, diferentes tipos de unidades químicas repetitivas, irregularidades estruturais tais como estereorregularidade, ramificações e irregularidades geométricas, todos se comportam como unidades copoliméricas quando incorporados na cadeia. No caso de um copolímero ramificado, por exemplo, sua temperatura de fusão é bem menor do que a temperatura de fusão do seu equivalente linear e, como esperado, sua faixa de fusão é bem mais larga.^{i,xiii,xiv,xv}

Assim, a teoria leva à importante conclusão de que a seqüência de distribuição das unidades, mais do que a composição do copolímero, é o fator determinante no comportamento do mesmo. No entanto, um fator importante que deve ser considerado no estudo da relação entre o ponto de fusão e a composição dos copolímeros é se o estado cristalino permanece puro ou se a co-unidade entra no retículo cristalino.^{xiii}

2.5 Estrutura Molecular e Morfologia

As propriedades físicas de polímeros semicristalinos dependem de uma série de variáveis, tais como: estrutura molecular, peso e distribuição de peso molecular, grau de cristalinidade e morfologia, sendo necessário o conhecimento das mesmas para que as propriedades possam ser avaliadas.

Para entender a estrutura molecular e morfologia de um polímero semicristalino deve se levar em conta as diferentes hierarquias: a unidade de célula, o cristalito e estruturas associadas e as estruturas supermoleculares. As estruturas de unidade de célula são essencialmente as mesmas observadas na cristalografia convencional de substâncias de baixo peso molecular. A descrição da estrutura do cristalito, resultante da natureza policristalina do sistema envolve uma descrição da estrutura do cristalito real, sua região interfacial associada e as interconexões entre os cristalitos.^{i,xii} A estrutura supermolecular está relacionada com a organização dos cristalitos em estruturas maiores. Trabalhos sistemáticos envolvendo a elucidação da estrutura supermolecular levaram à especificação de diferentes tipos de

superestruturas que podem se desenvolver sob condições diferentes de cristalização e da sua influência nas propriedades.^{1,xvi,xvii}

Os primeiros estudos referentes à estrutura cristalina de polímeros, realizados através de difração de raios-X, indicaram a existência de regiões cristalinas e amorfas. Além disso, foi verificado que as cadeias moleculares eram mais longas do que os cristalitos. Esta conclusão, associada ao fato de que a cristalinidade não era completa, levou ao conceito da micela franjada como principal forma cristalina ou morfológica. A idéia básica consiste no fato de que as dimensões cristalinas são pequenas e que uma dada molécula passa através de uma série de regiões cristalinas e não cristalinas no curso de sua trajetória. Os segmentos das moléculas localizados entre os cristalitos constituem as regiões amorfas. As estruturas ordenadas não são separadas como no caso de materiais de baixo peso molecular, assim, a fase amorfa é considerada contínua e vista como uma matriz com cristalitos embutidos. Este modelo de duas fases da micela franjada (esquemático na Figura 2.7) teve grande aceitação por muito tempo para explicar o comportamento de grande parte dos polímeros semicristalinos.^{xvi,xviii,vi}

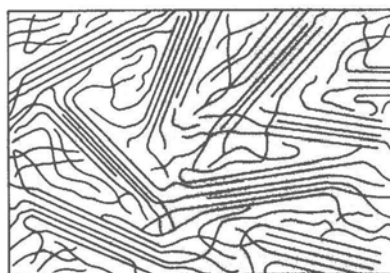


Figura 2.7 - Modelo da Micela Franjada em Polímeros Semicristalinos.^{xvi}

Por volta do ano de 1957, estudos envolvendo a cristalização de polietileno a partir de soluções diluídas mostraram que era possível a obtenção de cristais na forma de plateletes ou lamelas, com espessura em torno de 100-200 Å. Foi observado também que os eixos das cadeias dentro dos cristalitos eram preferencialmente orientados de forma perpendicular ao plano basal da lamela. Como os plateletes não apresentavam mais do que algumas centenas de angstroms de espessura e as cadeias moleculares eram bem maiores em comprimento, seria necessário que uma determinada cadeia atravessasse o cristal muitas vezes a fim de satisfazer os requerimentos dimensionais. Assim, algum tipo de dobra deveria ocorrer e os plateletes consistiriam de cadeias poliméricas dobradas (*chain folding*). Comparando a espessura média dos cristais e o comprimento das cadeias, Keller concluiu que a superfície superior e inferior dos monocristais consistiam de cadeias dobradas. Estes cristalitos do tipo lamela (que foram também o primeiro modo de

cristalização observado para polímeros cristalizados em massa) podiam apresentar dimensões de até muitas centenas de nanômetros. Essas observações foram confirmadas por vários pesquisadores.^{vi,vii,xix}

A partir da definição da estrutura do cristalito, era necessário caracterizar a interface associada com o plano basal da lamela. Esta estrutura não era de todo óbvia, sendo reconhecido apenas que a re-entrada da cadeia no cristal exigia algum tipo de dobra da mesma. Baseado na forma externa dos plateletes e do plano basal, resultantes de análise por microscopia, foi postulado que as cadeias eram regularmente dobradas, com conexões na forma de alças ou laços entre as seqüências cristalinas (“the folded chain model”). Alternativamente, foi sugerido que a cadeia não precisava re-entrar (no retículo cristalino) necessariamente em uma posição adjacente àquela na qual tinha saído; as seqüências cristalinas eram conectadas mais ou menos aleatoriamente com alças conectoras de comprimento aleatório. Esse conceito ficou conhecido como “the switchboard model”. Ambos modelos (representados na Figura 2.8) eram completamente compatíveis com o que vinha sendo observado através de microscopia eletrônica. Estruturas intermediárias, modificações destes dois extremos também foram investigadas.^{vi,xii,xvi,xviii,104}

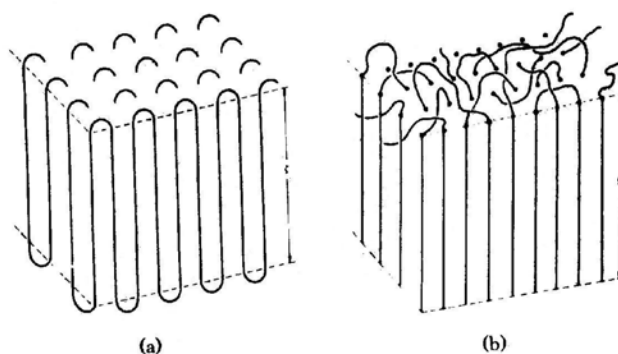


Figura 2.8 - Representação esquemática das estruturas de cadeia possíveis dentro do cristalito lamelar: (a) cristal lamelar regularmente dobrado; (b) cristal lamelar com dobras irregulares das cadeias moleculares. Comprimento das alças são variáveis.^{xii}

Flory mostrou que o limite entre as regiões cristalina e amorfa em polímeros semicristalinos não é bem definido.^{xii,xx} É um comportamento totalmente diferente do comportamento apresentado por sistemas de baixo peso molecular. A continuidade de uma molécula de cadeia longa impõe restrições severas na transição entre estas duas regiões. As principais diferenças de conformações de cadeia nos dois estados requer uma fronteira ou interface que permita que a ordem cristalina seja dissipada. O problema é que o fluxo de cadeias (o número de cadeias por unidade de área)

emanando do plano basal do cristalito não pode ser normalmente acomodado na região amorfa. Uma solução óbvia para o problema é que a cadeia retorne ao cristalito de origem. Este retorno, entretanto, não precisa ser em justaposição.^{xii,xx} Para um cristalito crescer lateralmente, uma significativa quantidade de dobras de cadeia deve ocorrer. Neste processo, estará envolvido um ganho de energia livre. Este ganho de energia livre pode ser compensado pela cristalização de seqüências longas resultantes do crescimento lateral do cristalito.^{vi}

Durante várias décadas houve muita controvérsia com relação à natureza da dobra de cadeia e muitos estudos foram gerados. Em alguns destes estudos, foi observado que as propriedades variavam sistematicamente com o peso molecular. O grau de cristalinidade de um dado polímero podia variar de 90 % a menos de 50 %, dependendo do peso molecular e das condições de cristalização. As propriedades não poderiam ser descritas de maneira compreensível sem que se considerasse uma quantidade substancial de regiões amorfas, agrupadas de forma desordenada. Foi verificado que os parâmetros da unidade de célula permaneciam invariantes dentro de uma larga faixa de densidade, eliminando a possibilidade de que uma elevada concentração de defeitos internos pudesse explicar as propriedades. Medidas de temperatura de fusão requeriam elevada energia interfacial livre, sugerindo a presença de uma zona interfacial difusa. Esta interpretação das medidas termodinâmicas foi suportada por observações espectroscópicas. Alternativamente, foi reconhecido por alguns que a presença de unidades de cadeia externas à região cristalina não seria incompatível com os cristalitos do tipo lamela.^{xviii}

A partir destes resultados, surgiu uma representação esquemática do cristalito lamelar.^{xxi} O modelo de três fases proposto considera a existência de três regiões principais: a região cristalina ordenada, a região amorfa desordenada, apresentando estrutura isotrópica e a região interfacial a qual envolve as unidades de cadeia que conectam estas duas regiões estruturais diferentes, como ilustrado na Figura 2.9. Assim, uma cadeia pode atravessar todas três regiões ou ficar restrita às regiões cristalina e interfacial.^{i,xii,xxi}

Este modelo está de acordo com o que tem sido observado por microscopia eletrônica de polímeros cristalizados em massa e explica todas as propriedades observadas. Ele requer uma estrutura do tipo lamela, embora ainda mantenha alguns elementos do modelo da micela franjada. A principal semelhança é a presença de regiões amorfas ou não ordenadas. A representação esquemática representada na Figura 2.9 é consistente com as propriedades observadas

experimentalmente e não requer que cada molécula individual cristalize independentemente umas das outras.^{xviii}

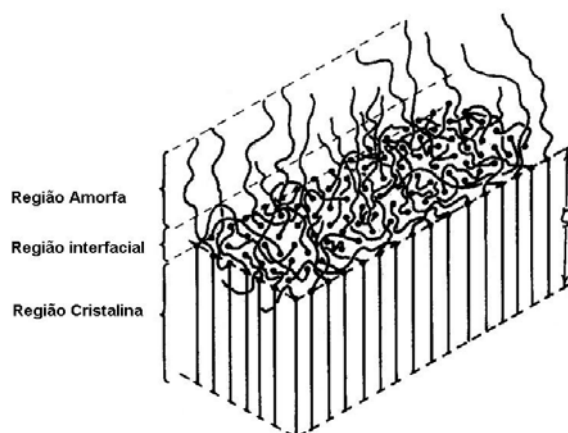


Figura 2.9 - Representação esquemática do cristalito.^{xxi}

2.5.1 Estrutura Cristalina

Cristalitos do tipo lamela são reconhecidos e largamente aceitos como o modo característico de cristalização em massa de homopolímeros. Copolímeros com elevado teor de comonômero também formam cristalitos de forma lamelar.ⁱ Apesar desta generalização importante sobre as estruturas lamelares, a detalhada estrutura interna do cristalito varia sistematicamente com o peso molecular e com o modo de cristalização (velocidade de resfriamento, temperatura, etc). Para frações de baixo peso molecular, a lamela tem dimensões laterais muito largas e são geometricamente bem desenvolvidas em todas as temperaturas de cristalização. À medida que aumenta o peso molecular, a lamela se torna curva e segmentada e as dimensões laterais se tornam menores. Este efeito é acentuado para pesos moleculares muito elevados ($\geq 10^6$).^{xxii} A introdução aleatória de co-unidades não cristalizáveis na cadeia causa uma deterioração gradual da estrutura lamelar.^{xxiii} Eventualmente, em copolímeros com cristalinidade em torno de 10-15 %, as lamelas não são mais observadas e uma estrutura do tipo micela se desenvolve.^{i,xiii,xxiv}

Um importante fator a ser considerado no caso de copolímeros e polímeros ramificados é se as ramificações entram no retículo cristalino ou não. Estudos feitos com ^{13}C -NMR no estado sólido e outras técnicas associadas de copolímeros de etileno com α -olefinas, com tipos de comonômeros variados (desde propeno até 1-octadeceno), confirmam o conceito de que as ramificações estão concentradas em uma fase móvel, presumivelmente a fase amorfa. Nenhuma evidência que indicasse a incorporação destes grupos laterais na fase cristalina foi encontrada. Entretanto,

foi observado que alguns dos grupos metila diretamente ligados dos copolímeros de 1-propeno podem ser incorporados no retículo cristalino. De uma maneira geral, tem sido observado que uma porção de substituintes pequenos tais como CH₃, Cl, O e OH entram no retículo cristalino. Grupos laterais maiores, tais como etila, propila, butila, hexila, ácido metacrílico e acetato não entram no retículo cristalino.^{v,xiii,xxv}

2.5.2 Estrutura Interlamelar (Região Amorfa)

Medidas do grau de cristalinidade têm demonstrado que a região interlamelar pode representar uma porção significativa do sistema. Uma análise detalhada desta região pode ser difícil, por causa da complexa estrutura do estado fundido. No estado fundido puro, as cadeias poliméricas assumem configuração aleatoriamente enoveladas. Neste estado, deve existir a formação de entrelaçamentos de cadeia, laços, nós, ligações entre as cadeias e outras estruturas que não podem ser revertidas ou dissipadas durante o tempo de curso da cristalização. Conseqüentemente, estas estruturas serão rejeitadas do cristal em crescimento e concentradas dentro das regiões não cristalinas. O grau de cristalinidade e a estrutura da porção residual não cristalina do sistema são governados por estes fatores. A região interlamelar, não cristalina, influencia muitas propriedades macroscópicas.ⁱ

Séries de estudos realizados evidenciam que as unidades de cadeia na região interlamelar estão em conformação não-ordenada sem nenhuma orientação preferencial; isto é, a região é isotrópica. Nesta região, as unidades de cadeia desordenadas e suas propriedades são similares àquelas no estado completamente fundido ou estado aleatório. Uma porção da cadeia pode atravessar desimpedidamente o espaço entre as lamelas, enquanto outras cadeias se tornam entrelaçadas e amarradas umas às outras. Outras formam laços contidos dentro do domínio de um determinado cristal, e laços de duas lamelas adjacentes podem interligar uma com a outra e conectar os cristalitos. A extensão dos entrelaçamentos de cadeia depende basicamente do peso molecular do polímero.ⁱ

2.5.3 Estrutura Interfacial (Região Interfacial)

A natureza da interface entre um cristalito lamelar e a região interlamelar desordenada tem sido objeto de muitos estudos. Flory mostrou que o limite entre as regiões cristalina e amorfa em polímeros semicristalinos não é bem definido.^{xii} A dissipação de ordem deve ser gradual. Conseqüentemente, uma interface ou região

interfacial com segmentos de cadeias parcialmente ordenados se desenvolve. Um grande número de estudos têm comprovado a existência desta região, que pode ser determinada quantitativamente através de espectroscopia Raman de modo interno (descrita no item 2.6.1.3) e que apresenta propriedades intermediárias entre a fase cristalina e a fase amorfa.^{xiii,xxv,xxvi,xxvii,xxviii}

Estudos realizados com frações de polietileno linear demonstraram que a massa molar e as condições de cristalização alteram significativamente o teor da região interfacial.^{xxviii,xxix} Estudos realizados com copolímeros etileno/ α -olefinas com distribuição aleatória de comonômero e com polibutadienos hidrogenados mostraram que o conteúdo interfacial aumenta com o aumento do teor de ramificação, porém permanece praticamente constante com a variação de peso molecular.^{xxx,xxxi,xxxii} O conteúdo interfacial aumenta rapidamente com o aumento do teor de ramificação de 0 para aproximadamente 2,5 % em mol e praticamente estabiliza em aproximadamente 20 % para teores de ramificações mais elevados. O aumento do conteúdo interfacial com o número de ramificações corresponde a um acúmulo preferencial das ramificações na superfície do cristalito. Comparação do conteúdo interfacial de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno) mostraram que os copolímeros etileno/1-octeno apresentam conteúdo interfacial maior do que os outros copolímeros, em composições semelhantes. Isto tem sido interpretado como uma consequência das diferenças estéricas das ramificações hexila acumuladas na região interfacial.^{xiii}

2.5.4 Estruturas Supermoleculares

A estrutura supermolecular envolve o arranjo dos cristalitos lamelares individuais em escalas de organização maiores. A esferulita representa um dos tipos de estrutura supermolecular que pode ser observada em polímeros cristalizados a partir do estado fundido. Esferulitas são estruturas simetricamente esféricas e birrefringentes que apresentam uma cruz Maltese escura quando observadas sob polarizadores cruzados por microscopia óptica. Os hedritos, outro tipo de estrutura supermolecular, são estruturas em camadas, menos ordenadas. Outras morfologias variam de bastões (rods) e agregados em forma de lâminas até um conjunto aleatório de lamelas. Além das esferulitas, diferentes graus de ordenamento cristalino e, em alguns casos, formas não organizadas podem ser formadas, dependendo do peso molecular e das condições de cristalização.^{i,vii,xix,xviii,xxxiii,xxxiv}

Para estabelecer as condições sob as quais diferentes tipos de estruturas supermoleculares são formadas e sua influência nas propriedades, uma técnica

bastante eficiente pode ser usada, que é o espalhamento de luz de baixo ângulo (small-angle light scattering, SALS).^{xxxv,xxxvi} Estudos de espalhamento de luz são geralmente complementados por microscopia óptica e eletrônica.

2.5.4.1 Espalhamento de Luz de Baixo Ângulo (SALS)

O crescimento e estrutura das esferulitas podem ser estudados através de SALS. Neste tipo de experimento, a amostra é colocada entre polaróides, um feixe de luz monocromática ou laser passa através da mesma e o raio resultante do espalhamento é fotografado, conforme esquema apresentado na Figura 2.10. Dois tipos de modelos de espalhamento (H_v e V_v) podem ser obtidos dependendo das condições de polarização. Quando a polarização do raio incidente e a do analisador são ambas verticais, o modelo é chamado V_v . Quando o raio incidente é polarizado verticalmente, mas o analisador é horizontal, o modelo H_v é obtido. O método mais utilizado para descrever as estruturas supermoleculares é o modo H_v .^{xxxv,xxxvi}

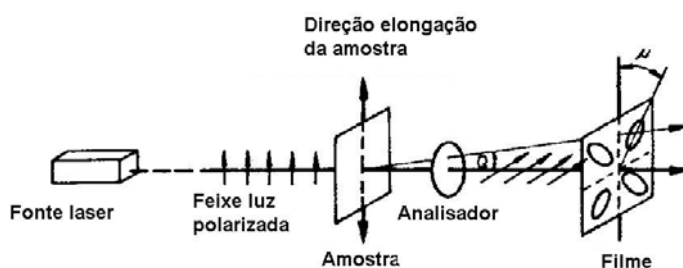


Figura 2.10 - Representação esquemática do sistema de medida por SALS.^{xxxvii}

O modelo de espalhamento obtido pode ser utilizado para calcular o tamanho das esferulitas. O máximo que ocorre na direção radial, U , é relacionado ao raio da esferulita, R , pela equação:

$$U_{\max} = \left(\frac{4\pi R}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{\theta_{\max}}{2} \right) = 4,1$$

Onde θ_{\max} é o ângulo no qual a intensidade máxima ocorre e λ é o comprimento de onda do feixe de luz. À medida que a esferulita se torna maior, o máximo de intensidade ocorre em ângulos menores.^{xxxv,xxxvi}

O polietileno apresenta cinco diferentes tipos de modelos de espalhamento de luz (que representam cinco estruturas supermoleculares diferentes ou apenas o arranjo aleatório de lamelas), os quais são mostrados na Figura 2.11, e que são

designados por letras.ⁱ Estes modelos variam do clássico trevo de quatro folhas (modelo a) àquele que apresenta forma circular simétrica (modelo h). Os modelos de espalhamento de luz podem ser relacionados por teorias a diferentes estruturas supermoleculares. Na Figura 2.10, os modelos “a”, “b” e “c” representam esferulitas de ordem decrescente, isto é, a estrutura da esferulita vai deteriorando. O modelo “a”, o clássico trevo de quatro folhas, com intensidade zero no centro, representa a esferulita ideal, melhor desenvolvida. O modelo “d” representa lamelas que são organizadas em bastões finos ou agregados do tipo bastão. O modelo circular simétrico, modelo “h”, não representa uma situação morfológica única. Ele pode representar bastões ou lâminas com largura e comprimento semelhantes. Neste caso, a estrutura é designada como tendo uma morfologia do tipo “g”. O modelo “h” também pode representar um agrupamento aleatório de lamelas. Neste caso, a estrutura é designada como tendo uma morfologia do tipo “h”. Assim, o modelo “h” pode representar duas estruturas supermoleculares que só podem ser diferenciadas pela aplicação de outra técnica complementar microscópica.ⁱ

A formação de estruturas supermoleculares depende do peso molecular, das condições de cristalização, da constituição molecular e da polidispersão. Mapas morfológicos podem ser construídos representando a estrutura supermolecular formada para um determinado comprimento de cadeia e temperatura de cristalização. Mandelkern, utilizando frações de polietileno com diferentes pesos moleculares e condições de cristalização controladas, construiu mapas morfológicos para o polietileno, mostrando que as estruturas supermoleculares se tornam menos ordenadas à medida que o peso molecular aumenta ou a temperatura de cristalização diminui.^{xvii,xxxviii,xxxix}

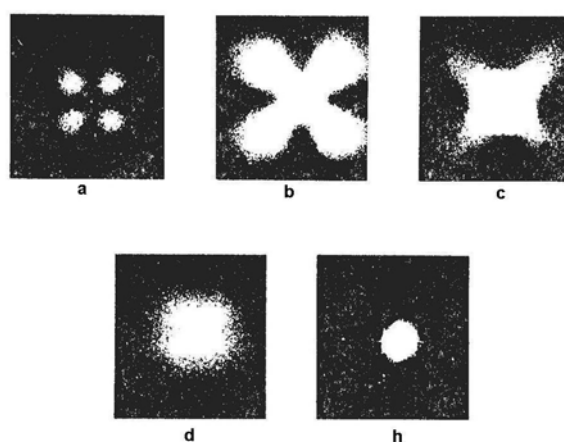


Figura 2.11 - Tipos de modelos observados por espalhamento de luz de baixo ângulo (SALS) em polietilenos.ⁱ

2.6 Grau de Cristalinidade

O grau de cristalinidade que pode ser atingido em uma determinada temperatura de cristalização depende do peso molecular e da regularidade estrutural da cadeia. Em homopolímeros, em geral, à medida que o peso molecular aumenta, o grau de cristalinidade diminui. Restrições topológicas que dependem do peso molecular, tais como entrelaçamentos de cadeia, restringem o processo de cristalização. Estas estruturas são dependentes do peso molecular e são refletidas no grau de cristalinidade que pode ser atingido.^{i,vii,xiii}

O grau de cristalinidade é reduzido pela introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia. Copolímeros aleatórios são um exemplo de cadeias estruturalmente irregulares. A natureza química das ramificações nas co-unidades não exerce influência no grau de cristalinidade para um mesmo teor de co-unidade (considerando copolímeros aleatórios onde a fase cristalina permanece pura).^{i,xiv,xxx}

A faixa larga de variação do grau de cristalinidade que pode ser obtida pelo controle do peso molecular, estrutura da cadeia e condições de cristalização é impressionante. Em geral, para copolímeros de etileno, o grau de cristalinidade varia de aproximadamente 48 % para copolímeros com 0,5 % em mol de ramificações para aproximadamente 7 % em copolímeros com 6 % em mol de ramificações. As mudanças mais significativas no grau de cristalinidade ocorrem com a introdução inicial de 1-2 % em mol de ramificações.^{xiii}

2.6.1 Técnicas para Determinação do Grau de Cristalinidade

A cristalinidade do polietileno pode ser determinada através de uma série de técnicas bem conhecidas, entre elas: densidade, calor de fusão (DSC), difração de raios-X (de baixo ângulo, SAXS, ou de ângulo alto, WAXS), ressonância magnética nuclear no estado sólido, espectroscopia Raman de modo interno e espectroscopia no infravermelho.^{i,xiii,xxv,xxviii,xxxvii,xl,xli,128}

A técnica de difração de raios-X é a única que permite a determinação direta da cristalinidade (ou da ordem tridimensional), todas as outras técnicas medem propriedades relacionadas ao grau de cristalinidade. De uma maneira geral, todas as técnicas estão sujeitas a graus de incerteza.^{xxv,xxxvii}

A seguir, serão descritas apenas as técnicas que foram utilizadas para determinar o grau de cristalinidade das amostras estudadas nesta tese.

2.6.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O método é baseado na comparação da temperatura da amostra com a temperatura de uma referência quando aquecidas (ou resfriadas) ao mesmo tempo. Em equipamentos de DSC do tipo compensação de calor, quando alguma diferença de temperatura aparece entre a amostra e a referência, o instrumento compensa esta diferença através da mudança do fluxo de calor.^{xliii} A medida da diferença de fluxo de calor, a diferença de energia térmica por unidade de tempo, é dada por:
 $\Delta H = d\Delta H/dt$

Neste método, a fusão e a cristalização aparecem como picos endotérmico e exotérmico respectivamente. A troca de calor envolvida na transição pode ser determinada pela medida da área dos picos. Para o cálculo da cristalinidade, o calor de fusão medido (área do pico) é dividido pelo calor de fusão do material em estudo quando 100 % cristalino. No caso do polietileno, o valor geralmente utilizado é 290 J/g.^{xliiii}

$$\% X_C = \frac{\Delta H_{medido}}{\Delta H_{100\% crist}} \times 100$$

2.6.1.2 Difração de Raios-X (WAXS)

A determinação da cristalinidade por raios-X de alto ângulo é baseada na medida da intensidade dos raios-X espalhados pelas fases cristalina e amorfa do polímero.^{xxxvii,xliv,xlv} O cálculo da cristalinidade é feito pela comparação entre as intensidades dos raios-X espalhados por cada fase. A intensidade do espalhamento é proporcional à área embaixo da curva de espalhamento.

Na região angular (2θ) entre 15° e 28° , o polietileno apresenta dois picos de difração cristalinos e o halo amorfo. Os picos observados em aproximadamente $21,5^\circ$ e $23,7^\circ$ se devem, respectivamente, aos planos [110] e [200] da célula cristalina ortorrômbica. O máximo do halo amorfo aparece próximo ao sinal do plano [110], porém em um ângulo um pouco menor. O grau de cristalinidade é obtido pela razão entre a soma das áreas dos picos cristalinos e a área total do difratograma entre aproximadamente 15° e 30° .^{xlvi,xlvii}

2.6.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman de modo interno ($950 < \Delta\nu < 1550 \text{ cm}^{-1}$) tem sido extensivamente utilizada para determinar a estrutura de fases de polietilenos no estado sólido.^{xiii,xxvi,xxvii,xxviii,xxxi,xlviii,xlix,l} O método foi inicialmente desenvolvido por Strobl e Hagedorn e permite calcular o percentual cristalino, amorfo e interfacial de polietileno.^{xxvi}

O espectro de Raman de um polietileno entre 950 e 1550 cm^{-1} pode ser dividido em três regiões principais: as deformações axiais (estiramentos) da cadeia C-C que aparecem entre 1000 e 1200 cm^{-1} (Região 1), a deformação angular (twisting) do CH_2 entre 1250 e 1300 cm^{-1} (Região 2), as deformações angulares (bending) do CH_2 entre 1400 e 1500 cm^{-1} (Região 3), cuja banda localizada em aproximadamente 1416 cm^{-1} se deve a um componente da deformação angular (bending) do CH_2 desdobrada pelo campo cristalino.^{xxvi,xxviii}

Pela comparação dos espectros obtidos para o polietileno em diferentes estados de ordem (estado cristalino, estado fundido e parcialmente cristalino) foram observadas algumas variações nas bandas características do polietileno em cada região do espectro. Na região 1, foram observadas duas bandas estreitas, em 1129 cm^{-1} e 1062 cm^{-1} , no espectro da forma cristalina (em geral, amostras de n-parafinas 100 % cristalinas, tais como $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$), no entanto, o espectro do estado fundido apresentou uma banda larga centrada em 1080 cm^{-1} . Por sua vez, o espectro da forma parcialmente cristalina pode ser descrito como uma superposição dos espectros obtidos nas formas cristalina e fundida. Observação semelhante foi obtida com relação à região 2, onde o espectro da forma semicristalina representa uma superposição da banda estreita centrada em 1295 cm^{-1} (observada no espectro da forma cristalina) e de uma banda larga com máximo em 1303 cm^{-1} (no espectro do estado fundido). Na região 3, três bandas principais foram observadas no espectro da forma cristalina: em 1416 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} . Como a superposição dos espectros da forma fundida e da totalmente cristalina não consegue explicar o espectro obtido para amostras de polietileno semicristalino na região de deformação angular do CH_2 (Região 3), foi proposta a existência de uma zona intermediária entre a cristalina e a amorfa. Nesta região, denominada interfacial, as cadeias estão em uma configuração estendida trans, mas não apresentam ordem lateral.^{xxvi,xxvii,xxviii}

Tanto a região de estiramento C-C como a região de deformação angular do CH_2 em polietilenos semicristalinos podem ser descritas completamente considerando-se o espectro observado como resultante das vibrações no componente amorfo (ou fundido) e no componente no qual as cadeias estão em uma configuração ordenada planar estendida. De acordo com Strobl e Hagedorn,^{xxvi} a intensidade total integrada na região da deformação angular não depende da

conformação de cadeia, ou melhor, dos teores cristalino e amorfo, podendo ser utilizada como um padrão de intensidade interna. Eles concluíram que as frações das diferentes fases (amorfa, cristalina) do polímero podiam ser determinadas a partir da intensidade de algumas bandas específicas, com todas as intensidades das bandas em questão (I_x) calculadas com relação à intensidade total integrada da banda de deformação angular (twisting) do CH_2 , ou seja, a banda situada em torno de 1300 cm^{-1} .^{xxvi}

O percentual amorfo pode ser obtido por deconvolução do espectro na região de deformação angular (twisting) do CH_2 , utilizando a banda com intensidade máxima em aproximadamente 1303 cm^{-1} , cuja forma é derivada do espectro do estado fundido puro, e utilizando-se a seguinte relação:

$$\alpha_a = I_{1303} / I_T$$

onde:

I_T é a intensidade total da banda situada em torno de 1300 cm^{-1} (padrão de intensidade interno), I_{1303} é a integral da banda com intensidade máxima em 1303 cm^{-1} .^{xxvi}

A banda em 1080 cm^{-1} também é atribuída à região amorfa e inicialmente foi utilizada para quantificação desta região em polímeros cristalinos, porém foi verificado que esta banda não era apropriada visto que variava em forma e altura, dependendo das condições de cristalização.^{xxvi,xxviii,li,lii}

Para o cálculo da cristalinidade (α_c) utiliza-se a seguinte relação:

$$\alpha_c = I_{1416} / I_T \times 0,46$$

onde:

I_T é a intensidade total da região de "twisting" de CH_2 à aproximadamente 1300 cm^{-1} (padrão de intensidade interno), I_{1416} é a integral da banda com intensidade máxima em 1416 cm^{-1} , $0,46$ é uma constante de normalização que foi determinada a partir do espectro de uma amostra de parafina 100% cristalina.^{xxvi}

O conteúdo interfacial é calculado pela seguinte relação:

$$\alpha_b = 1 - \alpha_c - \alpha_a$$

Uma das vantagens desta técnica é que as amostras não requerem uma preparação especial e as medidas são realizadas em curto espaço de tempo. Comparação dos valores de cristalinidade obtidos através da espectroscopia Raman

com as cristalinidades obtidas por outras técnicas tais como DSC e difração de raios-X geralmente apresentam concordância.

2.6.1.4 Densidade

Os valores de densidade são convertidos em grau de cristalinidade através da relação estabelecida por Chiang e Flory.^{liii} A determinação da cristalinidade através da densidade é baseada na suposição de que as fases cristalina e amorfa dos polímeros podem ser caracterizadas por densidades (ou volumes específicos) constantes e bem definidas, que a densidade total pode ser calculada a partir das densidades das fases amorfa e cristalina através de uma relação linear e que o volume específico da fase amorfa não é afetado pela presença de material cristalino. A cristalinidade volumétrica é obtida por:

$$\chi_v = (V_{am} - V) / (V_{am} - V_{cr}) \cdot 100$$

onde: V_{am} e V_{cr} são os volumes específicos do polímero na fase amorfa e na fase cristalina, respectivamente, e que são calculados, para o polietileno, através das seguintes relações empíricas:^{v,liii}

$$V_{am} = 1,152 + 8,8 \times 10^{-4} t$$

$$V_{cr} = 0,993 + 3 \times 10^{-4} t$$

onde t é a temperatura expressa em °C.

A cristalinidade em massa é dada por:

$$\chi_m = (\rho - \rho_{am}) / (\rho_{cr} - \rho_{am}) \cdot 100$$

onde ρ é a densidade.

O grau de cristalinidade obtido através da densidade para polietileno é sempre maior do que o grau de cristalinidade obtido através da entalpia de fusão. Este último corresponde apenas à contribuição do núcleo cristalino, que também pode ser obtido através do modo interno da espectroscopia Raman (α_c). As diferenças podem ser atribuídas quantitativamente à proporção de região interfacial. O grau de cristalinidade obtido através de medidas de densidade inclui as contribuições da região cristalina e da região interfacial, o que é verificado quando se compara a cristalinidade obtida através da densidade com o somatório dos percentuais cristalino e interfacial obtidos através da espectroscopia Raman.^{xiii,xxviii,xxx,liv}

2.7 Cristalização de Copolímeros de Etileno

As poliolefinas estão entre os materiais mais utilizados e estudados nas últimas décadas. Investigações a cerca da relação entre a estrutura e as propriedades finais das poliolefinas são muito importantes e requerem, entre outras coisas, a análise do comportamento térmico (fusão e cristalização) destes materiais. Graças ao contínuo desenvolvimento de novos sistemas catalíticos que permitem a obtenção de polímeros sob medida, copolímeros de etileno apresentam até hoje um vasto campo de estudo.^{5,6,16,lv,lvi,lvii} Os processos de cristalização em polietilenos e sua influência nas propriedades e morfologia ainda hoje é assunto de muito interesse.^{xxiv,lviii,lix,lx,lxi,lxii}

Atualmente, LLDPE sintetizados com catalisadores metallocênicos estão entre os polímeros mais estudados por apresentarem estreita distribuição de peso molecular e distribuição mais homogênea de comonômero na cadeia, diferentemente dos copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta convencionais. A distribuição do comonômero ao longo da cadeia, o comprimento das ramificações e a concentração de comonômero são importantes parâmetros de configuração de cadeia e são determinantes no comportamento de cristalização e na determinação das propriedades macroscópicas.^{18,lviii,lxiii} Devido à boa disponibilidade de copolímeros de etileno com arquitetura de cadeia bem definida, investigações têm sido realizadas a fim de correlacionar a configuração de cadeia (características de ramificação) com a estrutura supermolecular (tipo, quantidade e qualidade das fases amorfa e cristalina) e as propriedades macroscópicas.^{lvi,lvii,lxiv}

Vários estudos também têm sido dedicados à avaliação comparativa das propriedades térmicas e morfologia de copolímeros de etileno/ α -olefinas sintetizados com metallocenos e com catalisadores Ziegler-Natta.^{lv,lxii,lxv,lxvi} Tem sido reconhecido que a fusão e cristalização destes copolímeros são complexas devido às variações de distribuição das ramificações na cadeia polimérica. Isto é verdadeiro mesmo para os copolímeros considerados homogêneos. Esta complexidade se deve à correlação entre as ramificações curtas, o comprimento da seqüência de unidades cristalizáveis (etileno) e a distribuição de peso molecular. Esta correlação torna difícil investigar independentemente o efeito de diferentes parâmetros moleculares nas propriedades de cristalização e fusão.^{lv,lvi,lx}

No caso de copolímeros de etileno, o teor de comonômero presente no copolímero influencia fortemente estas propriedades, visto que a presença de ramificações (curtas

ou longas) perturba a cinética de cristalização, dando origem a polímeros com propriedades diversas. O teor total de ramificação influencia as propriedades dos copolímeros já que afeta a cristalinidade e a morfologia dos mesmos. Cada ponto de ramificação e terminação de cadeia interrompe a ordem local durante a cristalização e reduz o grau de cristalinidade.^{xiv,xv,lx}

Embora existam muitos estudos relatando a influência do teor de ramificação na cristalização e propriedades de copolímeros de etileno, ainda são poucos os trabalhos que tenham estudado sistematicamente a influência de variados tipos de ramificação nas propriedades térmicas e propriedades em geral destes copolímeros.^{xiii, xv,xxx}

2.8 Propriedades Mecânicas

Os polímeros apresentam diferentes tipos de comportamento mecânico e respondem diferentemente quando submetidos à ação de forças externas. O comportamento depende da velocidade de reorganização estrutural a nível molecular dos segmentos de cadeia que, por sua vez, depende de fatores tais como peso molecular, estrutura química, temperatura e das condições de ensaio.

2.8.1 Conceitos Básicos

Os polímeros são conhecidos como materiais viscoelásticos, visto que quando submetidos à ação de uma força mecânica apresentam comportamento intermediário entre os líquidos viscosos e os sólidos elásticos ideais.^{15,lxvii}

Sólidos elásticos ideais, cujo comportamento pode ser descrito pela lei de Hooke, quando submetidos à uma força externa, assumem uma nova forma de equilíbrio. Quando a força externa é removida, retornam à sua forma original de equilíbrio. Isto se deve ao fato de que os sólidos elásticos ideais armazenam a energia obtida do trabalho realizado pelas forças externas durante a deformação, que é responsável pela restauração da forma original. Segundo a lei de Hooke, em pequenas deformações, a tensão é diretamente proporcional à deformação, mas não depende da velocidade de deformação.^{15,xix,lxvii}

$$\sigma = \epsilon E \quad (\text{lei de Hooke})$$

onde σ é a tensão aplicada, ϵ é a deformação e E o módulo.

Líquidos viscosos, quando submetidos a uma força externa, escoam irreversivelmente e o trabalho mecânico realizado para deformar o material é dissipado instantaneamente. Seguem a lei de Newton:

$$\sigma = \eta \, d\gamma/dt$$

onde: σ é a tensão, η é a viscosidade e a tensão em cada ponto depende apenas da velocidade de deformação ($d\gamma/dt$).^{15,xix,lxvii}

Assim, materiais poliméricos, ao serem submetidos à ação de uma força externa, deformam gradualmente com o tempo, porém, parte da energia é armazenada e, quando a força externa é removida, conseguem retornar a um estado intermediário entre o inicial e o final. Porém, parte da energia é dissipada na forma de calor devido às alterações conformacionais ocorridas na cadeia polimérica durante o processo de deformação.¹⁵

A tensão é definida como a razão entre a força aplicada e a área transversal da amostra:

$$\sigma = F / A_t$$

2.8.2 Ensaio de Tensão/Deformação em Polietilenos

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são influenciadas por uma série de fatores estruturais e moleculares tais como o peso molecular e irregularidade de cadeia. Além disso, as condições de cristalização da amostra, bem como as condições de ensaio (velocidade de deformação, temperatura, etc) são fatores importantes na avaliação das propriedades mecânicas destes materiais.^{15,i,lxviii,lxix} Em face do número elevado de variáveis que podem afetar o comportamento mecânico de um polímero, é possível afirmar que diferentes tipos de curvas de força/elongação podem ser obtidas para os mesmos. Além disso, cada região destas curvas pode ser influenciada por variáveis estruturais diferentes, tornando complexa a interpretação dos resultados.^{i,lxxi}

A Figura 2.12 apresenta um esquema idealizado de uma curva força/elongação para polímeros semicristalinos. A porção linear inicial da curva (até 2-3% de elongação) é geralmente reversível. A amostra continua deformando até que o ponto de escoamento é atingido e é observada uma diminuição da força. A partir deste ponto, inicia-se a deformação plástica ou não homogênea e pode ser observada, em alguns casos, a formação de pescoços na amostra. Nesta região a força se mantém praticamente constante. Na parte final, ocorre um aumento

acentuado da força (strain hardening), atingindo um valor máximo até que a amostra se rompe.

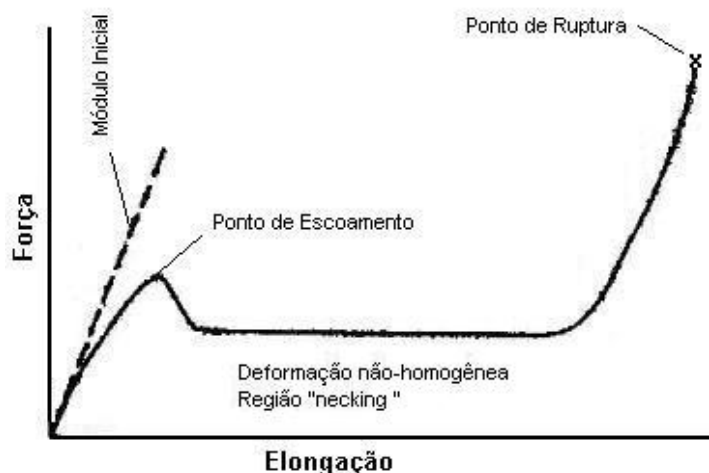


Figura 2.12 - Representação esquemática de uma curva força/elongação para polímeros semicristalinos.

Em geral, tem sido postulado que nas regiões de pequena deformação (geralmente menores que 10%) o comportamento (ou as propriedades) dos polietilenos é governado pela região cristalina e regiões associadas aos cristais. Por sua vez, as propriedades associadas às regiões de deformações maiores são governadas basicamente pela estrutura da região amorfa. Conclui-se, assim, que o grau de cristalinidade e espessura do cristal exercem grande influência na região inicial e que, depois do ponto de escoamento, o fator chave é o peso molecular das amostras. Quanto maior o peso molecular, maior a densidade de entrelaçamentos de cadeias e, conseqüentemente, maior a resistência.^{lxx,lxxi,lxxii}

No caso de copolímeros de etileno/ α -olefinas, as propriedades mecânicas são muito influenciadas pela concentração de comonômero presente nos mesmos.^{lxxiii,lxxiv,lxxv} Quanto maior o teor de comonômero, menor a cristalinidade dos copolímeros e, conseqüentemente, menor o módulo observado. O módulo inicial observado para estes copolímeros depende de uma combinação de fatores, entre eles: cristalinidade, estrutura lamelar, espessura da região interlamelar e estrutura supermolecular.^{lxxv} Estes fatores, por sua vez, são controlados pelo peso molecular, concentração de ramificações e pelas condições de cristalização.

Alguns autores afirmam que o tipo de ramificação e sua distribuição na cadeia têm apenas pequeno efeito no módulo dos copolímeros com ramificações alifáticas, no entanto, variações consideráveis são observadas com o aumento do teor de ramificação.^{42,lxxv} Curvas de força/elongação obtidas para copolímeros etileno/ α -olefinas com diferentes tipos de comonômero (1-hexeno, 1-octeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno) mostraram que as amostras apresentam comportamento

semelhante tanto quando o teor de comonômero é mantido fixo e o peso molecular varia, como quando o peso molecular é mantido fixo e o teor de comonômero varia, ou seja, o tipo de comonômero não exerce influência significativa no comportamento mecânico.^{lxxiv} Entre os copolímeros estudados, apenas os copolímeros etileno/1-buteno apresentaram resultados um pouco diferente dos demais. Esta diferença também tem sido observada em outros estudos. Estudos extensivos realizados por Mandelkern e colaboradores, utilizando uma larga variedade de copolímeros de etileno com diferentes teores de comonômero e polietilenos lineares com diferentes pesos moleculares, levaram à interessante conclusão de que o comportamento mecânico apresentado por copolímeros etileno/ α -olefinas é semelhante ao comportamento observado para polietilenos lineares de alto peso molecular.^{lxxii,lxxiv}

Ainda que não sejam observadas diferenças no comportamento dos copolímeros quanto ao tipo de comonômero quando se tratam de olefinas lineares (excluindo o buteno), o mesmo não ocorre quando se comparam copolímeros de etileno com diferentes tipos de ramificação (cíclicas e lineares). Em geral, o módulo de um copolímero etileno/norborneno é um pouco mais elevado do que o módulo de um copolímero etileno/ α -olefina com cristalinidade similar. Considerando que ambas ramificações são excluídas do retículo cristalino, a diferença se deve provavelmente ao fato de que a ramificação cíclica é mais rígida do que a ramificação alifática. No caso de copolímeros de etileno com olefinas cíclicas, tais como o norborneno, a introdução do comonômero cíclico afeta significativamente a mobilidade da cadeia, levando a um aumento do módulo amorfo.⁴²

Mandelkern e Popli,^{lxxvi} estudando algumas séries de polietilenos lineares com diferentes pesos moleculares e copolímeros de etileno, definiram três modelos básicos de curvas força/elongação que podem ser observadas em polietilenos dependendo do peso molecular e da presença de comonômeros. No primeiro tipo, chamado de categoria I, é observado um máximo de força bem definido em baixas deformações, correspondendo ao ponto de escoamento. Depois deste ponto, ocorre um decréscimo na força com o aumento da elongação. A força permanece praticamente constante à medida que a amostra vai sendo estirada. Um pouco antes da ruptura, é observado um pequeno aumento da força. Este tipo de curva foi observado para as amostras de polietileno linear de baixo peso molecular estudadas. Na categoria III, as amostras apresentam força máxima muito fraca, o ponto de escoamento não é bem definido e, em muitos casos, nem mesmo observado. Depois do ponto de escoamento, ocorre um aumento contínuo da força com a elongação (strain hardening). A região invariante destas amostras é muito pequena ou não existe. Estas curvas foram observadas para polietilenos lineares de

alto peso molecular. A categoria II compreende os polietilenos lineares de peso molecular intermediário, apresentando características intermediárias entre as observadas para as categorias I e III. O máximo de força ainda é distinto, mas reduzido se comparado com o máximo obtido nas curvas de amostras de baixo peso molecular. Existe apenas uma pequena região onde a deformação ocorre com força constante. Polietilenos ramificados com cadeias estruturalmente irregulares e copolímeros também se enquadram nesta categoria. Em todas as três categorias estabelecidas foi observado que as características (forma, intensidade, etc.) da região de escoamento dependem do grau de cristalinidade. A região de escoamento se torna mais difusa com o decréscimo do grau de cristalinidade ou da organização dos cristalitos.^{lxxvi}

Alguns autores sugerem que a influência da cristalinidade na tensão de escoamento do polímero poderia estar relacionada à deformação ou à transformação dos cristalitos e regiões associadas a eles.^{i,lxxvi} Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar os processos moleculares envolvidos no ponto de escoamento. Um deles, proposto por Flory e Yoon, está relacionado ao processo de fusão parcial seguida de recristalização que ocorre durante a deformação.^{lxxvii} Esta fusão parcial consiste na fusão de cristais menos perfeitos que recristalizam na direção do estiramento. A recristalização de um sistema amorfo orientado ou parcialmente orientado resulta em um decréscimo na tensão. Um decréscimo na tensão nominal é a principal característica do ponto de escoamento.¹⁵ Alguns estudos têm confirmado que o mecanismo proposto por Flory e Yoon ocorre em polietilenos lineares no ponto de escoamento.^{lxxviii,lxxix} Embora ainda exista muita discussão a cerca dos mecanismos envolvidos no processo de escoamento, existe concordância de que devem ser levados em conta tanto mecanismos que ocorram na região cristalina como na região amorfa.^{lxix}

Mandelkern e colaboradores^{lxxx} verificaram que para algumas séries de copolímeros de etileno estudados, a tensão de escoamento variava com as condições de cristalização mesmo mantendo fixa a cristalinidade. As maiores diferenças foram observadas para copolímeros com pesos moleculares mais baixos. A faixa de tensão de escoamento decrescia à medida que o peso molecular do polímero aumentava. A fim de explicar as diferenças observadas no ponto de escoamento para copolímeros com mesmo grau de cristalinidade, a atenção foi colocada na estrutura dos cristalitos lamelares, os quais podem variar de lamelas longas e retas até lamelas pequenas e curvas, para um mesmo peso molecular e espessura de cristal. Concluíram que as variações observadas no ponto de

escoamento correspondiam às mudanças na estrutura cristalina que podiam ser obtidas através de diferentes condições de cristalização.

Em geral, a forma das curvas de força/elongação na região de escoamento depende do peso molecular, do grau de cristalinidade e da estrutura dos cristais.^{lxix, lxxx} A tensão no ponto de escoamento aumenta com o aumento da velocidade de deformação e é uma função linear do grau de cristalinidade.^{lxxvi, lxxxii} Os polímeros semicristalinos podem exibir mais do que um máximo no ponto de escoamento, como consequência de algumas características estruturais do estado cristalino de cadeias estruturalmente irregulares, ou de amostras não homogêneas. Em geral, amostras que apresentam região de escoamento bem definida apresentam pescoço e deformação não homogênea. As amostras que não apresentam região de escoamento, por sua vez, não apresentam pescoços. Aparentemente, existe uma forte correlação entre o processo de escoamento e a formação de pescoços.^{lxxvi, lxxxii, lxxxiii}

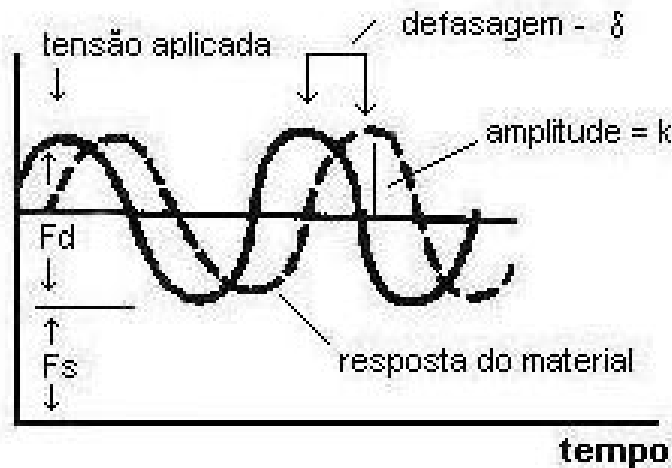
Em muitos casos, polietilenos lineares de alto peso molecular e copolímeros de etileno submetidos a ensaios de tensão/deformação podem ter sua cristalinidade aumentada. Isto se deve ao fato destes polímeros apresentarem cristalinidade baixa, menor ou igual à 40 %. Como existem unidades potencialmente cristalizáveis nestes polímeros, existe a possibilidade de que ocorra cristalização induzida pela deformação. Tem sido constatado que o aumento acentuado observado nas curvas tensão/deformação é causado por cristalização induzida pela deformação.^{lxxiv, lxxxiii}

Quando um polímero isotrópico é submetido a uma força externa, ele geralmente sofre rearranjos estruturais ou sofre orientação. Em polímeros amorfos, as cadeias aleatoriamente enroladas são rearranjadas; em polímeros cristalinos, os cristalitos podem ser reorientados ou completamente rearranjados. Recristalização orientada pode ser induzida pela aplicação da tensão.^{lxxxiv} Quando é estirado até um limite crítico, um polímero cristalino sofre mudanças estruturais que melhoram a organização cristalina, como no alinhamento das cadeias poliméricas (ou ramificações). A cristalinidade aumenta com a elongação, indicando uma recristalização das cadeias situadas fora da região cristalina.^{lxxxv} A orientação afeta as propriedades físicas, tais como tensão e rigidez.

2.8.3 Análise Termo-Dinâmico-Mecânica

Através de experimentos termo-dinâmico-mecânicos (DMTA) é possível analisar o comportamento viscoelástico dos materiais em função da temperatura e da frequência. O DMTA aplica uma força oscilatória, fazendo com que uma tensão

sinusoidal seja aplicada à amostra, gerando uma deformação sinusoidal, conforme esquematizado na Figura 2.13. Uma vantagem do DMTA é que o módulo pode ser obtido a cada momento que uma onda senoidal é aplicada, permitindo obter valores em uma faixa larga de temperatura ou frequência.^{15, lxxvii, lxxxvi, lxxxvii}



Fs – Força estática
Fd – Força dinâmica

Figura 2.13 - Representação esquemática de um experimento dinâmico mecânico.^{lxxxvii}

No DMTA, um módulo complexo (E^*), um módulo elástico (E') e um módulo de perda (E'') podem ser calculados a partir da resposta do material à onda senoidal. Estes diferentes módulos permitem uma melhor caracterização do material, permitindo analisar a habilidade que o mesmo apresenta para recuperar ou armazenar energia (E'), sua habilidade em perder energia (E'') e a razão entre estes efeitos, que é conhecida como tangente de perda ($\tan\delta$).^{lxxvii, lxxxvi, lxxxvii}

$$E^* = E' + E''$$

O módulo de armazenamento representa o componente elástico do comportamento viscoelástico, o qual está em fase com a onda de tensão:

$$E' = E_0 \cos\delta = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos\delta = (f_0/bk) \cos\delta$$

onde δ é o ângulo de fase, b o termo referente à geometria do sistema, f_0 a força aplicada no pico da onda senoidal, k o deslocamento da amostra no pico, σ_0 o máximo de tensão no pico da onda senoidal, ε_0 a deformação no ponto de tensão máxima.

O módulo de perda representa o componente viscoso e está fora de fase com a onda de tensão:

$$E'' = E_0 \sin \delta = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta = (f_0 / bk) \sin \delta$$

A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é conhecida como $\tan \delta$ e é um indicador de quão eficiente o material perde energia devido a rearranjos moleculares e fricção interna. A tangente de delta é geralmente chamada de tangente de perda ou amortecimento.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

onde δ é o ângulo de fase entre os componentes de tensão e deformação.

O DMTA testa os materiais em uma região onde a resposta viscoelástica é linear, em outras palavras, onde a razão entre a tensão e a deformação origina um valor de módulo constante, E ou G. Se este não for o caso, o material sofre deformação plástica, indicando que o mesmo atingiu uma deformação crítica. Acima desta deformação crítica, o material apresenta propriedades diferentes e as equações que avaliam a resposta não podem mais ser aplicadas.

Idealmente o módulo de armazenamento poderia ser considerado igual ao módulo de Young obtido nos experimentos de tensão/deformação clássicos. Entretanto, esta consideração não pode ser levada em conta, visto que o módulo de Young é geralmente calculado dentro de uma faixa de tensões e deformações (como a inclinação de uma curva tensão/deformação na região linear inicial), enquanto E' origina-se do que pode ser considerado um ponto desta reta. Também os experimentos são bem diferentes, nos experimentos de tensão/deformação o material é constantemente estirado, enquanto no teste dinâmico a tensão é aplicada periodicamente.^{lxxxvii}

2.8.4 Propriedades Termo-Dinâmico-Mecânicas de Polietilenos

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

os movimentos moleculares: alguns movimentos são facilmente ativados no campo de baixa força intermolecular das regiões amorfas, enquanto que para que as moléculas pertencentes à região cristalina se tornem ativadas é necessária a elevação da temperatura.^{lxxxvi}

Em geral, polietilenos apresentam algumas transições ou relaxações além da temperatura de fusão. Estas transições secundárias são chamadas α , β e γ em ordem decrescente de temperatura, abaixo da temperatura de fusão.^{lxxxvi,lxxxviii}

A transição α (geralmente observada entre 30°C e 120°C) é observada tanto em polietilenos lineares, polietilenos ramificados como em copolímeros de etileno.ⁱ A variação na intensidade desta transição com o grau de cristalinidade do polímero indica que esta relaxação resulta do movimento de segmentos de cadeia localizados na região cristalina.^{i,lxxxvi,lxxxviii,lxxxix,xc} A dependência da transição α com a cristalinidade foi confirmada através de estudos de cloração do polietileno.^{lxxxvi,lxxxviii} Nestes estudos, foi observado que à medida que a reação de cloração do polietileno era realizada e a cristalinidade ia sendo destruída, a temperatura e magnitude da transição α eram reduzidas até não ser mais observada. Polietilenos lineares com alto grau de cristalinidade apresentam relaxações α bastante intensas, mas em polietilenos ramificados ou copolímeros de etileno, à medida que diminui o grau de cristalinidade é observado um decréscimo na intensidade desta transição e, em muitos casos, ela não é nem mesmo observada.^{i,lxxxvi}

Embora a presença de uma fase cristalina pareça ser essencial na origem da transição α , ainda existem algumas especulações a cerca de sua origem.^{xc} Estudos referentes à cloração de polietileno, realizados por Pereña e colaboradores,^{xcii} mostraram que a transição α apresenta uma contribuição combinada das regiões cristalina e amorfa do polietileno. Boyd, por sua vez, atribuiu a transição α à deformação de regiões amorfas, como conseqüência de uma re-orientação dentro dos cristalitos.^{xciii,xciv,xcv} Segundo ele, a mobilidade dentro da região cristalina pode levar à redistribuição de dobras e junções intercristalinas presentes na camada amorfa. Khanna e colaboradores sugeriram que a transição α resulta de movimentos de segmentos de cadeias ou deformações que ocorrem dentro da região interfacial.^{xcvi}

De uma maneira geral, as considerações sobre a ocorrência da relaxação α levam às seguintes suposições: (a) ela ocorre apenas dentro da fase cristalina^{xcvii} ou (b) ocorre através de uma relaxação originária da interação entre as fases cristalina-amorfa.^{lxxxix,xcviii,xcviii,xcvi} A primeira hipótese atribui a relaxação α à difusão de defeitos dentro da fase cristalina e uma das comprovações seria o fato da

temperatura de relaxação α depender da espessura do cristal. A segunda hipótese atribui a relaxação α à uma relaxação na fase amorfa induzida pela difusão de defeitos dentro da fase cristalina. Neste caso, a difusão de defeitos ao longo dos cristalitos induziria uma deformação mais fraca da lamela que poderia se propagar. Como algumas cadeias moleculares pertencem tanto à fase amorfa como à cristalina, a difusão de defeitos dentro dos cristalitos poderia iniciar alguns movimentos moleculares na fase amorfa então amarrada à lamela.^{xcii} Como a mobilidade dos cristais requer a deformação das regiões interfaciais, foi proposto um mecanismo que atribui a relaxação α aos movimentos nas fases cristalina e interfacial.^{lxxxix}

A relaxação α em polietilenos lineares tem sido explicada como um processo complexo associado com movimentos de rotação-translação de cadeia, torção no interior das lamelas, re-orientação das dobras de cadeia, e estiramento das junções interlamelares causados pelo aumento de espessura da lamela.^{xc,xcii,xcviii,xcix} Estudos realizados com copolímeros etileno/1-buteno mostraram que a temperatura de relaxação α aumenta com o aumento da espessura do cristal.^c Em geral, existe concordância que a temperatura de transição α dependa da espessura do cristalito e das condições de cristalização e recristalização do polímero.^{lxxxviii,xcii,xcvi,ci,cii} Segundo Mandelkern, o grau de cristalinidade exerce apenas um efeito secundário na transição α .ⁱ À medida que a temperatura de cristalização aumenta, a transição α é deslocado para temperaturas mais elevadas.^{i,ciii}

Polímeros não homogêneos ou que apresentam diferentes tamanhos de cristais decorrentes do método e/ou da temperatura de cristalização podem apresentar múltiplas relaxações α , que são geralmente chamadas α_1 e α_2 (ou α e α') e que, na maioria dos casos, aparecem sobrepostas. Os picos α_1 e α_2 podem resultar de dois diferentes grupos de cristalitos com espessuras diferentes.^{xcii,civ,cv}

A relaxação α_2 , que ocorre em temperaturas mais elevadas, é associada com a mobilidade dentro dos cristais, enquanto a relaxação de temperatura mais baixa e menor energia de ativação, α_1 , é relacionada com processos de relaxação entre os cristais ou à mobilidade naquela parte das regiões amorfas onde os movimentos moleculares são restritos pela presença de cristalitos vizinhos.^{ciii} Ambas relaxações α podem também ser atribuídas à difusão de defeitos dentro da lamela.^{xcii}

Visões contraditórias com respeito à origem da relaxação α_1 têm sido encontradas na literatura. Iwayanagi atribuiu o mecanismo de relaxação α_1 ao deslizamento interlamelar, o que contradiz a teoria de Takayanagi no qual a relaxação α_1 estaria associada com o movimento nas camadas de regiões

cristalograficamente desordenadas circundando os cristalitos, ou seja, nas interfaces. A visão de Takayanagi é de que o deslizamento interlamelar induz uma mudança conformacional das cadeias moleculares pertencentes à região interlamelar na faixa de temperatura da transição β , que, segundo ele, estaria associada à transição vítrea. Ainda segundo Takayanagi, a hipótese de que α_1 seria atribuída principalmente à região interfacial, na qual as cadeias moleculares estariam orientadas aproximadamente paralelas às cadeias moleculares nos cristais, com alguma distorção de conformação e incapazes de se acomodarem no retículo cristalino regular seria mais adequada.^{lxxxvi,lxxxix}

Por outro lado, parece não haver dúvidas de que a transição α_2 esteja relacionada com as relaxações que ocorrem dentro da fase cristalina, principalmente considerando o fato de que a temperatura da transição α_2 aumenta com o aumento da espessura da lamela e que esta depende basicamente das condições de cristalização. Tais movimentos moleculares são mais difíceis de ocorrer do que aqueles associados com a relaxação α_1 porque o ambiente molecular no retículo cristalino regular faz com as moléculas estejam mais rigidamente ligadas do que nas regiões interfaciais (intermosaic boundaries). Por isso, a α_2 é observada em temperaturas mais elevadas ou frequências mais baixas do que a α_1 .

As relaxações β e γ são diferentes em origem à relaxação α . Quando a cristalinidade é destruída, a transição α desaparece, mas as relaxações γ e β são observadas. A magnitude da transição β aumenta à medida que o número de átomos de carbono terciário aumenta. O mesmo efeito é observado se os átomos de carbono terciário são inseridos por copolimerização ou através de reticulação.^{i,lxxxviii}

Em muitos polímeros cristalinos, as relaxações β e γ são proeminentes e facilmente observadas. Uma hipótese que aponta diferenças profundas entre as relaxações β e γ é de que o processo β envolva movimentos de segmentos de cadeias generalizados, de longo alcance, através de rotação das ligações de maneira similar à transição vítrea em polímeros completamente amorfos. A relaxação γ , por sua vez, envolve movimentos mais localizados, de pequeno alcance, em uma matriz que está “congelada” em relação ao movimento generalizado dos segmentos, semelhante às relaxações abaixo da transição vítrea em polímeros completamente amorfos.^{xciii}

A transição β (geralmente observada entre -50°C e 20°C) é observada em polietilenos ramificados e copolímeros de etileno. No entanto, ela é apenas observada em polietilenos lineares de alto peso molecular.¹ Esta transição tem sido muito estudada e inúmeras discussões e explicações contraditórias a cerca de sua

origem têm sido publicadas. Aparentemente, a intensidade desta transição está relacionada ao teor de ramificação e ao grau de cristalinidade, visto que é observado um aumento na sua intensidade à medida que aumenta o teor de comonômero em copolímeros de etileno. Alguns autores estabeleceram uma relação entre o teor de ramificação e a magnitude desta transição e a atribuíram aos movimentos de segmentos de cadeias que ocorrem na região interfacial de polímeros semicristalinos.^{lxxxviii, cvi, cviii} Outros autores atribuem a transição β à transição vítrea, visto que sua intensidade aumenta à medida que aumenta o conteúdo amorfo.^{xciv, xcv, xcvi, cvii} Com base em estudos de ^{13}C -NMR e tempo de correlação, Dechter e colaboradores^{cviii} encontraram evidências de que esta transição não poderia ser atribuída à transição vítrea. Os tempos de correlação obtidos eram muito baixos para serem associados com a transição vítrea. Concluíram que a transição β está relacionada aos movimentos de segmentos de cadeias desordenadas localizadas na região interfacial e não está relacionada com movimentos de cadeias completamente amorfas.^{cvi, cviii}

A observação da transição β em copolímeros, em polímeros com ramificações longas e em polímeros de alto peso molecular sugere uma possível relação entre o conteúdo interfacial e a intensidade da transição β .^{lxxxviii, cvi} Análises de dados experimentais mostraram que apenas a presença de um alto conteúdo não cristalino não é suficiente para que a transição β seja observada. A presença de material cristalino e não-cristalino é um requerimento necessário. Além disso, mantendo constante o grau de cristalinidade, a intensidade da transição β aumenta substancialmente com o conteúdo interfacial. Mandelkern mostrou que quando o conteúdo interfacial é baixo, menor do que 5-7%, a transição β não é observada para diferentes amostras de polietileno cristalizadas de diferentes formas. No entanto, quando o conteúdo interfacial é maior do que 10 %, as mesmas amostras apresentam transição β bem definida. Esta análise mostra porque a transição β em polietileno linear tem sido objeto de tanta controvérsia. Em polímeros lineares, um valor suficientemente alto de conteúdo interfacial, necessário para assegurar a observação desta transição, está associado com frações de alto peso molecular apenas.ⁱ

Segundo Mandelkern,ⁱ a temperatura da transição β não depende da espessura do cristalito, mas da natureza química e concentração de comonômero. Assim, cada copolímero apresenta sua própria transição β .^{lxxxviii} A influência da natureza química do comonômero na transição β tem sido confirmada por outros pesquisadores.^{xli, c, civ, cix, cx, cxi} Clas e colaboradores concluíram que a magnitude da

transição β não depende apenas da concentração de região interfacial, mas também da sua natureza.^{cxix} Segundo Compañ e colaboradores,^{civ} à medida que as ramificações se tornam mais volumosas, a relaxação β se desloca para temperaturas mais elevadas. A morfologia do polímero também afeta a magnitude e a temperatura da transição β . Em amostras de polietileno apresentando estruturas supermoleculares diferentes, foi observado que a amostra com estrutura supermolecular mais organizada apresentava transição β em temperatura mais elevada. A observação de múltiplos picos ou ombros pode ser uma indicação de heterogeneidade morfológica.^{cxii}

A transição γ é geralmente observada entre $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ela tem sido associada com um processo de relaxação único, de natureza predominantemente amorfa, mas com outras relaxações sobrepostas.^{xcvi} Alguns autores têm relacionado esta transição com a transição vítrea.^{i,lxxxvi} A maioria dos estudos parece concordar que o melhor modelo para descrever a transição envolve um movimento do tipo “crankshaft” de segmentos poliméricos curtos, requerendo um mínimo de três unidades metileno.^{lxxxvi,xcvi,c}

A transição γ se torna mais definida (estreita e intensa) e deslocada para temperaturas maiores com o decréscimo das ramificações em polietilenos, sendo isto atribuído ao estreitamento dos tempos de relaxação associado com o movimento de um pequeno número de unidades CH_2 .^{cvi} À medida que a cristalinidade do polietileno aumenta (pelo decréscimo do número de ramificações), não apenas o número, mas também o tamanho das áreas amorfas vai decrescer devido à menor probabilidade de que dois pontos de ramificação ocorram próximos um do outro na mesma molécula ou em cadeias adjacentes. Seria esperado, assim, que a faixa de tempos de relaxação associada com oscilações dos segmentos de cadeia se tornasse mais estreita. Este estreitamento do pico γ à medida que o percentual de cristalinidade aumenta tem sido verificado em muitos trabalhos.^{cvi,cix,cxiii}

De uma maneira geral, ainda existe muita discussão envolvendo as transições β e γ de polietilenos. A principal questão envolvida parece ser a definição de qual das duas está relacionada com a transição vítrea do polietileno.^{lxxxix} No entanto, a própria temperatura de transição vítrea (T_g) do polietileno é motivo para muitas discussões.^{cxiv,cxv,cxvi,cxvii,cxviii,cxx}

Vários estudos com resultados conflitantes tentando definir a T_g do polietileno são encontrados na literatura e, em geral, existem três faixas de temperatura geralmente indicadas: (1) entre $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{cxvii,cxviii}, (2) $\approx -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{cxix,cxx} e (3) entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.^{cxiv} As temperaturas (1) e (3) relacionariam a T_g com as

transições γ e β , respectivamente. Independente das justificativas para cada uma delas, o que deve ser levado em conta é o fato de que a Tg de um polietileno linear apresentando estrutura lamelar sólida provavelmente não apresenta todas as características físicas da Tg de um polímero totalmente amorfo. As formas amorfas de polímeros cristalinos lineares não são sob hipótese alguma idênticas às formas amorfas de outros polímeros não cristalinos. Cadeias poliméricas em regiões amorfas de polímeros semicristalinos não são necessariamente idênticas, estrutural e dinamicamente a cadeias similares em polímeros completamente amorfos. Algumas cadeias amorfas podem estar amarradas aos cristalitos como cílios pendentes, como laços (apertados ou frouxos) ou como moléculas de ligação entre as lamelas. Tal ligação restringe a mobilidade da cadeia e modifica as propriedades mecânicas do material amorfo, modificando também as transições amorfas. Assim, para que se possa associar as relaxações em questão com a transição vítrea é necessário que o conceito de fração amorfa seja definido, visto que o amorfo puro não pode ser obtido.^{lxxxix,xciii,cxx}

A transição vítrea é bastante afetada pela presença de cristalitos nos polímeros. A intensidade e largura deste processo são, respectivamente, menor e maior do que aquelas encontradas no mesmo sistema no estado amorfo. Além disso, muitas vezes, a transição vítrea não é facilmente observada por DSC em alguns polímeros semicristalinos, principalmente quando sua localização é próxima a do processo de fusão. Conseqüentemente, a determinação da Tg por DSC convencional em polietileno e seus copolímeros com α -olefinas deve ser cuidadosamente analisada.^{cx}

A maioria dos estudos das propriedades termo-dinâmico-mecânicas de polietilenos realizados até hoje tem utilizado homo e copolímeros sintetizados com sistemas catalíticos tradicionais (Ziegler-Natta e Philips).^{c,cix,cxxi} Nos últimos três anos, vários estudos envolvendo polietilenos sintetizados com catalisadores metalocênicos têm sido apresentados.^{cxiii,cxxii,cxxiii,cxxiv} Embora os polímeros obtidos com sistemas metalocênicos sejam mais homogêneos e, por isso, mais adequados para que se possa estabelecer a influência da estrutura molecular e morfologia nas propriedades termo-dinâmico-mecânicas, pouco tem sido acrescentado quanto às discussões a cerca das transições α , β e γ .

Keating e Lee^{lxv} estudaram vários copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metalocênicos e com catalisadores Ziegler-Natta e concluíram que a distribuição do comonômero na cadeia influencia a intensidade e a temperatura da transição β .

Nitta e Tanaka, estudando polietilenos sintetizados com catalisador metallocênico, concluíram que, embora a relaxação β seja observada tanto em polietilenos lineares de alto peso molecular como em polietilenos ramificados, o mecanismo molecular responsável pela relaxação β é bem diferente para o polietileno ramificado e para o polietileno linear. Nestes estudos, a relaxação β do polietileno linear de alto peso molecular foi atribuída à transição vítrea de moléculas de ligação (laços e alças) nas camadas amorfas. No caso do polietileno ramificado, a relaxação β estaria associada com o movimento molecular das cadeias amorfas cujas ramificações estivessem restritas pelos cristais lamelares.^{cxxii}

3. OBJETIVOS

- Obtenção de copolímeros etileno/ciclodienos e etileno/cicloolefinas sintetizados com o sistema catalítico metallocênico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO, avaliando a influência da temperatura de polimerização e concentração inicial de comonômero na atividade catalítica, incorporação de comonômero e propriedades dos copolímeros obtidos. Caracterização da estrutura dos copolímeros obtidos.
- Estudar a influência do tipo e teor de comonômero nas propriedades termodinâmicas, estruturais e mecânicas, bem como na morfologia de copolímeros de etileno, utilizando vários tipos de comonômeros lineares e cíclicos e uma larga faixa de composição.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Solventes Utilizados

Os principais solventes e reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Acetona: Grupo Química e Nuclear, grau de pureza PA, usado como recebido.
- Ácido Clorídrico: LabSynth, concentração 99%, usado como recebido.
- Álcool Etilico: Nuclear, grau de pureza PA ou comercial, usado como recebido.
- Álcool Metílico: Nuclear, grau de pureza pA, usado como recebido.
- Benzeno deuterado: Aldrich, grau de pureza PA, usado como recebido.
- Benzofenona: Aldrich, usado como recebido.
- Catalisador *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂, Witco, usado na forma de uma solução em tolueno destilado.
- Ciclohexeno: Merck, grau de pureza > 99 %, usado como recebido
- Ciclopentadieno: obtido a partir do craqueamento do dicitlopentadieno (item 4.2.3)
- Ciclopenteno: Merck, grau de pureza >97%, usado como recebido
- Cicloocteno: Merck, grau de pureza >95%, usado como recebido
- Copolímeros etileno/ α -olefinas: sintetizados pela Prof. Griselda Galland, UFRGS
- Copolímeros etileno/1-octadeceno: sintetizados pelo grupo do Prof. Raul Quijada, Universidad de Chile
- Dicitlopentadieno: Petrobrás, submetido a craqueamento e destilação (item 4.2.4)
- orto-Diclorobenzeno: Merck, grau de pureza PA, usado como recebido
- n-Hexano: procedência OPP Petroquímica, grau “polímero”, armazenado sob peneira molecular 4 Å e argônio
- Metilaluminoxana (MAO): Witco, grau de pureza PA, concentração 4,8 % m/m de Al em tolueno, usado como recebido.
- Norborneno: Merck, grau de pureza 99.9%, usado na forma de solução em tolueno destilado.
- Polibutadienos hidrogenados (HPBD): amostras pertencentes ao grupo da Prof. Alamo
- Tolueno: Nuclear, Grupo Química, grau de pureza PA, foi refluxado com sódio metálico na presença de benzofenona e destilado sob argônio.
- 1,2,4-Triclorobenzeno: Merck ou Aldrich, grau de pureza HPLC, aditivado com anti-oxidante BHT, filtrado.
- Trimetilalumínio (TMA): procedência OPP Petroquímica, solução em tolueno (\approx 10 % v/v)
- Vinilciclohexano: Aldrich, + 99 % de pureza, usado como recebido
- Vinilciclohexeno: procedência Petroflex, submetido à tratamento prévio (item 3.2.2)

4.2 Gases Utilizados

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

- Etileno: procedência Copesul, grau “polímero”. A secagem do mesmo foi feita através de peneira molecular 4Å em duas colunas de 40 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro

4.3 Purificação de Reagentes e Solventes

Alguns comonômeros utilizados nas reações de polimerização foram previamente purificados.^{cxxv}

4.3.1 Vinilciclohexeno

Para eliminação de impurezas, o monômero foi agitado com uma solução aquosa de bissulfito de sódio em uma pera de decantação, e mantido em repouso por algumas horas até separação completa das fases. A operação foi repetida até que a solução inicialmente alaranjada ficasse amarelada. A seguir, foram realizadas lavagens sucessivas com água destilada. Adicionou-se, então, CaCl_2 anidro para secagem. Pouco antes das reações de polimerização, o comonômero foi filtrado e destilado sob argônio.

4.3.2 Ciclopentadieno

À temperatura ambiente, o comonômero ciclopentadieno espontaneamente dimeriza à dicitlopentadieno.^{cxxvi} Assim, algumas horas antes das reações de copolimerização, foi realizado o craqueamento do dímero. Para isto, foi montado um sistema de destilação à pressão atmosférica. À 170 °C, o dímero é termicamente dissociado e o monômero ciclopentadieno começa a ser destilado (41-42 °C), sob argônio. O monômero foi coletado em um frasco Schlenk e mantido à -10 °C até o momento de ser utilizado.

4.3.3 Dicitlopentadieno

O dímero foi submetido ao mesmo tratamento utilizado para o ciclopentadieno, porém, após a destilação, o mesmo foi mantido sob argônio, à temperatura ambiente, durante dois dias a fim de que dimerizasse novamente.

4.4 Reações de Polimerização

As reações de copolimerização de etileno com dienos e olefinas cíclicas foram realizadas em um reator de vidro de 1L, contendo uma camisa externa para

controle da temperatura e um agitador mecânico. A Figura 4.1 apresenta um esquema do sistema utilizado.

Inicialmente, o reator e todo material utilizado nas reações foram mantidos em estufa à 150 °C por 3 horas. O reator foi montado à quente, sob atmosfera de argônio e, a seguir, lavado com 400 mL de n-hexano e 5 mL de uma solução (10 %) de trimetilalumínio (TMA) ou metilaluminoxano (MAO), durante 20 minutos, sob agitação e argônio.

Para as reações de polimerização foram adicionados 300 mL de tolueno e uma alíquota de metilaluminoxano, MAO, (razão Al/Zr =1750) sob fluxo de argônio. A seguir, o argônio foi substituído por eteno (1,6 bar) e foram adicionados o comonômero e a solução do catalisador *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ em tolueno ($1,9 \times 10^{-6}$ mol). A temperatura de reação foi controlada por um banho termostático e monitorada por um termopar. Após 30 minutos, a mistura reacional foi transferida para um recipiente contendo etanol acidificado (1,0% v/v) e 0,05mol% de anti-oxidante BHT. A seguir, a mistura foi filtrada, lavada com etanol e água destilada várias vezes e colocada para secar sob vácuo até a obtenção de peso constante.

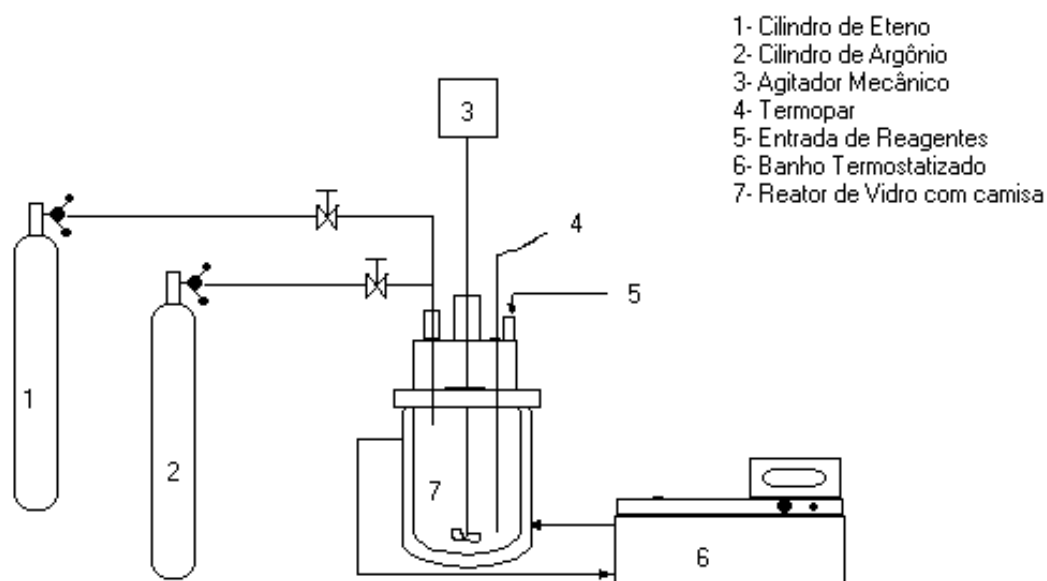


Figura 4.1 - Aparelhagem utilizada nas reações de copolimerização.

4.5 Caracterização

4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($^1\text{H-NMR}$) e de Carbono($^{13}\text{C-NMR}$)

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizadas em um espectômetro Varian Inova 300 operando à 300 MHz e temperatura de 120 °C. As condições utilizadas durante a análise foram: tempo de aquisição de 1,5 s, tempo de relaxação de 4s e ângulo de pulso de 70°. As soluções poliméricas foram preparadas em o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20 % v/v) em tubo de 5mm de diâmetro.

O teor de comonômero incorporado nos copolímeros foi determinado através de $^1\text{H-NMR}$ e/ou $^{13}\text{C-NMR}$.

4.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O peso molecular e distribuição de peso molecular dos copolímeros foram determinados através de GPC, em um equipamento WATERS 150 CV-plus, equipado com um refratômetro diferencial óptico, modelo 150 C e três colunas, tipo Styragel HT (HT3, HT4, HT6). 1,2,4-triclorobenzeno foi utilizado como solvente e as análises foram realizadas à 140°C, com fluxo de solvente de 1mL/min. Os pesos moleculares foram calculados utilizando-se uma curva de calibração universal obtida a partir de 20 padrões monodispersos de poliestireno, 2 padrões de polietileno e 3 padrões de polipropileno. Os valores das constantes de Mark-Houwink (“K” e “a”) utilizados foram: $K = 0,000395 \text{ mL/g}$ e $a = 0,726$, referentes ao polietileno linear em TCB à 140°C.^{cxxvii}

4.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em dois instrumentos:

1) um instrumento de DSC da Polymer Laboratories, sob nitrogênio, e conectado a um sistema de resfriamento utilizando nitrogênio líquido permitindo atingir temperatura controlada mínima de até -150 °C. O instrumento foi calibrado utilizando-se índio como padrão e safira para correção da linha de base. Para a determinação da T_m e do calor de fusão, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente à 160°C, mantidas em 160°C por 5 minutos, resfriadas de 160°C à - 50°C, mantidas em - 50°C por 5-10 minutos e aquecidas de -50°C à 160

°C, à velocidade de 10 °C/min. Os valores de T_m e de calor de fusão foram obtidos no segundo aquecimento.

Para a determinação da T_g, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 180°C, mantidas nesta temperatura por 2 minutos, resfriadas de 180°C à -150°C, mantidas nesta temperatura por 5-10 minutos e aquecidas até 180 °C, à velocidade de 20 °C/min. O valor da T_g foi obtido no segundo aquecimento.

2) um instrumento DSC-7 da Perkin-Elmer sob nitrogênio e conectado a um sistema de resfriamento que permite atingir temperaturas controladas abaixo da temperatura ambiente (até -20 °C). O instrumento foi calibrado utilizando-se Índio como padrão.

Dois procedimentos diferentes foram adotados:

- para determinação das temperaturas de fusão e entalpia de fusão, as amostras fundidas foram rapidamente resfriadas (velocidade nominal: 200°C/min) de 150 °C à -20 °C, mantidas nesta temperatura por alguns minutos e, a seguir, aquecidas de -20 °C à 150 °C, à velocidade de 10 °C/min.
- para os estudos referentes ao tratamento térmico (*annealing*) das amostras à temperatura ambiente, o procedimento será descrito no item 5.4.2.2.

Para as análises, foram utilizados em torno de 3 mg de amostra na forma de filmes. Os calores de fusão das amostras foram calculados a partir da área dos picos endotérmicos e convertidos para grau de cristalinidade assumindo-se 290J/g^{xliii} como o calor de fusão do polietileno totalmente cristalino.

4.5.4 Difração de Raios-X

Parte das medidas de raios-X foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS em um difratômetro Siemens D-500, utilizando radiação de CuK_α filtrada como fonte ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados em uma faixa angular (2 θ) entre 4° e 50° e ângulo de passo de 0,05°. Os copolímeros foram utilizados na forma de filmes com espessura em torno de 0,2-0,3 cm. Estes experimentos fazem parte do item 5.2.1 (Propriedades Mecânicas).

As demais medidas (item 5.3) foram realizadas no MARTECH (Materials Research and Technology Center) da Florida State University em um difratômetro Siemens D500 operando à 30 MA e 40 kV. Radiação de CuK_α filtrada foi utilizada como fonte. Os dados foram coletados em uma faixa de 2 θ entre 5° and 45° e ângulo de passo de 0,02°. O difratômetro foi calibrado com quartzo e corundum.

Os difratogramas obtidos para as amostras fundidas e parcialmente fundidas foram obtidos à 150 °C e 90 °C, respectivamente, no modo de reflexão usando um difratômetro Siemens D500 theta-theta operando à 30 mA e 40 KV. Radiação $\text{CuK}\alpha$ filtrada foi usada como fonte. O equipamento foi previamente calibrado através da medida da posição dos picos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). A calibração da temperatura foi realizada utilizando-se benzila (p.f. 95°C) como padrão. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 90 °C com uma velocidade de aquecimento de aproximadamente 15 °C/min e mantidas por 10 minutos nesta temperatura antes da coleta dos dados. Os dados foram coletados em uma faixa 2θ entre 5° e 45°, com ângulo de passo de 0,02°. Então, a amostra foi aquecida à 150 °C, mantida nesta temperatura por 10 minutos, e os dados foram coletados na mesma faixa angular usada anteriormente.

Um programa de ajuste de curva, Graphic Relational Array Management System (GRAMS), foi utilizado na análise dos difratogramas obtidos. Os componentes cristalino e amorfo foram separados por deconvolução das curvas, usando uma combinação de funções Lorentziana e Gaussiana. A análise detalhada será descrita no item 5.3.

4.5.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento montado pelo Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS. O sistema usa como fonte de excitação um laser HeNe (632,8 nm). A luz espalhada é coletada por um microscópio, seguida por um filtro holográfico notch e dispersa por um monocromador modelo Jobin-Yvon HR 320 equipado com uma grade de difração holográfica com 1800 linhas/mm. Adaptado ao monocromador está um detector CCD (EG&G Princeton Applied Research, modelo 1530-C-1024S), refrigerado com nitrogênio líquido.

As análises foram realizadas à temperatura ambiente e as amostras (filmes) não precisaram de nenhuma preparação especial.

4.5.6 Ensaios de Tensão/Deformação

Os ensaios de tensão/deformação foram realizados à 50 mm/min, em uma máquina universal de ensaios Wolpert TZZ, à temperatura ambiente. Entre cinco e dez amostras de cada polímero foram testadas, na forma de filmes com dimensões: 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessura na faixa de 0,2-0,3 mm,

segundo ASTM D882-91. Para obtenção dos filmes, os copolímeros foram prensados em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, em temperaturas 30-35°C acima da sua temperatura de fusão e resfriados à temperatura ambiente ($21 \pm 1^\circ\text{C}$).

4.5.7 Ensaios Termo-dinâmico-mecânicos

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em um DMTA, Dynamic Mechanical Thermal Analyser MK II Instrument, da Polymer Laboratories, no módulo de tensão. Filmes retangulares com dimensões médias de 5 mm de largura, 9-13 mm de comprimento e espessura entre 0,2-0,3 mm foram utilizados. As medidas foram realizadas em três frequências diferentes: 1, 3 e 10 Hz. A faixa de temperatura utilizada variou de -150°C até temperatura próxima da temperatura de fusão de cada copolímero (50°C à 180°C , dependendo da amostra utilizada), com velocidade de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Os filmes das amostras foram preparados em uma prensa Carver e resfriados à temperatura ambiente ($21 \pm 1^\circ\text{C}$), algumas amostras foram resfriadas em água à 0°C e à 23°C (indicadas no texto).

4.5.8 Densidade

As medidas de densidade foram realizadas à 23°C em uma coluna de gradiente de densidade de trietilenoglicol/2-propanol calibrada com 16 esferas de vidro padrão com densidades entre 0,8850 e 0,9570. Duas colunas com faixas de densidade entre 0,8850 - 0,9072 e 0,8975 - 0,9570 foram utilizadas. Foram utilizados filmes dos copolímeros, os quais foram resfriados em água ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) a partir do estado fundido. Para cada copolímero foram utilizados três corpos de prova. As densidades foram convertidas ao grau de cristalinidade pela relação de volume específico proposta por Chiang e Flory.^{liii}

4.5.9 Espalhamento de Luz de Baixo Ângulo (SALS)

Os experimentos por SALS foram realizados em um instrumento similar ao esquema apresentado na Figura 2.10 (item 2.5.4.1), à temperatura ambiente. Foram utilizados filmes das amostras, colocados entre lâminas de vidro (utilizadas em microscopia).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese dos Copolímeros de Etileno

Copolímeros de etileno com olefinas cíclicas (norborneno, vinilciclohexano, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) e dienos cíclicos (1,3-ciclopentadieno, dicitlopentadieno e 4-vinil-1-ciclohexeno), com diferentes teores de comonômero, foram sintetizados utilizando-se o sistema catalítico metalocênico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO. A fim de obter resultados reprodutíveis, todas reações foram repetidas no mínimo três vezes.

Muitos parâmetros influenciam as reações de copolimerização e a estrutura dos copolímeros obtidos, entre eles: o tipo e quantidade de catalisador, razão cocatalisador/catalisador, temperatura de reação, solvente utilizado, tipo e quantidade de comonômero adicionado.

A escolha do sistema catalítico e das condições experimentais utilizadas foi baseada nos estudos de copolimerização de etileno com α -olefinas realizados por Galland,¹³ nos quais foram avaliados diferentes catalisadores metalocênicos e diferentes razões [Al]/[Zr], entre outros parâmetros reacionais. Como as propriedades dos copolímeros de etileno com ciclodienos e com cicloolefinas serão comparadas com as propriedades de alguns copolímeros de etileno/ α -olefinas sintetizados por Galland,¹³ algumas condições experimentais foram mantidas constantes a fim de minimizar a quantidade de variáveis que pudessem influenciar nas propriedades e estrutura destes copolímeros.

5.1.1 Copolímeros de Etileno/Ciclodienos

Nas reações de copolimerização de etileno com dienos cíclicos foram mantidos constantes a concentração e tipo de catalisador, a pressão de eteno e a razão cocatalisador/catalisador (ver parte experimental, item 4.4), porém foram variados a temperatura de reação, a concentração e o tipo de comonômero adicionado. Os comonômeros utilizados foram 1,3-ciclopentadieno (CP), dicitlopentadieno (DCP) e 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH), cujas estruturas estão representadas na Figura 5.1.

Foram testadas três temperaturas de polimerização (30°C, 40°C e 60°C), a fim de verificar a influência das mesmas na atividade catalítica, no teor de comonômero incorporado e no peso molecular.

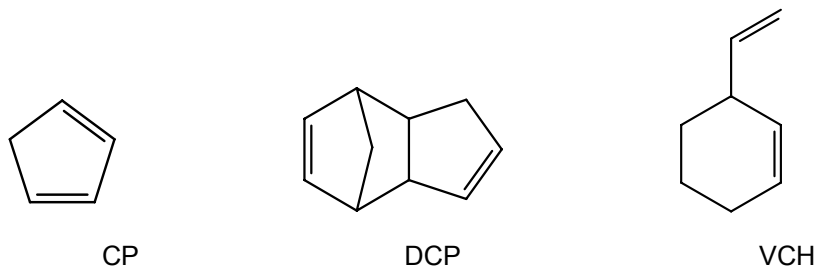


Figura 5.1 - Estruturas dos ciclodienos utilizados.

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam as atividades catalíticas obtidas na copolimerização de etileno com ciclopentadieno, dicyclopentadieno e 4-vinil-1-ciclohexeno, respectivamente, em função da concentração inicial de comonômero no meio reacional e da temperatura de copolimerização. Em todas as reações de copolimerização, as maiores atividades catalíticas foram obtidas à 60°C, independente da quantidade e tipo de comonômero presente no meio reacional. Aumento semelhante da atividade catalítica com o aumento da temperatura de reação, já foi observado por outros pesquisadores em reações de copolimerização de etileno com α -olefinas utilizando catalisadores metalocênicos.^{13,20,28}

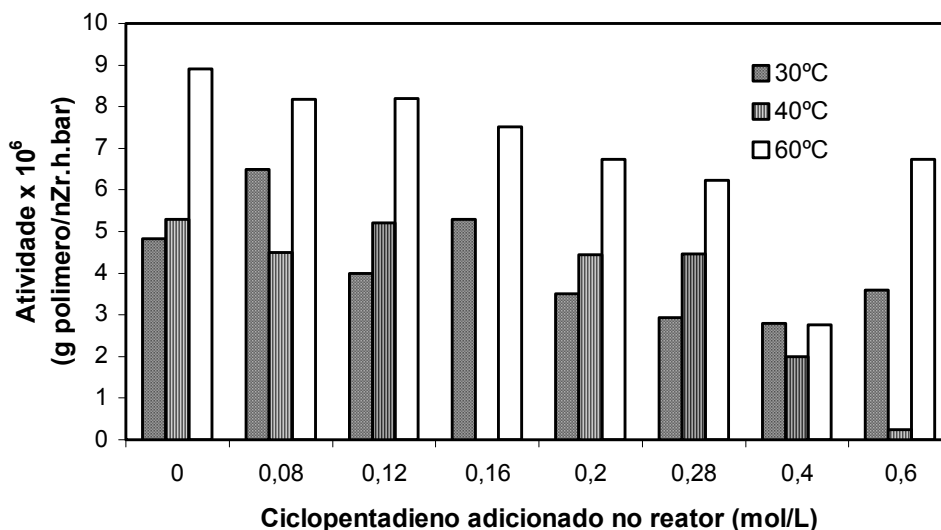


Figura 5.2 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de ciclopentadieno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.

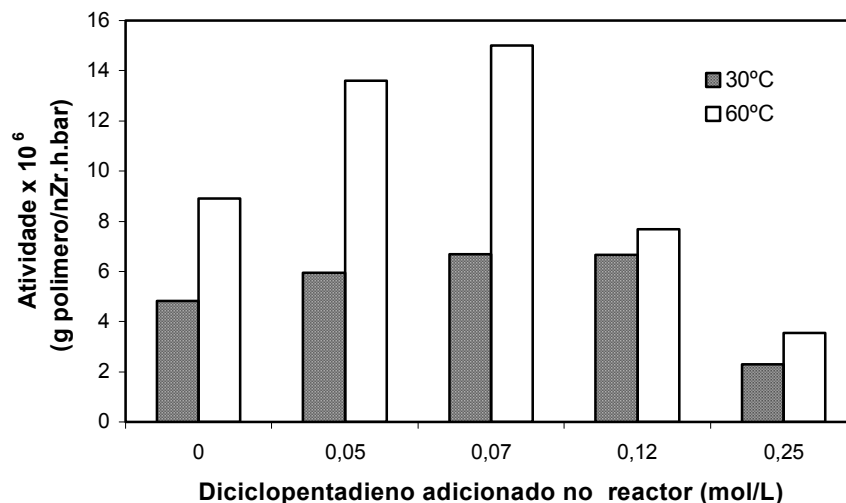


Figura 5.3 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de diciclopentadieno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.

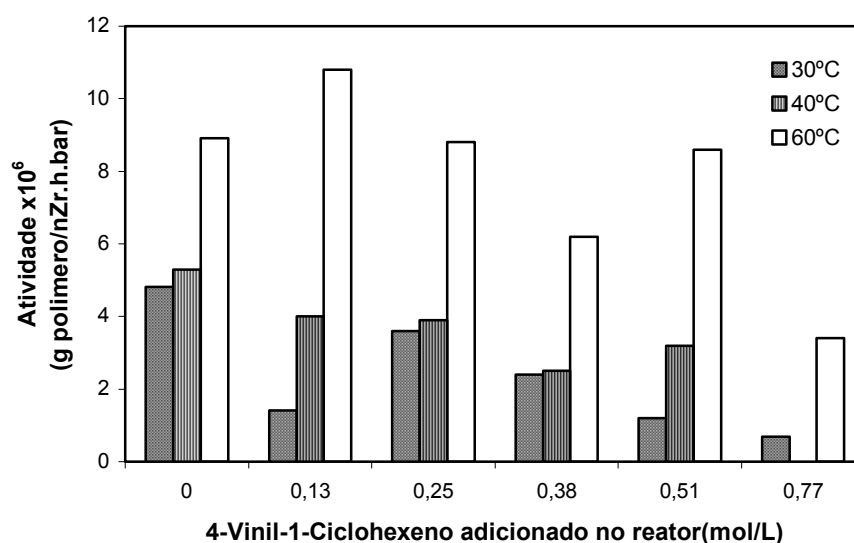


Figura 5.4 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de 4-vinil-1-ciclohexeno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.

Foi observado um efeito da concentração de comonômero na atividade catalítica das copolimerizações de eteno com diciclopentadieno e eteno com 4-vinil-1-ciclohexeno à 60°C, semelhantemente ao que tem sido constatado na copolimerização de etileno com α -olefinas.^{11,cxxviii} A atividade catalítica aumentou

com a concentração de DCP até 0,07 M e até 0,13 M para o VCH, porém, foi observado um decréscimo da mesma para concentrações acima destes valores (Figuras 5.3 e 5.4). Muitas considerações têm sido feitas a fim de explicar este aumento na atividade catalítica a baixas concentrações de comonômero.^{55,cxxix} Uma delas atribui este fenômeno à maior solubilidade do copolímero com relação ao homopolímero de etileno, o que favorece a difusão do monômero até o centro ativo. Uma segunda explicação seria a ativação de novos sítios catalíticos pelo comonômero. Após uma determinada concentração de comonômero, a velocidade da reação decresce provavelmente devido às velocidades mais baixas de reação dos comonômeros DCP e VCH se comparados com o etileno. Devido a efeitos estéricos, a inserção de uma nova molécula deve ser muito mais lenta quando a espécie ativa for [R-ciclodieno-catalisador] do que quando for [R-etileno-catalisador].⁵⁵

No caso da copolimerização de etileno com ciclopentadieno, este efeito do comonômero só foi observado à 30°C para a concentração mais baixa de CP utilizada (0,08 mol/L). Nas demais reações, a atividade catalítica diminuiu com o aumento da concentração de CP no meio reacional. Entre os ciclodienos estudados, as copolimerizações com o comonômero DCP foram aquelas que apresentaram maiores atividades catalíticas.

5.1.1.1 Caracterização dos copolímeros por ¹H-NMR e ¹³C-NMR

A composição dos copolímeros etileno/ciclodienos foi determinado através de ¹H-NMR e ¹³C-NMR.

5.1.1.1.1 Copolímeros EDCP e ECP

Os copolímeros ECP e EDCP, cujas cadeias poliméricas estão esquematizadas na Figura 5.5, foram estudados através de ¹H-NMR e ¹³C-NMR.

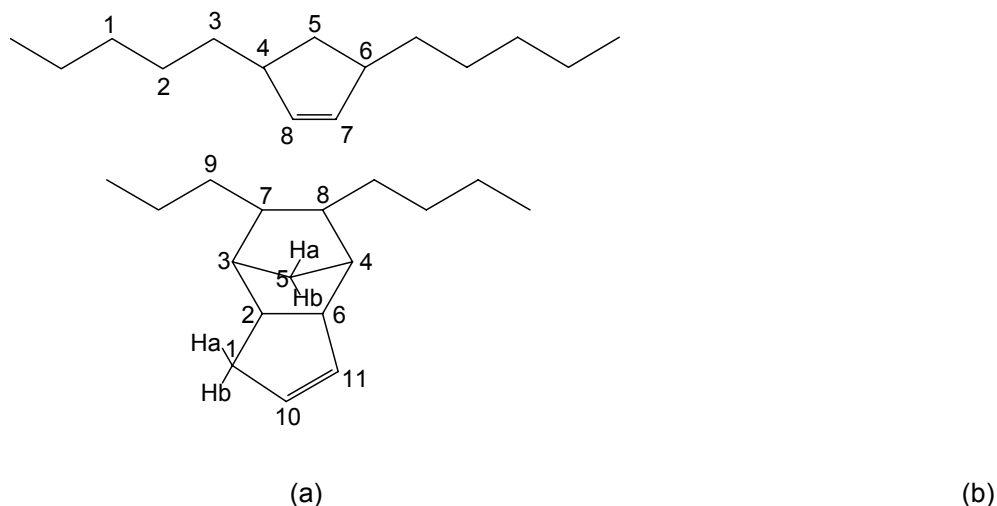


Figura 5.5 - Representação esquemática dos copolímeros (a) ECP, (b) EDCP.

Espectros típicos de $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ obtidos para estes copolímeros são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 e os assinalamentos de cada pico se encontram nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. Os assinalamentos dos espectros de $^{13}\text{C-NMR}$ foram feitos com base na literatura,^{70,xxxx} porém os assinalamentos dos espectros de $^1\text{H-NMR}$ foram realizados com a ajuda de Heteronuclear Chemical Shift Correlation (HETCOR), cujo espectro obtido para um copolímero EDCP pode ser visto na Figura 5.8. No espectro de HETCOR, os eixos “x” e “y” representam, respectivamente, os deslocamentos químicos (δ) dos átomos de carbono e hidrogênio dos copolímeros EDCP. Os assinalamentos dos picos cruzados em cada δ (carbono/próton) são apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2. Os números atribuídos a cada pico cruzado na Figura 5.8 correspondem aos átomos da estrutura do copolímero EDCP (Figura 5.5b).

Pela análise dos espectros de $^1\text{H-NMR}$ dos copolímeros ECP e EDCP (Figura 5.6 (a) e (b), respectivamente), foi observado que os mesmos são bastante similares exceto pelo fato de que os espectros dos copolímeros ECP apresentam algumas diferenças nas intensidades dos picos vinílicos (picos 8 e 9) e uma ressonância adicional, o pico à 2,63 ppm (pico 6'), que não foi observado nos espectros dos copolímeros EDCP. As ressonâncias dos prótons vinílicos, localizados em 5,54 ppm (pico 8) e 5,63 ppm (pico 9), apresentam a mesma intensidade nos copolímeros EDCP (Figura 5.6b), mas no caso dos copolímeros ECP, o pico em 5,63 ppm apresenta maior intensidade.

A similaridade entre os espectros dos copolímeros EDCP e ECP sugere que os copolímeros ECP não sejam apenas copolímeros de etileno com CP, mas uma mistura de copolímeros ECP e EDCP, ou melhor, um terpolímero de etileno, ciclopentadieno e dicitlopentadieno. Esta conclusão vem do fato do comonômero

CP dimerizar facilmente à temperatura ambiente.^{cxxvi} Como as reações de polimerização foram realizadas à 30°C, 40°C e 60°C, é provável que o mesmo dimerize durante as reações. Além disso, a presença das ligações duplas conjugadas torna o CP muito estável para reagir rapidamente com etileno. Considerando que a dimerização provavelmente ocorra muito mais rapidamente, a maior parte do CP deve dimerizar no meio reacional antes de reagir com o etileno, originando DCP. Neste caso, ocorre a copolimerização do etileno com o dímero DCP e apenas uma pequena quantidade de CP é incorporada no polímero (Fig 5.5a), mais provavelmente em uma inserção do tipo 1,3, visto que apenas um tipo de próton vinílico (pico 9 na Figura 5.6a) é observado, originando um terpolímero de etileno com incorporações de CP e DCP da maneira esquematizada na Figura 5.5. Se o produto da adição 1,2 do CP estivesse presente, os prótons vinílicos não seriam equivalentes e o espectro de ¹H-NMR apresentaria duas ressonâncias extras na região vinílica.

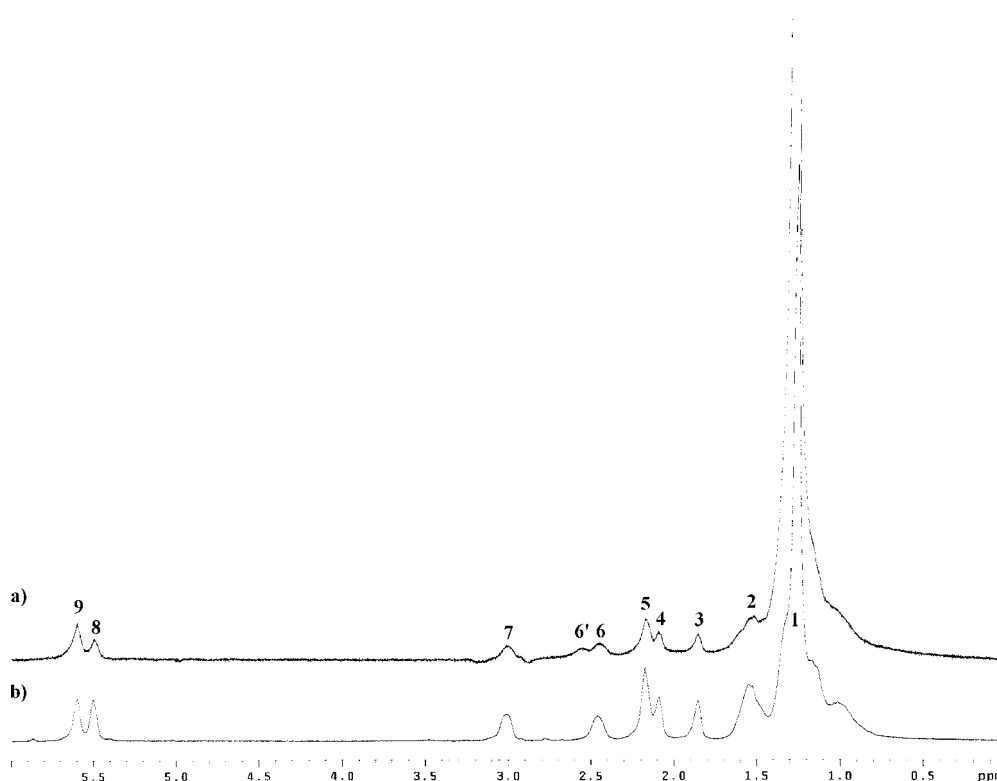


Figura 5.6 - Espectros de ¹H-NMR dos Copolímeros (a) ECP e (b) EDCP.

Tabela 5.1- Deslocamentos químicos e assinalamentos de espectros de ¹H-NMR dos copolímeros Etileno/Diclopentadieno (EDCP) e Etileno/Ciclopentadieno (ECP)

Pico N°	Copolímero EDCP ¹ H-NMR		Copolímeros ECP ¹ H-NMR	
	Deslocamento	Assinalamento	Deslocamento	Assinalamento

	Químico (ppm)		Químico (ppm)	
1	1,10 – 1,30	5a, 9, $-(CH_2)_n-$	1,10 – 1,30	$-(CH_2)_n-$, 1, 2, 3
2	1,50 – 1,65	3, 4, 5b	1,50 – 1,65	5
3	1,91	7		
4	2,13	8		
5	2,22	1a, 1b		
6	2,46 – 2,50	2		
6'			2,63	4, 6
7	3,04	6		
8	5,54	11		
9	5,63	10	5,63	7, 8

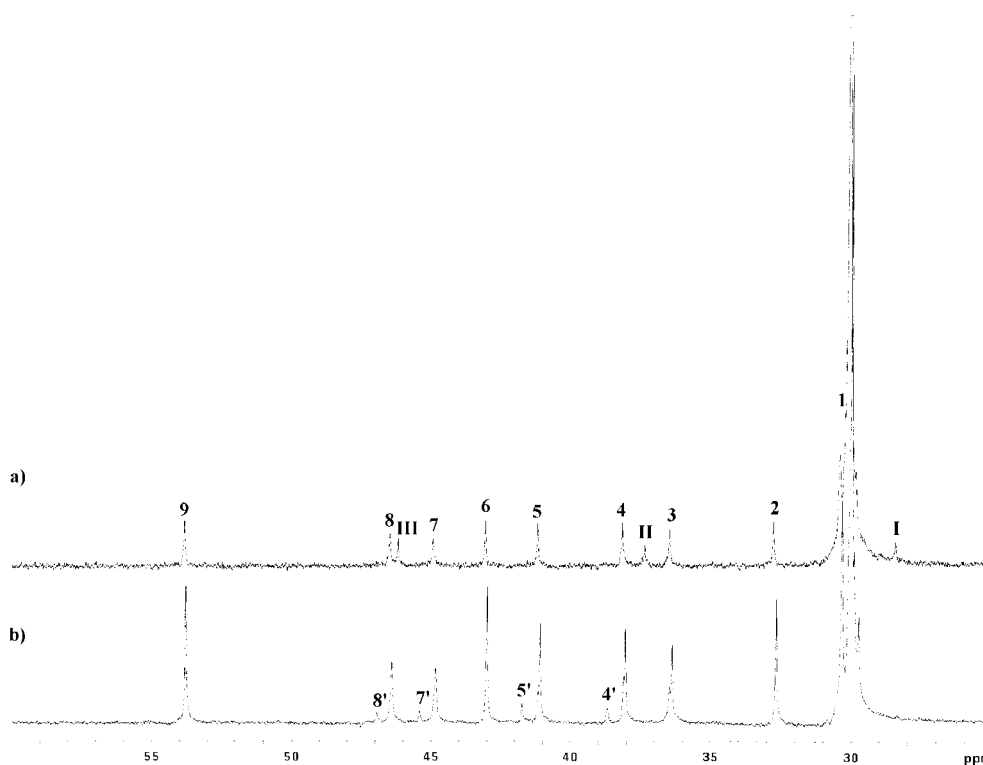


Figura 5.7 - Espectros de ^{13}C -NMR dos Copolímeros (a) ECP e (b) EDCP.

Tabela 5.2 - Deslocamentos químicos e assinalamentos de espectros de ^{13}C -NMR dos Copolímeros EDCP e ECP.

Pico N°	Copolímeros EDCP			Copolímeros ECP	
	Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento	Seqüências	Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento
I				28,35	2
1	29,0 – 31,0	9, $-(CH_2)_n-$	[EEE]		

2	32,66	1			
3	36,36	5			
II				37,28	3
4	38,04	3	[EDE]		
4'	38,67	3	[DED]		
5	41,10	4	[EDE]		
5'	41,74	4	[DED]		
6	43,0	2			
7	44,84	8	[EDE]		
7'	45,40	8	[DED]		
III				46,12	4, 6
8	46,41	7	[EDE]		
8'	46,93	7	[DED]		
9	53,78	6			
10	130,85	10			
11	132,61	11			
IV				134,88	7, 8

Assim, a maior intensidade do pico em 5,63 ppm observada nos espectros de $^1\text{H-NMR}$ dos copolímeros ECP pode resultar da superposição dos prótons ligados aos carbonos 7 e 8 do copolímero ECP (Figura 5.5 a) com o próton 10 dos copolímeros EDCP (Figura 5.5 b). O pico em 2,63 ppm (6') poderia estar associado aos prótons 4 e 6 da estrutura do 1,4-ciclopentadieno apresentada na Figura 5.5 b.

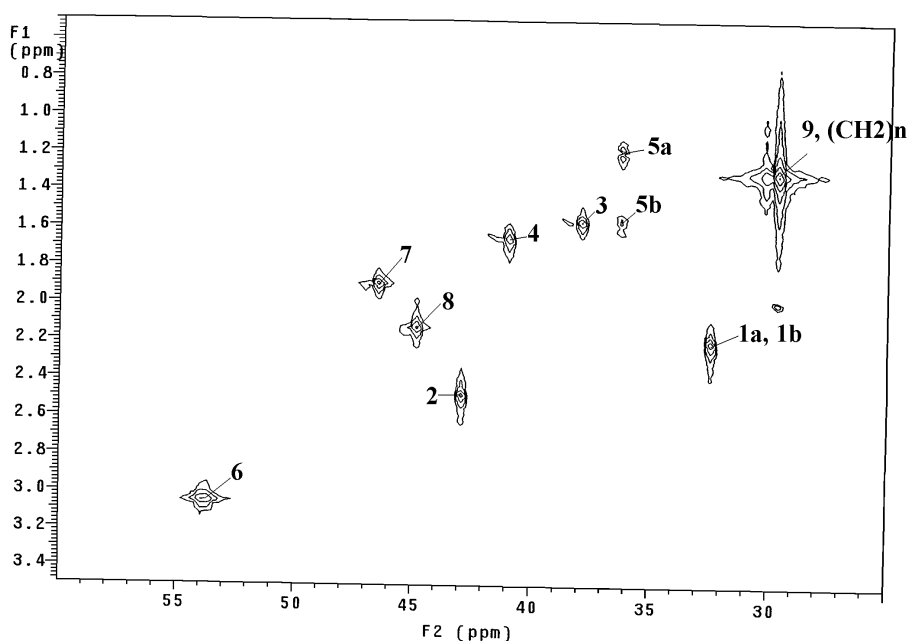


Figura 5.8 - Espectro de HETCOR (Heteronuclear Chemical Shift Correlation) do copolímero EDCP com 9,7 % em mol de DCP.

Os espectros de $^{13}\text{C-NMR}$ dos produtos obtidos nas copolimerizações de etileno/CP (Figura 5.7a) e etileno/DCP (Figura 5.7b) também são muito similares e alguns picos adicionais também foram observados nos espectros dos copolímeros

ECP. A ressonância observada em 28,35 ppm (pico I) pode corresponder ao átomo de carbono 2, em 37,28 ppm (pico II) ao átomo de carbono 3, em 46,12 ppm (pico III) aos átomos de carbono 4 e 6 e em 134,88 ppm (região não apresentada no espectro da Figura 5.7) aos átomos de carbono 7 e 8 da estrutura apresentada na Figura 5.7a. Os assinalamentos dos picos estão indicados na Tabela 5.2 e na Figura 5.7. A ressonância do carbono 5 não foi identificada, mas pode estar superposta pelas ressonâncias da cadeia principal.

Através do espectro de ^{13}C -NMR também foi observado que a incorporação do DCP ocorre através da ligação dupla do anel de norborneno e não através do anel de ciclopenteno. Este comportamento tem sido constatado na copolimerização de olefinas bicíclicas (com o uso de sistemas catalíticos metalocênicos), onde o crescimento da cadeia se dá através da ligação dupla endocíclica mais tensionada (como a do anel norborneno).^{69,70}

O teor de DCP incorporado e as tríades na cadeia polimérica foram calculadas através de ^{13}C -NMR, usando as equações a seguir (onde D= DCP, E= etileno):

$$[\text{EEE}] = I_1/2$$

$$[\text{EED}+\text{DEE}] = 2 [\text{EDE}]$$

$$[\text{DED}] = (I_4 + I_5 + I_7 + I_8)/4$$

$$[\text{EDE}] = (I_4 + I_5 + I_7 + I_8)/4$$

Onde I_x é a integral normalizada do pico “x” apresentado na Figura 5.7 b.

Como seqüências consecutivas de DCP não foram encontradas, as tríades $[\text{DDD}]$ e $[\text{EDD}+\text{DDE}]$ foram consideradas iguais a zero. Baseado nestas equações, o teor de DCP e etileno nos copolímeros foram calculados por:

$$[\text{E}] = [\text{EEE}] + [\text{EED} + \text{DED}] + [\text{DED}]$$

$$[\text{D}] = [\text{EDE}] + [\text{DDD}] + [\text{EDD} + \text{DDE}]$$

O teor de tríades permitiu calcular também a razão de reatividade de etileno (r_E) e o número médio de unidades consecutivas de etileno (n_E).^{cxxxi} Os resultados estão indicados na Tabela 5.3. Para o cálculo do número médio de unidades consecutivas de monômero podem ser utilizadas as seguintes relações:

$$n_E = [E]/[N] \quad n_D = [D]/[N]$$

onde [N] pode ser obtido pela seguinte relação:

$$[N] = \frac{1}{2} [DE] = \frac{1}{2}[EDE] + \frac{1}{4}[EDD] + \frac{1}{2}[DED] + \frac{1}{4}[DEE]$$

As razões de reatividade dos monômeros podem ser obtidas pelas seguintes relações:

$$r_E = 2[EE] / [ED] \cdot X \quad r_D = 2[DD] \cdot X/[ED]$$

onde:

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

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

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

X é a razão entre as concentrações dos monômeros E e D na alimentação. A concentração de etileno na solução foi calculada a partir da lei de Henry (ver Anexo 1)

e os valores obtidos para a pressão de 1,6 bar de etileno nas três temperaturas de polimerização utilizadas foram: 30°C : 0,127 mol/L ; 40°C : 0,119 mol/L; 60°C : 0,105 mol/L.

Tabela 5.3 - Teor de DCP incorporado e de tríades; razões de reatividade do etileno (r_E) e número médio de unidades consecutivas de etileno (n_E) em copolímeros EDCP.

Temperatura Polimerização = 30°C							
DCP [M]	DCP mol %	[EEE] mol %	[DED] mol %	[EDE] mol %	[EED] mol%	r_E	n_E
0,05	1,6	95,1	0	1,6	3,3	23,4	61
0,07	3,3	90,2	0	3,3	6,5	15,7	29
0,12	4,3	87,2	0	4,3	8,5	20,2	22
0,24	9,7	69,5	1,6	9,7	19,3	14,3	9
Temperatura Polimerização = 60°C							
DCP [M]	DCP mol %	[EEE] mol %	[DED] mol %	[EDE] mol %	[EED] mol%	r_E	n_E
0,05	1,1	96,6	0	1,1	2,3	39,5	88
0,07	2,7	91,8	0	2,7	5,5	22,1	36
0,12	4,5	86,3	0,1	4,5	9,1	21,7	21
0,24	8,2	73,4	2,1	8,2	16,3	19,3	10

As razões de reatividade do etileno são maiores para concentrações mais baixas de DCP, indicando uma maior dificuldade de incorporação do dieno nestas concentrações. Como seria esperado, à medida que aumenta o teor de DCP incorporado, há uma redução considerável de n_E .

A Figura 5.9 apresenta quatro espectros de ^{13}C -NMR da região alifática de copolímeros EDCP com diferentes teores de comonômero. É possível observar a presença de seqüências alternadas de DCP-E-DCP para o copolímero com aproximadamente 10 % em mol de DCP (picos 4', 5', 7' e 8'). Para os outros copolímeros com teores de DCP inferiores a 4,5 % em mol, foram observadas apenas unidades isoladas de DCP entre os blocos de etileno.

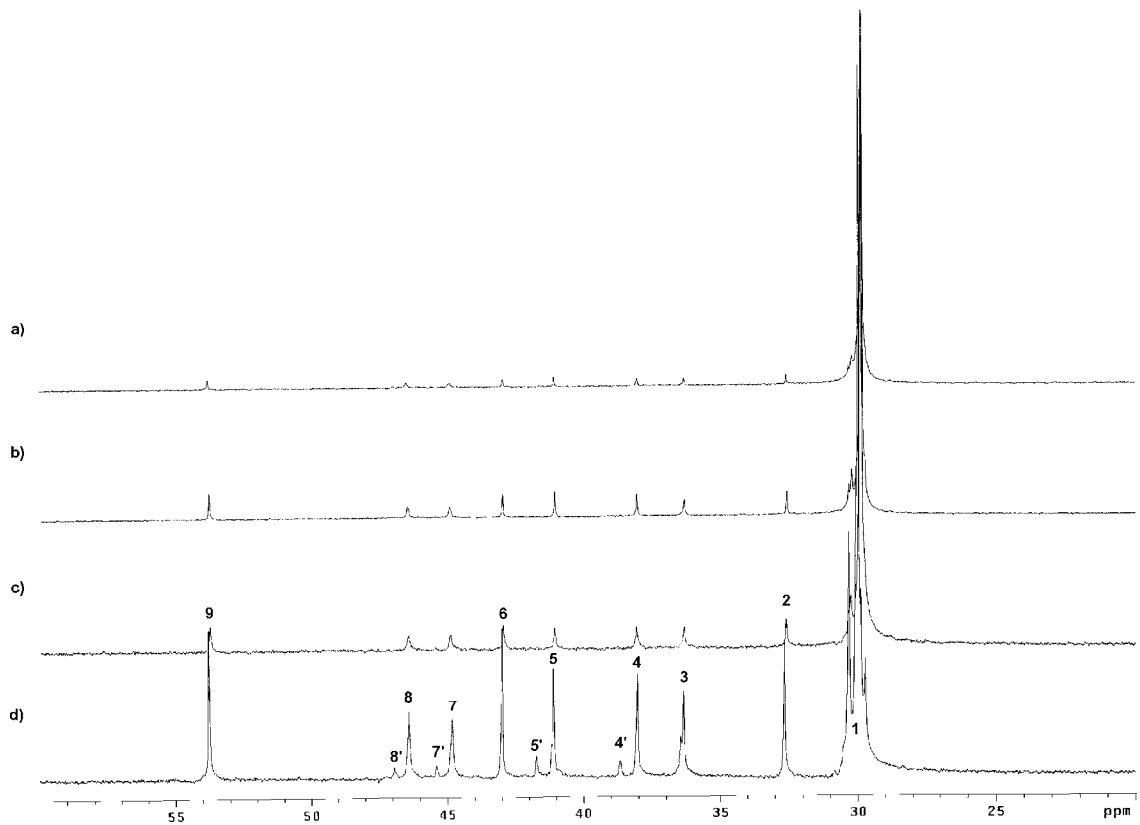


Figura 5.9 - Espectros de ^{13}C -NMR de copolímeros EDGP: (a) 1,6 % mol ; (b) 3,3 % mol; (c) 4,3% mol; (d) 9,7 % mol

Os espectros de ^1H -NMR dos polímeros E/CP/DCP (Figura 5.6a) foram utilizados para o cálculo do teor de CP nos terpolímeros E/CP/DCP, assim como do teor total de dieno (DCP + CP) nos terpolímeros. As seguintes equações foram utilizadas:

$$1 \text{ átomo de H do CP} = I_6/2$$

$$1 \text{ átomo de H do DCP} = I_6$$

$$\% \text{ CP} = (1\text{H de CP}) / (1\text{H de CP} + 1\text{H de DCP})$$

$$1 \text{ átomo de H do dieno (total)} = (I_8 + I_9) / 2$$

$$1 \text{ átomo de H do etileno} = (I_1 + I_2 - 4 \times 1 \text{ H do dieno total}) / 4$$

$$\% \text{ Dieno} = \frac{1\text{H do dieno total}}{(1\text{H do diene total} + 1\text{ H do etileno})}$$

onde H representa o hidrogênio e I_x é a integral normalizada do pico "x" indicado na Figura 5.5a.

Analisando a Tabela 5.4 é possível observar que apenas 20 à 30 % do dieno incorporado se deve à estrutura do CP e pelo menos 70 % se deve à incorporação do DCP. Assim, foi confirmado que os copolímeros ECP são, na verdade, terpolímeros de etileno, CP e DCP, com predominância de incorporação do DCP sobre o CP.

Tabela 5.4 - Quantidade total de dieno e de CP incorporado nos terpolímeros etileno/CP/DCP.

CP M	Temperature = 30° C		Temperature = 60° C	
	CP %	Dieno mol %	CP %	Dieno mol %
0,08	22,7	0,6	61,3	1,5
0,16	33,5	0,5	22,9	1,1
0,20	26,3	1,4	21,2	1,9
0,28	23,0	1,0	25,5	1,6
0,40	33,6	1,1	41,6	2,2
0,60	16,6	2,9	20,4	3,3

5.1.1.1.2 Copolímeros Etileno/ 4-Vinil-1-Ciclohexeno (EVCH)

Os copolímeros EVCH foram analisados apenas por $^1\text{H-NMR}$. Através da análise dos prótons vinílicos (5,6-5,7 ppm) foi verificado que teores muito baixos de VCH foram incorporados nos copolímeros. A presença de um único tipo de próton vinílico ($^1\text{H-NMR}$) confirma a adição do VCH através da ligação dupla mais reativa (1,2-) e não pela ligação dupla no anel cíclico. (ver Figura 5.10)

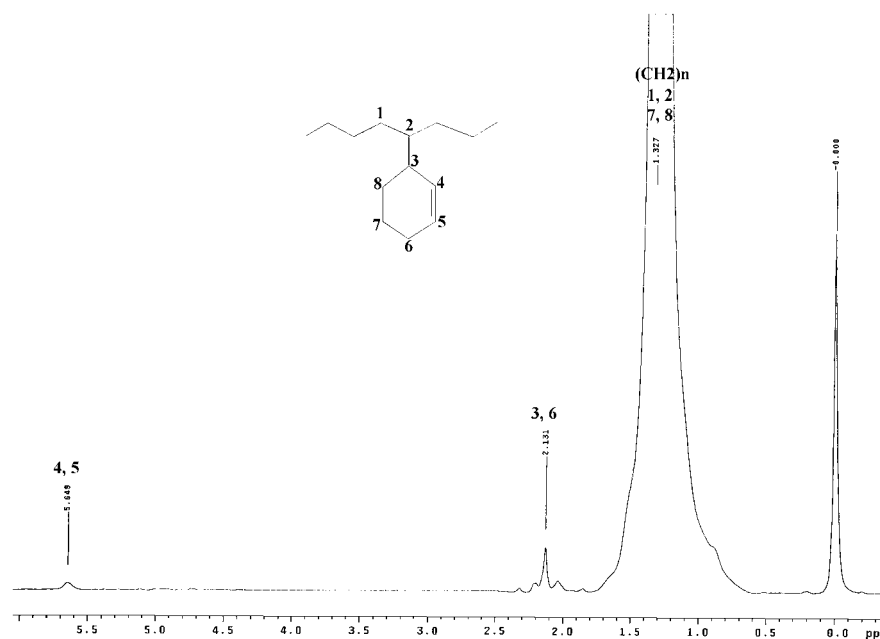


Figura 5.10 - Espectro $^1\text{H-NMR}$ típico de um copolímero EVCH.

5.1.1.2 Efeito da temperatura de polimerização, concentração e tipo de ciclodieno na incorporação de comonômero.

Analisando as Tabelas 5.5 e 5.6 é possível observar que, como seria esperado, o teor de ciclodieno nos copolímeros aumenta com o aumento da concentração de ciclodieno no meio reacional. Para os copolímeros EDCP, um aumento na concentração de DCP até 0,25 M no meio reacional levou a teores máximos de DCP incorporado em torno de 10 % em mol. Para concentrações iniciais similares de CP no meio reacional (em torno de 0,2M), a incorporação máxima de ciclodieno obtida foi em torno de 2 % em mol, mostrando a maior dificuldade de incorporação do CP em relação ao DCP quando copolimerizados com etileno.

Mesmo utilizando elevadas concentrações iniciais de ciclodieno nas reações de copolimerização de etileno com ciclopentadieno e de etileno com 4-vinil-1-ciclohexeno (VCH), os teores de ciclodieno incorporados nestes copolímeros foram bem menores do que os obtidos para os copolímeros EDCP. Para a maior concentração de CP em solução utilizada (0,6 M), o teor máximo de ciclodieno incorporado foi em torno de 3 % em mol. A menor atividade catalítica e incorporação obtidas nos terpolímeros E/CP/DCP em relação aos copolímeros EDCP, se devem provavelmente ao fato de que parte do CP dimeriza antes da copolimerização. O

efeito da temperatura de polimerização na incorporação de ciclodieno não é significativo (ver Tabela 5.5).

No caso dos copolímeros EVCH, teores muito baixos de VCH foram incorporados. Para concentrações iniciais de VCH no meio reacional de 0,5 à 0,8 M, incorporações de apenas 0,5-0,8 % em mol foram detectadas (Tabela 5.6). Também foi possível observar que não existe uma influência significativa da temperatura de polimerização nos teores de 4-vinil-1-ciclohexeno incorporado.

5.1.1.3 Efeito da temperatura de polimerização, concentração e tipo de ciclodieno no peso molecular, temperatura de fusão e cristalinidade.

Os pesos moleculares e a distribuição de peso molecular dos copolímeros EDCP e dos terpolímeros etileno/CP/DCP são apresentados na Tabela 5.5. Em geral, os polímeros sintetizados à 30 °C apresentaram pesos moleculares maiores do que aqueles sintetizados em temperaturas mais elevadas, embora as diferenças entre eles não sejam muito significativas em alguns casos.

Diferentemente do que tem sido observado na copolimerização de etileno com α -olefinas, onde o peso molecular diminui com o aumento do teor de comonômero incorporado,^{cxxix,cxxxii} é difícil encontrar uma relação entre a quantidade de ciclodieno incorporado e o peso molecular obtido nos copolímeros de etileno/ciclodienos. No caso dos terpolímeros, para aqueles sintetizados à 30°C, é observado um pequeno aumento na polidispersão à medida que o teor de dieno aumenta. Para os terpolímeros sintetizados à 40°C, o Mw diminui um pouco com o aumento da concentração inicial de CP no meio reacional, mas este decréscimo não é tão notável como o observado em copolímeros etileno/ α -olefinas. Praticamente nenhuma variação na polidispersão foi observada para os terpolímeros sintetizados à 40°C e 60°C. No caso dos copolímeros EDCP, parece que o teor de DCP incorporado não influencia muito o peso molecular e polidispersão dos mesmos, embora seja observada uma pequena diminuição do peso molecular com o aumento da concentração de DCP para os copolímeros sintetizados à 30°C.

No caso dos copolímeros EVCH (ver Tabela 5.6), aqueles sintetizados à 60°C apresentaram menores pesos moleculares do que os copolímeros sintetizados à 30°C e 40°C. Este resultado concorda com o que tem sido observado para copolímeros de etileno com α -olefinas sintetizados com o mesmo sistema catalítico,^{cxxxiii} onde as reações de propagação e terminação são afetadas pela temperatura de polimerização. Em geral, as reações de terminação necessitam de uma maior energia de ativação do que as reações de propagação.²⁰ Assim, em

temperaturas mais baixas, as reações de propagação são favorecidas em relação às reações de terminação, dando origem a polímeros com pesos moleculares mais elevados. Os copolímeros sintetizados à 60°C também apresentaram menor polidispersão. No caso dos copolímeros sintetizados à 30°C e 40°C, em alguns deles foi observado bimodalidade (indicado na Tabela 5.6 e conforme exemplificado na Figura 5.11). Em geral, a polidispersão aumentou com o aumento do teor de comonômero incorporado.

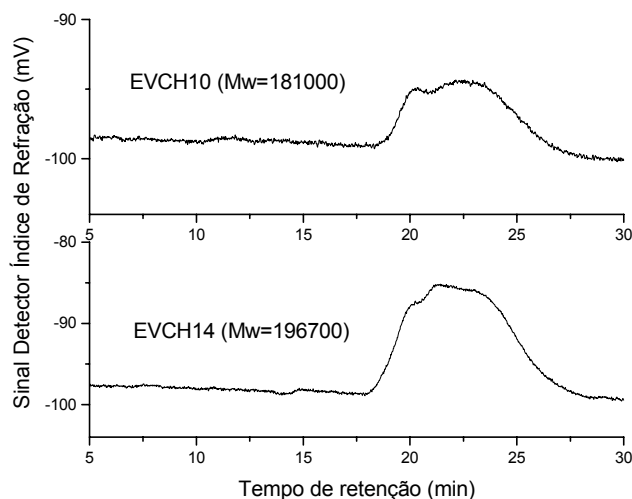


Figura 5.11 - Curvas de GPC de dois copolímeros etileno/4-vinil-1-ciclohexeno.

Deve ser salientado que os pesos moleculares destes copolímeros foram calculados através de um GPC convencional (detector índice de refração), a partir de uma curva de calibração universal e as constantes de Mark-Houwink (“K” e “a”) utilizadas foram os valores característicos do polietileno linear em TCB à 140°C. O ideal seria que os pesos moleculares fossem calculados utilizando-se os valores corretos destas constantes para os copolímeros em estudo, nas condições de análise (TCB à 140°C), porém os mesmos não são conhecidos. A utilização das constantes do polietileno linear para avaliação dos pesos moleculares de copolímeros de etileno, embora amplamente utilizada por uma série de pesquisadores,^{10,21,34,50,71,80} pode levar a valores incorretos de peso molecular. Como as constantes “K” e “a” dos copolímeros em estudo não são iguais às do polietileno linear, pois a ramificação altera o volume hidrodinâmico das amostras e sua viscosidade intrínseca, o procedimento mais correto seria utilizar um GPC acoplado a um detector viscosimétrico ou de espalhamento de luz, porém não havia disponibilidade dos mesmos.

Em geral, foi observado um decréscimo da solubilidade (em temperaturas elevadas) dos copolímeros etileno/ciclodienos em solventes (tolueno, di- e triclorobenzeno) com o aumento do teor de ciclodieno incorporado. Considerando a

presença de ligações duplas na cadeia polimérica (nas ramificações) destes copolímeros, é bem possível que tenha ocorrido reticulação de parte das cadeias, diminuindo a solubilidade dos mesmos. Em muitos casos, não foi possível determinar os pesos moleculares por causa desta baixa solubilidade. Também foi observado que alguns copolímeros EDCP e os terpolímeros E/CP/DCP apresentam aspecto amarelado com o tempo, provavelmente devido a algum tipo de reação de oxidação. Os copolímeros EVCH, mesmo apresentando teores de comonômero muito baixos, apresentam um aspecto diferenciado (mais rígidos e na “forma de placas”) se comparados com outros copolímeros de etileno com baixos teores de comonômero.

Em geral, à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado nos copolímeros de etileno, é observado um decréscimo da temperatura de fusão^{i,xiii} e este comportamento foi observado para todos os copolímeros etileno/ciclodienos estudados.

Embora os espectros de ¹H-NMR tenham indicado baixos teores de 4-vinil-1-ciclohexeno incorporado nos copolímeros EVCH, através das análises de DSC, foi observado um decréscimo considerável nas temperaturas de fusão com o aumento de 4-vinil-1-ciclohexeno no meio reacional (Tabela 5.6). Este decréscimo foi observado mesmo para os copolímeros nos quais não foi possível quantificar o teor de comonômero incorporado (indicados por ≈ 0 na Tabela 5.6). Como boa parte destes copolímeros apresentaram problemas de solubilidade, é possível que isto tenha prejudicado as análises de NMR e, conseqüentemente, a determinação exata dos teores de comonômero.

No caso dos copolímeros EDCP e dos terpolímeros E/CP/DCP foi observado um decréscimo na temperatura de fusão e cristalinidade dos mesmos (Tabela 5.5). Em copolímeros de etileno com distribuição aleatória de comonômero, à medida que aumenta o teor de comonômero (e aumenta o número de ramificações) ocorre um decréscimo da temperatura de fusão devido à diminuição de unidades cristalizáveis. No item 5.4.1 será mostrado que embora a temperatura de fusão dos copolímeros EDCP e terpolímeros E/CP/DCP diminua com o aumento do teor de comonômero no copolímero, a maioria das temperaturas de fusão (T_m) observadas são mais elevadas do que as temperaturas de fusão geralmente observadas para copolímeros de etileno com teores de comonômero semelhantes e distribuição aleatória de comonômero na cadeia polimérica. O mesmo foi observado com relação à cristalinidade destes copolímeros. Este comportamento foi mais evidente em copolímeros com teores elevados de comonômero e pode ser uma evidência de distribuição não homogênea do comonômero na cadeia polimérica.

Outra evidência de distribuição não homogênea do comonômero na cadeia é o fato de alguns terpolímeros E/CP/DCP apresentarem duas temperaturas de fusão (Tabela 5.5). A Figura 5.12 apresenta os termogramas de fusão de dois terpolímeros com 3,3 % e 2,2 % em mol de ciclodieno. É possível observar que o copolímero com 3,3 % em mol de comonômero apresenta duas temperaturas de fusão. Considerando que a temperatura de fusão decresce com o aumento do teor de comonômero, é possível concluir que o pico na temperatura mais baixa (92 °C) está relacionado aos segmentos de cadeia com maior teor de ramificação, enquanto o pico na temperatura mais alta (120°C) está relacionado aos segmentos de cadeia com menor teor de ramificação, ou seja, às seqüências cristalizáveis mais longas.

Nos polímeros estudados, esta distribuição intramolecular não homogênea poderia ser causada por diferenças na concentração de comonômero no meio reacional durante a polimerização, visto que o mesmo é adicionado no início da reação de polimerização, enquanto o etileno é alimentado continuamente. O decréscimo da concentração de comonômero com o tempo de polimerização poderia levar a estas diferenças na distribuição de comonômero na cadeia polimérica. Este fato tem sido observado em copolimerizações de etileno com α -olefinas^{cxixiv} quando a concentração inicial de comonômero no meio reacional é elevada. Solução para este problema seria a alimentação contínua do comonômero durante a reação ou a redução do tempo de polimerização (a fim de evitar diferenças muito grandes na concentração de comonômero). Outra possibilidade no caso dos terpolímeros E/CP/DCP, é o fato de haver uma mistura de comonômeros no meio reacional (CP e DCP). Como o comonômero DCP é mais reativo do que o CP, o polímero obtido poderia apresentar diferenças na distribuição de comonômero na cadeia polimérica.

No caso dos copolímeros EDCP, foram observadas endotermas muito largas à medida que o teor de comonômero incorporado nos copolímeros aumentava. Temperaturas de fusão não foram observadas para copolímeros EDCP com teores de DCP em torno ou acima de 9 % em mol. As temperaturas de transição vítrea (Tg) destes copolímeros com elevados teores de DCP foram facilmente observadas por DSC, com valores em torno de 15°C.

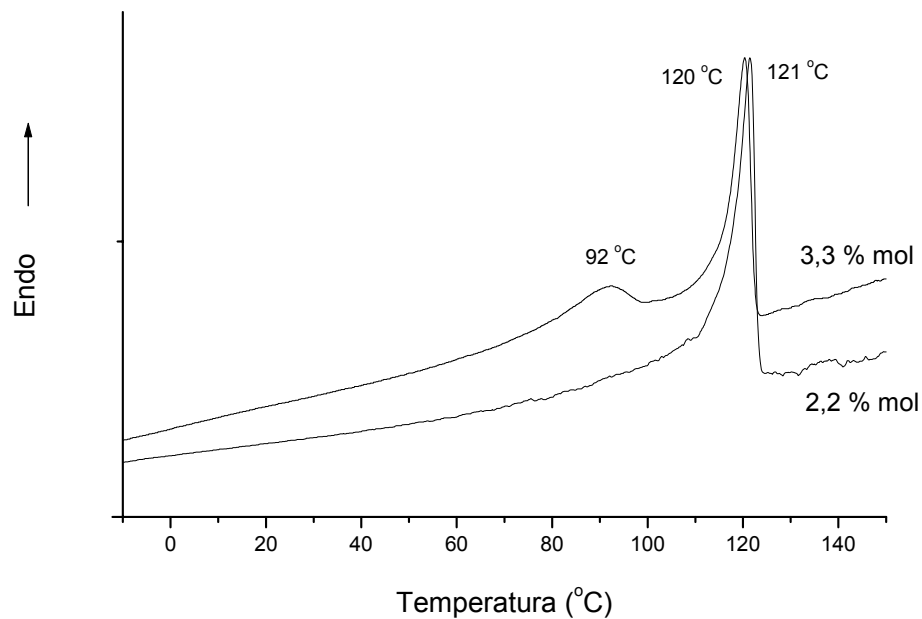


Figura 5.12 - Termogramas de fusão de dois terpolímeros E/CP/DCP com diferentes teores de ciclodienos.

Análises de TREF (Temperature Rising Elution Fractionation),^{cxv} que é uma técnica de fracionamento pelo aumento da temperatura, de alguns destes polímeros (E/CP/CP e EDCP) confirmaram que à medida que aumenta o teor de ciclodieno incorporado nos polímeros é observado um alargamento da distribuição de comonômero, indicando que os mesmos não são muito homogêneos (Ver Anexo 2, Figuras 8.3 à 8.4).

Tabela 5.5 – Temperatura de fusão, cristalinidade, peso molecular e distribuição de peso molecular de copolímeros ECP e EDCP.

Dieno cíclico no reator (mol/L)	Temperatura de Polimerização														
	30°C					40°C					60°C				
CP	CP + DCP (mol%)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn	CP + DCP (mol%)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn	CP + DCP (mol%)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn
0	0	131	58	154700	2,4	0	129	66	170000	3,0	0	129	59	194000	2,8
0,08	0,5	125	58	200700	2,5	0,5	123,7	42	169000	2,9	0,5	125	50	132000	2,7
0,12	1,2	122	47	181500	2,8	0,8	127	58	179800	3,2	0,7	124	53	124600	2,8
0,16	0,5	120	43	149500	2,8	1,4	113	38	128800	2,9	1,1	123	50	137000	2,8
0,20	1,0	122	47	152700	3,1	1,3	121,6	44	143700	3,3	1,9	123	53	147000	2,5
0,40	1,1	117/103	37	162700	3,1	1,7	120,7	41	127000	3,7	2,2	121	38	142500	2,5
0,60	2,9	113/89	30	177000	3,4	3	102	25	94900	3,0	3,3	120/92	34	117700	2,6
DCP	DCP (mol%)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn						DCP (mol%)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn
0,05	1,6	117	35	162500	2,6	-	-	-	-	-	1,1	123	39	n.d. ^b	n.d. ^b
0,07	3,3	105	24	142500	3,1	-	-	-	-	-	2,7	120,7	33	121000	3,2
0,12	4,3	117/87	21	135000	3,2	-	-	-	-	-	4,5	116,7	16	123000	3,2
0,24	9,7	n.o. ^a	-	n.d. ^b	n.d. ^b	-	-	-	-	-	8,2	106	8	n.d. ^b	n.d. ^b

a) Tm não foi observada (Tg = 14°C)

b) Peso Molecular não foi determinado devido à baixa solubilidade da amostra.

Tabela 5.6 – Temperatura de fusão, peso molecular e distribuição de peso molecular de copolímeros EVCH.

VCH (mol/L)	T _{polim.} : 30°C				T _{polim.} : 40°C				T _{polim.} : 60°C			
	VCH no copolímero (mol%)	T _m (°C)	Mw	Mw/Mn	VCH no copolímero (mol%)	T _m (°C)	Mw	Mw/Mn	VCH no copolímero (mol%)	T _m (°C)	Mw	Mw/Mn
0,08	-	-	-	-	0,08	126	150500	3,2	-	-	-	-
0,13	≈ 0 ^a	126	162000	3,1	0,15	125	153000	3,3	≈ 0 ^a	127	88000	2,9
0,18	-	-	-	-	0,5	123	195500	2,9	-	-	-	-
0,25	≈ 0 ^a	120	168900 ^b	3,8	0,3	120	183700	3,0	≈ 0 ^a	120	115000	3,0
0,36	-	117	181000 ^b	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-
0,38	-	-	-	-	-	118	196700 ^b	4,2	≈ 0 ^a	118	109000	2,9
0,51	0,7	116	151000	3,9	0,5	116	194900 ^b	4,0	0,5	116	139000	2,9
0,77	0,76	112/89	n.d. ^c	n.d. ^c	-	-	-	-	0,5	115	n.d. ^c	n.d. ^c

(a) Não foi possível quantificar

(b) Bimodal

(c) Não determinado devido à baixa solubilidade

5.1.2 Copolímeros de Etileno/Cicloolefinas

Etileno foi copolimerizado com norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno e vinilciclohexano, cujas estruturas são apresentadas na Figura 5.13. Na síntese de copolímeros de etileno e norborneno foram testadas duas temperaturas de copolimerização (30°C e 60°C), a fim de avaliar a influência da temperatura na atividade catalítica e nas propriedades dos copolímeros. As sínteses dos demais copolímeros de etileno/cicloolefinas foram realizadas apenas à 30°C devido à pequena quantidade de comonômero disponível.

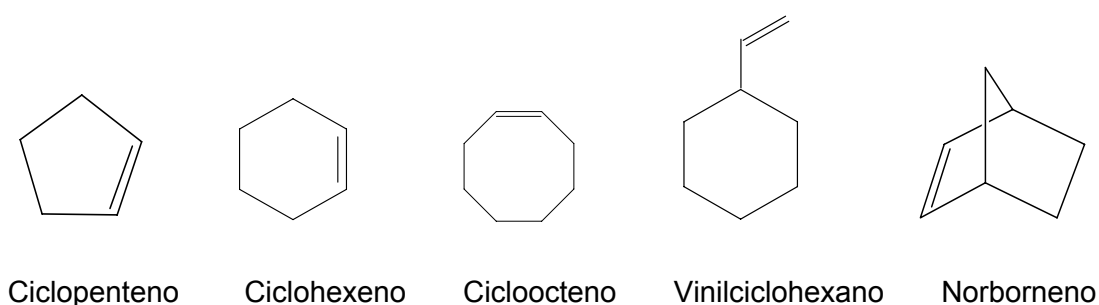


Figura 5.13 - Estruturas das cicloolefinas utilizadas nas reações de copolimerização.

5.1.2.1 Etileno/Norborneno

Nas reações de copolimerização de etileno com norborneno foram testadas duas temperaturas de polimerização (30°C e 60°C) e variou-se a concentração inicial de norborneno no meio reacional (ver Tabela 5.7), mantendo-se constantes os demais parâmetros reacionais. O norborneno foi adicionado ao meio reacional na forma de uma solução em tolueno seco. A reação de copolimerização do etileno com norborneno é muito exotérmica e foi bastante difícil o controle da temperatura no início de algumas reações de copolimerização realizadas à 60°C.

A Figura 5.14 apresenta a atividade catalítica em função da concentração inicial de norborneno no meio reacional e da temperatura de copolimerização. Pela análise da figura, é possível observar que quanto maior a temperatura de copolimerização, maior a atividade catalítica, como é geralmente observado nas copolimerizações de etileno com α -olefinas utilizando metalocenos¹³ e como foi observado por outros pesquisadores na copolimerização de etileno/norborneno usando este mesmo sistema catalítico.^{51,56} Em relação à influência da concentração inicial de norboneno na atividade, comportamento semelhante foi observado nas duas temperaturas testadas: inicialmente foi observado um aumento na atividade catalítica com a concentração de norborneno, até aproximadamente 0,08 mol/L e, a seguir, ocorreu uma diminuição.

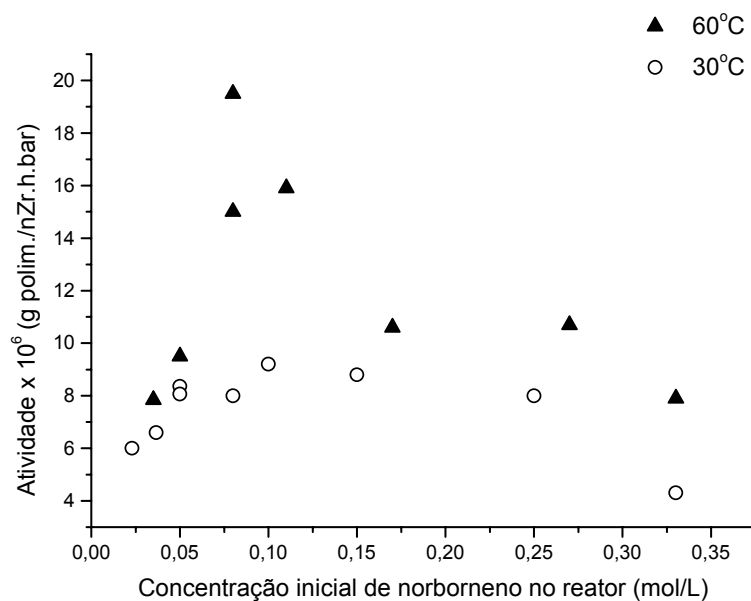


Figura 5.14 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de norborneno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.

A determinação do peso molecular através de GPC destes copolímeros exigiu alguns cuidados especiais. Algumas amostras não apresentaram solubilidade em TCB. As demais amostras foram solubilizadas mas, em alguns casos, foi observado degradação das mesmas durante a análise (partes insolúveis ficaram retidas no filtro e no vial de inox), originando curvas bimodais. O problema foi solucionado diminuindo-se o tempo de dissolução da amostra (de 1h para 30-40 minutos) e analisando cada amostra imediatamente após a dissolução.

Foi observado que à medida que aumenta o teor de norborneno nos copolímeros, ocorre um decréscimo do peso molecular. Não foi possível correlacionar a temperatura de polimerização com os pesos moleculares obtidos, apenas foi observado que os copolímeros sintetizados à 60°C apresentaram maior polidispersão do que aqueles sintetizados à 30°C. Para a determinação dos pesos moleculares dos copolímeros ENB também foram utilizadas as constantes de Mark-Houwink características do polietileno linear, sendo válidas as mesmas considerações feitas para os copolímeros e terpolímeros de etileno com ciclodienos (item 5.1.13).

Tabela 5.7 - Dados referentes às reações de copolimerização de etileno com norborneno e caracterização dos copolímeros ENB obtidos.

Amostra	T _{polim} (°C)	NB (mol/L)	NB incorp. (mol%)	Atividade x 10 ⁶ (g polím./nZr.h.bar)	Tm ^a (°C)	Xc ^a (%)	Tg ^a (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn

ENB 1	30	0,004	0,04	6,47	122,7	46,6	-	284000	107000	2,7
ENB 4 ^f	30	0,023	2,3	5,99	119,6	36,7	-	261800	106500	2,5
ENB 8	30	0,037	n.d. ^b	6,58	120,9/ 117	36,2	-	220400	98000	2,2
ENB10	30	0,050	n.d. ^b	8,07	117,5/ 123	32,7	-	204800	94000	2,2
ENB 9	30	0,083	9,2	8,04	116,8	19,9	-	186000	94400	2,0
ENB 2 ^f	30	0,100	7,7	9,19	115,2	17,4	-	166800	68900	2,4
ENB35 ^f	30	0,106	10,4	6,61	56,7 ^c	16,3	-	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b
ENB21 ^f	30	0,161	12,6	8,47	63,2 ^c	11,0	-	115000	45800	2,5
ENB24	30	0,255	19,2	7,99	* ^d	* ^d	* ^d	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b
ENB25	30	0,337	25,0	4,27	n.o. ^g	n.o. ^g	37,2	108500	23400	4,6 ^e
ENB 7	60	0,035	3,0	7,84	123,1	39,0	-	214900	55600	3,9
ENB11	60	0,053	3,55	9,49	123,4	34,6	-	274000	62200	4,4 ^d
ENB 5 ^f	60	0,082	1,5	19,49	124,5	43,7	-	183500	71700	2,6
ENB19	60	0,102	11,2	9,27	122,0	25,3	-	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b
ENB 6	60	0,109	n.d. ^b	15,9	123,1	34,8	-	218000	87300	2,5
ENB28	60	0,160	16,3	9,23	120,2	16,1	-	171900	28700	6,0
ENB30 ^f	60	0,254	19,3	10,10	* ^d	* ^d	-	106000	36900	2,9
ENB33 ^f	60	0,326	28,7	7,93	n.o. ^g	n.o. ^g	43,6	64900	16200	4,0 ^e
ENB29	60	0,336	27,5	7,90	n.o. ^g	n.o. ^g	56,8	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b

a - Amostras rapidamente resfriadas de 150°C à -20°C; aquecidas de -20°C à 150°C, à 10°C/min.

b - Não determinado

c - Endoterma larga

d - Transição não definida, muito difícil estabelecer T_m ou T_g.

e - Bimodal

f - Amostras utilizadas nos estudos de DMTA

g - T_m e cristalinidade não observadas, amostra amorfa

Com relação às temperaturas de fusão e cristalinidade, foi observado um decréscimo das mesmas com o aumento do teor de norborneno nos copolímeros. Alguns copolímeros apresentaram duas temperaturas de fusão bem próximas (como no caso dos copolímeros ENB8 e ENB10 da Tabela 5.7), enquanto outros apresentaram faixa de fusão larga. Porém, após uma determinada concentração de norborneno (19 % em mol), as endotermas de fusão não foram mais observadas, notando-se apenas uma pequena alteração na linha de base. Nos copolímeros com teor de norborneno acima de 19 % em mol, a T_g foi claramente observada em temperaturas entre 18°C e 57 °C, indicando o caráter amorfo destas amostras.

O teor de norborneno incorporado nos copolímeros, bem como as seqüências de tríades presentes foram determinadas através de ^{13}C -NMR. Os assinalamentos dos carbonos (ver Figura 5.15) foram feitos com base em trabalhos previamente publicados^{56,59,62} e são apresentados na Tabela 5.8.

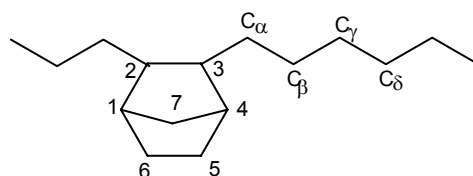


Figura 5.15 - Representação esquemática de um copolímero etileno/norborneno.

Tabela 5.8 - Deslocamentos químicos e assinalamentos de espectros de ^{13}C -NMR de copolímeros etileno/norborneno (ENB).^{59,62}

^{13}C – Deslocamento químico (ppm)	Assinalamentos
27 - 32	$\text{C}_5, \text{C}_6; \text{C}_\alpha, \text{C}_\beta, \text{C}_\gamma, \text{C}_\delta$
29,9	$(\text{C}_{\text{eteno}}) = (\text{EEE})_n$
33 - 37	C_7
37 - 44	C_1, C_4
45 - 56	C_2, C_3

Segundo a literatura,^{56,59,62} unidades de norborneno em bloco, alternadas ou isoladas são observadas nos seguintes deslocamentos químicos:

$$I_{\text{BL}} = 48,9 - 49,4 \text{ ppm} \quad (\text{bloco})$$

$$I_{\text{ALT}} = 47,9 \text{ ppm} \quad (\text{alternadas})$$

$$I_{\text{IS}} = 47,2 \text{ ppm} \quad (\text{isoladas})$$

Para o cálculo das seqüências de monômeros, as seguintes relações foram utilizadas:

$$[\text{EEE}] = (I_{27-32} - 8\text{C de norborneno}) / 2$$

$$[\text{EEN}] = I_{\text{IS}}$$

$$[\text{NEN}] = I_{\text{ALT}}/2$$

$$[\text{NNN}] = (I_{35-41})$$

$$[\text{ENN}] = I_{\text{BL}}/2$$

$$[\text{ENE}] = I_{\text{IS}}/2$$

onde "I" significa a intensidade do pico no deslocamento químico referido e "8C" o número de átomos de carbono.

Assim, para o cálculo do teor de norborneno nos copolímeros de etileno/norborneno foram utilizadas as seguintes relações:

$$N = 1 \text{ carbono de norborneno} = (I_{32-37} + I_{41-43}/2 + I_{46-49}/2) / 3$$

$$E = 1 \text{ carbono de etileno} = (I_{28-32} - 2C \text{ de norborneno}) / 2$$

$$\text{Mol \% Norborneno} = \frac{N}{N + E}$$

A Tabela 5.9 apresenta as concentrações de tríades obtidas para cada copolímero estudado, a razão de reatividade do etileno e o número médio de seqüências consecutivas de etileno e norborneno. Para o cálculo do número médio de unidades consecutivas dos monômeros e das razões de reatividade foram utilizadas as relações apresentadas no item 5.1.1.1.1.

Como seria esperado, à medida que aumenta o teor de norborneno incorporado no copolímero, ocorre uma diminuição considerável no número médio de unidades consecutivas de etileno (n_E), indicando a presença de unidades de norborneno, não-cristalizáveis, na cadeia polimérica. Foi observado um grande decréscimo da razão de reatividade do etileno da amostra com 1,5 % em mol de NB para a amostra com 7,7 % em mol, porém à medida que foi aumentando o teor de NB nos copolímeros, esta variação não foi mais tão acentuada. As razões de reatividade do etileno são bem mais baixas do que os valores obtidos na copolimerização de etileno com DCP, indicando a maior facilidade de incorporação do norboneno em relação aos ciclodienos.

Analisando a Tabela 5.9 é possível observar que com o aumento do teor de norborneno, também aumentam os teores de tríades [NEN] e de [ENN], indicando a presença de seqüências alternadas e/ou de duas unidades consecutivas de norborneno, respectivamente. Mesmo para os copolímeros com teores elevados de norborneno, não foi encontrada nenhuma evidência da presença de tríades do tipo [NNN], visto que nenhuma ressonância foi observada entre 36 e 40 ppm nos espectros de ^{13}C -NMR dos mesmos (exemplos na Figura 5.16).

Tabela 5.9 - Teor de norborneno incorporado e de tríades; razão de reatividade do etileno (r_E), número médio de unidades de etileno (n_E) e de norborneno (n_N) em copolímeros ENB.

Amostra	Teor NB (%mol)	[EEE] (%mol)	[EEN] (%mol)	[NEN] (%mol)	[NNN] (%mol)	[ENN] (%mol)	[ENE] (%mol)	r_E	n_E	n_N

ENB5	1,5	95,16	3,04	0,29	0	0	1,52	25,3	59,16	0,90
ENB2	7,7	75,77	15,33	1,22	0	0	7,67	8,0	11,15	0,93
ENB9	9,2	71,14	18,44	1,2	0	0	9,22	5,4	9,25	0,94
ENB35	10,4	67,24	20,77	1,61	0	0	10,38	5,8	8,00	0,93
ENB19	11,2	63,87	22,42	2,50	0	0	11,21	5,9	7,12	0,90
ENB21	12,6	59,66	25,17	2,58	0	0	12,59	6,6	6,30	0,91
ENB28	16,3	45,95	32,59	5,16	0	0	16,30	5,0	4,43	0,86
ENB24	19,2	37,62	37,51	5,68	0	0,45	18,75	5,2	3,72	0,88
ENB30	19,3	34,07	37,70	8,93	0	0,47	18,80	5,5	3,45	0,82
ENB22	19,5	34,11	39,11	7,22	0	0	19,58	4,6	3,47	0,84
ENB25	25,0	12,33	48,31	14,31	0	0,89	24,16	3,0	2,38	0,79
ENB32	28,8	0	54,24	16,95	0	1,70	27,12	-	1,98	0,80
ENB33	28,7	0	53,41	17,92	0	1,97	26,70	-	1,97	0,79
ENB29	27,5	0	51,77	20,75	0	1,60	25,88	-	1,98	0,75

A Figura 5.16 apresenta os espectros de ^{13}C -NMR de quatro copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de norborneno (9, 16, 25 e 27 % em mol). É possível observar as diferenças nas intensidades de algumas ressonâncias de acordo com o teor de norborneno incorporado. Conforme já foi apresentado na Tabela 5.8, o pico localizado em aproximadamente 33 ppm corresponde ao carbono 7 do norborneno (ver estrutura do copolímero apresentada na Figura 5.15), enquanto os picos observados entre 41 e 43 ppm correspondem aos carbonos 1 e 4 do mesmo. Analisando o espectro do copolímero com 9 % em mol de norborneno é possível observar que o mesmo apresenta picos de baixa intensidade para os carbonos 7, 1 e 4 do norborneno. À medida que aumenta o teor de norborneno nos copolímeros, é observado um aumento na intensidade destas ressonâncias indicando a presença de maior quantidade de norborneno nestes copolímeros. Analisando a faixa do espectro entre 46 e 49 ppm, é possível observar que o copolímero com 9 % em mol de NB apresenta um pico situado em aproximadamente 47,2 ppm e outro de menor intensidade em 48 ppm, indicativos de unidades isoladas e alternadas de NB, respectivamente. À medida que aumenta o teor de NB no copolímero, é observado um aumento na intensidade de ambos os picos. Porém este aumento é mais acentuado para o pico em 48 ppm, indicando um aumento na concentração de seqüências alternadas de NB na cadeia polimérica. O copolímero com maior teor de NB (27 % em mol) apresenta, além dos dois picos já mencionados, outro pico de

intensidade muito baixa em torno de 49 ppm, indicando a formação de pequenos blocos de NB. A presença destes pequenos blocos é confirmada pela observação de outros dois picos de baixa intensidade em 31,8 ppm e 28,3 ppm. Estes picos que apresentam a mesma intensidade (e que aparecem sempre juntos) correspondem aos carbonos 5 e 6 da estrutura do norborneno e são indicativos de díades de norborneno. Eles também são observados no copolímero com 25 % em mol de NB. A presença de blocos longos de NB pode ser descartada, visto que não são observadas ressonâncias entre 36 e 40 ppm, que seriam indicativas dos mesmos. De qualquer maneira, seria bastante improvável a formação de seqüências muito longas de NB devido a efeitos estéricos, visto que o mesmo é bastante volumoso.

Como seria esperado, à medida que aumenta o teor de NB nos copolímeros, aumenta a proporção de unidades alternadas e de pequenos blocos (díades) de NB. À medida que aumenta o teor de NB também se observa um aumento do número de ressonâncias nos espectros de ^{13}C -NMR. É observado um desdobramento de cada sinal do espectro, provavelmente devido às diferenças na estrutura (diferentes seqüências monoméricas, formação de pequenos blocos de NB, taticidade, etc.) destes copolímeros. Copolímeros etileno/norborneno com teores muito elevados de NB (em torno de 50 % em mol) apresentam espectros de ^{13}C -NMR bastante complexos.^{59,62}

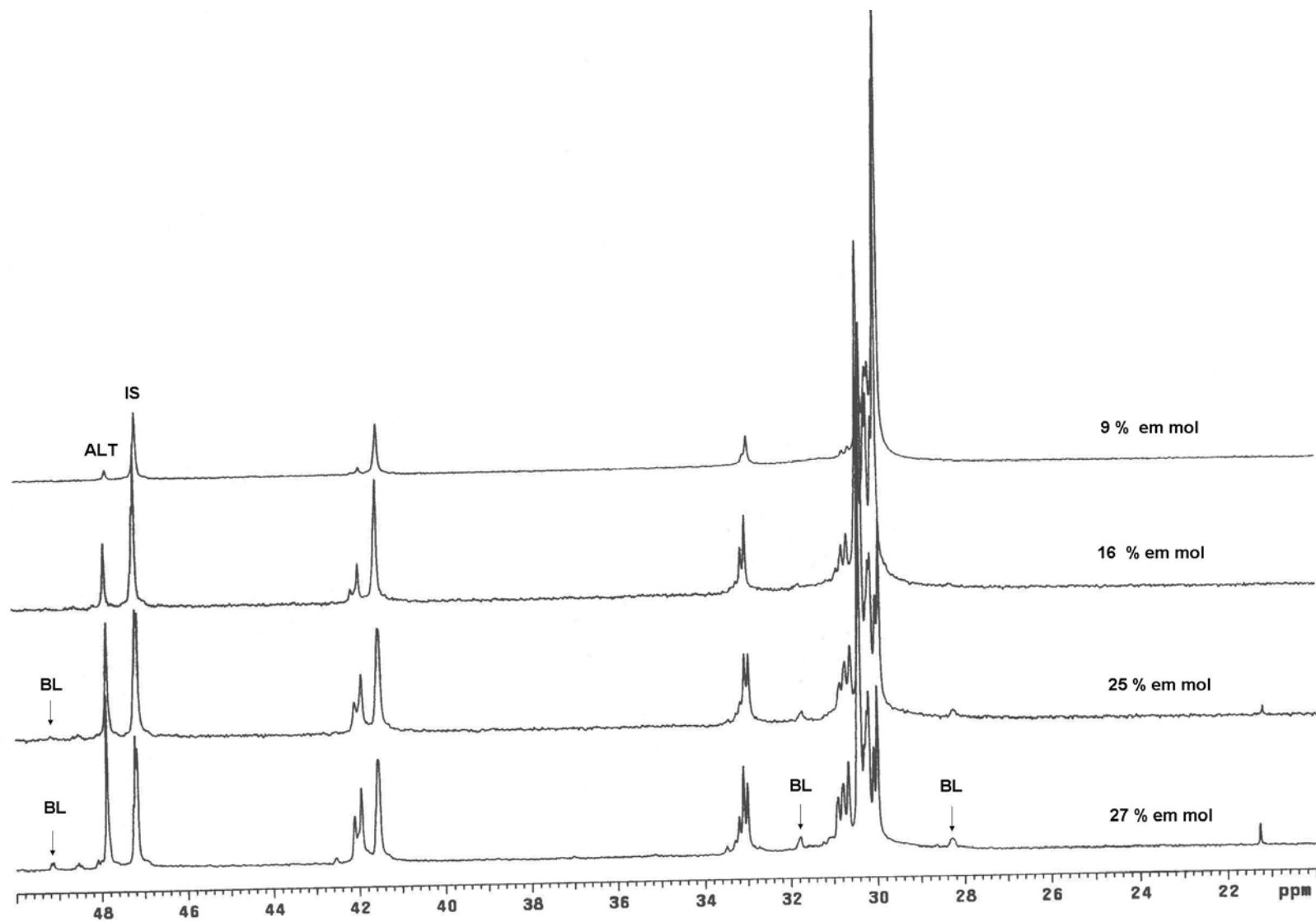


Figura 5.16 - Espectros de ^{13}C -NMR de copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de comonômero (IS= unidades isoladas de NB, ALT= seqüências alternadas NB-etileno-NB, BL= díades NB-NB)

5.1.2.2 Copolímeros Etileno/Ciclopenteno, Etileno/Ciclohexeno, Etileno/Cicloocteno e Etileno/Vinilciclohexano

As reações de copolimerização de etileno com ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno e vinilciclohexano foram todas realizadas à 30°C. As faixas de concentração de comonômero utilizadas foram limitadas pela quantidade de comonômero disponível. Cada reação de copolimerização de etileno com cicloocteno e etileno com ciclohexeno foi realizada em duplicata, no entanto, as reações com ciclopenteno e vinilciclohexeno não puderam ser repetidas devido à pequena quantidade de comonômero disponível. A Tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos nestas copolimerizações e a caracterização dos copolímeros. De uma maneira geral, os copolímeros apresentaram problemas de solubilidade em tolueno, diclorobenzeno e triclorobenzeno mesmo em temperaturas bem elevadas (até 140°C).

No caso da copolimerização de etileno com ciclopenteno, só foi possível estudar uma concentração de comonômero. O copolímero obtido apresentou dificuldade para ser solubilizado, não sendo possível a determinação do peso molecular. Análise por ¹³C-NMR indicou incorporação de comonômero nula, porém isto provavelmente se deve à insolubilidade do copolímero, visto que foi observado uma diminuição da temperatura de fusão do mesmo em relação à temperatura de fusão do homopolímero de etileno. A própria insolubilidade do copolímero pode ser uma indicação de que houve incorporação de ciclopenteno.

Com relação à copolimerização de etileno com ciclohexeno, os produtos obtidos não solubilizaram completamente, impedindo a determinação dos pesos moleculares e do teor de comonômero incorporado. Pela temperatura de fusão obtida, é possível concluir que praticamente não houve incorporação de ciclohexeno ou que o mesmo tenha sido incorporado na forma blocos (justificando a baixa solubilidade apresentada pelos polímeros).

Nas reações de copolimerização de etileno com cicloocteno, foi observado um decréscimo da atividade com o aumento da concentração de comonômero no meio reacional. A amostra com 1 % em mol de cicloocteno incorporado apresentou temperatura de fusão e cristalinidade elevada para este teor. Diferentemente dos demais copolímeros, foi possível determinar o peso molecular desta amostra (ECOC3): $M_w = 42600$ e polidispersão = 1,8.

Aparentemente, as reações de etileno com vinilciclohexano comportaram-se de maneira semelhante às reações de etileno com 4-vinil-1-ciclohexeno. Foram obtidos copolímeros com teores de comonômero baixos, porém foi observado um

decréscimo considerável da temperatura e fusão. A atividade diminuiu com o aumento de vinilciclohexano no meio reacional.

Em geral, homopolímeros de cicloolefinas apresentam temperaturas de fusão extremamente elevadas (acima de 350°C) e são insolúveis na maioria dos solventes.⁵¹ A baixa solubilidade apresentada pelos copolímeros de etileno/cicloolefinas, principalmente no caso dos copolímeros etileno/ciclohexeno e etileno/cicloocteno, pode ser uma indicação de que houve formação de blocos de cicloolefina durante as reações de polimerização.

Os resultados obtidos na copolimerização de etileno com estas olefinas cíclicas foram pouco conclusivos e pouco acrescentaram ao que tem sido encontrado na literatura. Os resultados insuficientes se devem principalmente à baixa solubilidade destes copolímeros que fez com que a análise dos mesmos fosse dificultada e também à pequena quantidade disponível de cada cicloolefina, que não permitiu verificar se os resultados das polimerizações eram reprodutíveis.

Tabela 5.10 - Dados referentes às reações de copolimerização de etileno com cicloolefinas.

Cicloolefina no reator (mL)	Cicloolefina no reator (mol/L)	Cicloolefina incorporada (mol%)	Atividade x 10 ⁶ (g polím/ nZr.h.bar)	Tm (°C)	Xc (%)	Amostra
Ciclopenteno						
5	0,19	≈ 0	4,25	122,7	38,5	ECPE1
Ciclohexeno						
5	0,16	-	1,46	129,8	56,0	ECHX8
10	0,33	-	0,92	130,0	61,7	ECHX6
20	0,66	≈ 0	3,50	129,1	53,6	ECHX1
30	0,99	-	0,23	129,1	56,6	ECHX2
Cicloocteno						
3	0,08	≈ 0	4,14	128,7	57,1	ECOC5
10	0,25	-	3,00	129,4	62,8	ECOC4
20	0,51	1,0	3,29	129,0	73,4	ECOC3
30	0,77	-	2,75	128,8	74,8	ECOC2
Vinilciclohexano						
5	0,12	-	2,67	123,6	48,8	EVCA2
10	0,24	0,8	2,03	121,3	48,0	EVCA1
15	0,36	0,3	1,71	120,4	45,1	EVCA3

5.2 Propriedades dos Copolímeros de Etileno

5.2.1 Propriedades Mecânicas

5.2.1.1 Caracterização de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas

A fim de avaliar a influência do teor e tipo de comonômero nas propriedades de copolímeros etileno/ α -olefinas foram utilizados copolímeros com diferentes tipos e teores de α -olefinas (1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno e 1-octadeceno) que foram previamente sintetizados com o sistema catalítico metalocênico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO.¹³ Conforme já foi mencionado na revisão bibliográfica, o teor de comonômero presente no copolímero influencia a estrutura da cadeia polimérica, bem como a distribuição de peso molecular e a cristalinidade. A Tabela 5.11 apresenta os valores de peso molecular médio em peso (Mw), distribuição de peso molecular, temperatura de fusão e grau de cristalinidade dos copolímeros de etileno/ α -olefinas estudados. Os filmes utilizados para as análises de DSC, difração de raios-X de alto ângulo (WAXS) e espectroscopia Raman de modo interno foram resfriados à temperatura ambiente a partir do estado fundido. A temperatura de fusão e cristalinidade obtidas através de DSC foram obtidas após os filmes serem cristalizados à 10°C/min.

Pela análise da Tabela 5.11, é possível observar que, em geral, o peso molecular (Mw) diminui à medida que aumenta o teor de comonômero. A maioria dos copolímeros apresenta distribuição de peso molecular em torno de 2,0, valor característico observado para polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos. Os copolímeros etileno/1-octadeceno apresentaram pesos moleculares mais elevados do que os demais copolímeros de etileno/ α -olefinas. É importante salientar, no entanto, que os pesos moleculares foram calculados através de uma curva de calibração universal, utilizando-se as constantes de Mark-Houwink ("K" e "a") características do polietileno linear em TCB à 140°C e foi utilizado um GPC convencional equipado apenas com detector de índice de refração. Conforme já foi mencionado anteriormente (item 5.1.13), este procedimento pode levar a valores de peso moleculares incorretos, visto que a presença de ramificações altera o volume hidrodinâmico das amostras.

O grau de cristalinidade dos copolímeros estudados foi calculado através do calor de fusão (DSC), difração de raios-X (WAXS) e espectroscopia Raman de modo interno. Na Tabela 5.11, encontram-se os valores de cristalinidade dos copolímeros

obtidos através destas três técnicas. É possível observar que a cristalinidade e a temperatura de fusão dos copolímeros dependem diretamente da quantidade de α -olefina presente nos mesmos. À medida que aumenta o teor de α -olefina incorporada, há um decréscimo na temperatura de fusão e na cristalinidade dos copolímeros. Este comportamento foi verificado em todas as amostras estudadas.

É importante salientar as diferenças entre os valores de cristalinidade obtidos pelas técnicas de DSC, espectroscopia Raman e difração de raios-X. Em geral, os valores obtidos através de difração de raios-X foram superiores àqueles obtidos por DSC. Estas diferenças são razoáveis visto que estas duas técnicas levam em consideração diferentes aspectos da estrutura de fases. Valores obtidos por DSC são baseados na entalpia de fusão, enquanto que aqueles obtidos por difração de raios-X são obtidos pela determinação direta da estrutura cristalina. Ambos métodos estão sujeitos a incertezas, principalmente por causa da determinação arbitrária da linha de base ou dos limites entre as fases cristalina e amorfa. Estas diferenças foram mais evidentes para os copolímeros etileno/1-octadeceno. Cabe também ressaltar que durante as análises de DSC, as amostras foram resfriadas a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, enquanto que as análises de Raman e difração de raios-x foram realizadas à temperatura ambiente. Desta forma, seria esperado que os valores de cristalinidade obtidos por DSC fossem mais elevados, visto que as medidas incluem as frações de cristais que fundem abaixo da temperatura ambiente, enquanto a cristalinidade obtida por difração de raios-X não inclui estas frações. No entanto, é possível que nos valores de cristalinidade obtidos através da difração de raios-X, esteja incluída a contribuição de algumas frações ordenadas situadas na região interfacial, aumentando assim a cristalinidade. Estas diferenças no valor da cristalinidade obtidas através de DSC e difração de raios-X já haviam sido observadas por outros pesquisadores.⁹⁷

Com relação à temperatura de fusão, o homopolímero de etileno apresenta uma endoterma de fusão estreita, com pico bem definido. Nos copolímeros, à medida que aumenta o teor de comonômero, é observado um alargamento das endotermas de fusão, o que torna muito difícil a determinação precisa da temperatura de fusão e dificulta muito o cálculo da cristalinidade. O alargamento das endotermas de fusão está associado à uma larga distribuição de tamanho de cristais.

Copolímeros de etileno/ α -olefinas de cadeias longas, como 1-octadeceno, podem apresentar comportamento diferente daquele usualmente apresentado por copolímeros etileno/ α -olefinas de cadeias curtas.^{125,217} Através de medidas de DSC,

foi observado que o copolímero de etileno/1-octadeceno, com 4,8 % em mol de 1-octadeceno, apresenta duas endotermas de fusão em temperaturas completamente diferentes (ver Tabela 5.11 e/ou parte superior da Figura 5.40), sugerindo a presença de cristais de tamanhos diferentes. Os outros copolímeros de etileno/ α -olefinas com teores de comonômero elevados apresentam um alargamento das endotermas, porém, aparentemente, não se observa a presença de dois picos de fusão bem definidos. Alguns autores acreditam que ramificações de cadeia longa como as obtidas com o comonômero 1-octadeceno apresentam maior mobilidade do que as de cadeia curta e que as mesmas podem cristalizar formando cristalitos de tamanhos diferentes daqueles originados pela cristalização da cadeia principal.¹⁹³ No presente trabalho, não existem evidências que possam comprovar esta teoria, a presença de duas endotermas de fusão pode ser causada também por distribuição não homogênea do comonômero na cadeia polimérica.

Tabela 5.11 - Propriedades dos Copolímeros Etileno/ α -Olefinas.

α - Olefina (%M)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	Tm ^(a) (°C)	DSC ^(a) Cristalinidade (%)	Raios-X Cristalinidade (%)	Raman (%)		
						α_a	α_b	α_c
Homopolímero								
0,0	356200	2,9	131	58	-	-	-	-
1-Hexeno								
5,6	90300	1,9	99	33	39	24	26	50
6,2	47500	2,5	83	17	30	-	-	-
11,0	60700	2,0	60	9	22	-	-	-
15,8	46200	1,5	56	4	0	-	-	-
1-Octeno								
2,3	94200	1,9	111	43	46	31	12	57
5,0	49500	2,7	98	29	33	28	15	57
8,2	45200	2,0	83	14	18	-	-	-
10,3	41800	2,1	73	5	15	50	26	24
1-Deceno								
<1,0	129000	2,3	119	52	57	-	-	-
1,6	111500	2,6	114	46	53	-	-	-
2,1	97000	1,6	113	45	51	30	14	56
10,8	54200	1,7	86	9	19	-	-	-
15,2	73600	2,8	- ^b	-	0	-	-	-
4-Metil-1-Penteno								
3,7	43500	2,4	108	40	41	64	07	29
5,1	34100	1,7	92	20	23	-	-	-
11,4	27900	1,7	69	14	-	50	21	29
14,0	29600	2,0	60	10	n.d.	-	-	-
1-Octadeceno								
1,8	152000	2,5	120	41	62	35	03	62
2,4	143000	2,4	115	36	62	-	-	-
3,4			112	21	63	-	-	-
4,8	97000	2,1	97/16	40(27+13)	45	30	26	44

- (a) Amostras cristalizadas dinamicamente à 10°C/min.
- (b) Endoterma muito larga e pouco intensa, difícil determinar T_m

A espectroscopia de Raman de modo interno permite o cálculo do teor cristalino (α_c), amorfo (α_a) e interfacial (α_b) dos copolímeros. Em geral, à medida que aumenta o teor de comonômero presente nos copolímeros, há um aumento da região interfacial.

A Figura 5.17 apresenta dois espectros típicos de Raman de modo interno obtidos para dois copolímeros de etileno com diferentes teores de 1-octeno, 5 e 10,3 % em mol. Nos espectros estão indicadas as bandas utilizadas para o cálculo do conteúdo cristalino (1416 cm^{-1}) e amorfo (1303 cm^{-1}). É possível observar que, no copolímero com 5 % em mol de 1-octeno, a banda associada ao material cristalino (1416 cm^{-1}) é bem evidenciada, enquanto que no copolímero com 10,3 % em mol de 1-octeno a mesma não está bem definida. Por outro lado, a banda situada em 1303 cm^{-1} , utilizada para o cálculo do conteúdo amorfo é bastante larga no copolímero que apresenta maior teor de comonômero (conforme pode ser observado na parte superior da Figura 5.17).

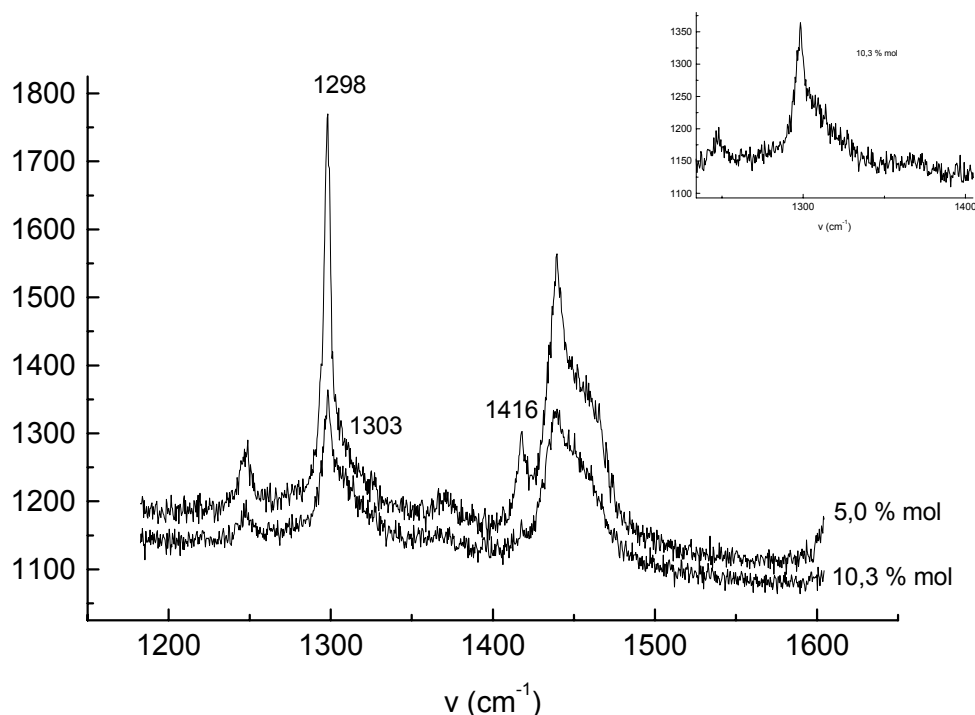


Figura 5.17 - Espectro de Raman de Copolímeros Etileno/1-Octeno com diferentes teores de comonômero (5 e 10,3 % em mol). Janela na parte superior à direita apresenta o espectro de Raman de modo interno do copolímero etileno/1-octeno (10,3 % em mol) na faixa de 1200 à 1400 cm^{-1} .

A Figura 5.18 apresenta exemplos de termogramas de fusão obtidos (no segundo ciclo de aquecimento) para alguns copolímeros de etileno/1-deceno com diferentes teores de comonômero. Analisando a figura, é possível observar que à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado no copolímero, é observado um decréscimo na temperatura de fusão e um alargamento das endotermas de fusão. A magnitude das endotermas de fusão diminui com o aumento do teor de comonômero, indicando um decréscimo na cristalinidade dos mesmos. O copolímero com 15,2 % em mol de 1-deceno é praticamente amorfo. Este comportamento foi observado para todas as séries de copolímeros etileno/ α -olefinas estudadas.

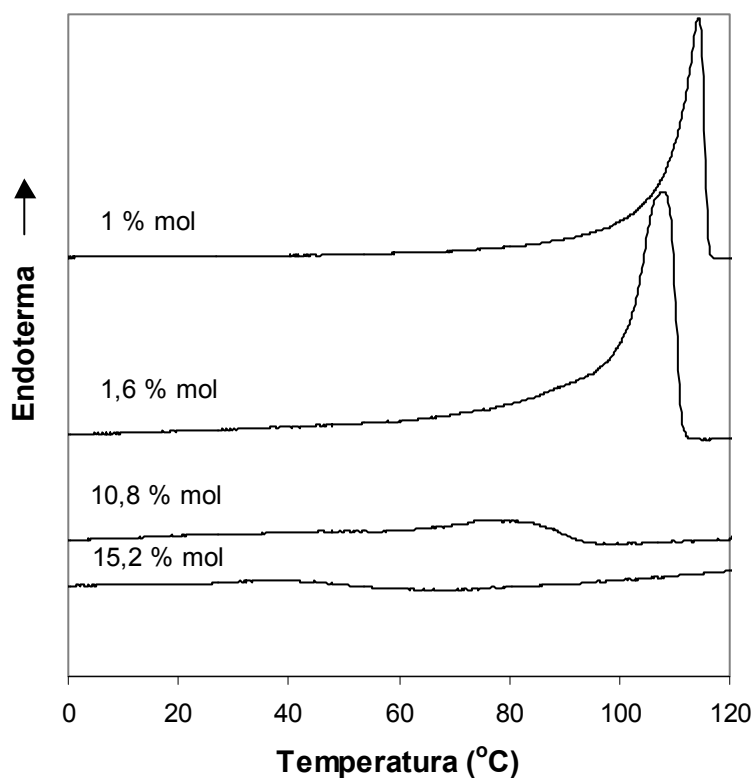


Figura 5.18 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com diferentes teores de comonômero.

5.2.1.2 Ensaios Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas

Ensaios de tensão/deformação foram realizados nos copolímeros de etileno/ α -olefinas, a fim de estudar a influência do tipo e teor de comonômero no comportamento mecânico dos mesmos. Como todas as amostras foram preparadas da mesma maneira e mantidas constantes as condições de ensaio (ver item 4.5.6), a influência do método de cristalização e das condições de ensaio no comportamento observado podem ser eliminadas. A caracterização molecular dos copolímeros, bem como as temperaturas de fusão e cristalinidade foram apresentadas na Tabela 5.11. Como já foi anteriormente discutido, a cristalinidade e a temperatura de fusão destes copolímeros decresce com o aumento do teor de comonômero.

As Figuras 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam as curvas de tensão versus deformação de copolímeros etileno/ α -olefinas com diferentes tipos (1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-octadeceno) e teores de comonômero. As curvas representam o comportamento médio observado para as amostras. A maioria das amostras apresentou alongação maior do que 900 %, porém, em deformações mais elevadas, algumas amostras escaparam das garras tornando impossível avaliar algumas variáveis tais como a alongação e tensão de ruptura. Assim, as curvas foram analisadas e comparadas até o valor fixo de 400 % de deformação. Os valores de tensão apresentados correspondem à tensão nominal, calculada com base nas dimensões iniciais da amostra.

Analisando as curvas tensão versus deformação obtidas para cada copolímero é possível observar que, em geral, à medida que aumenta o teor de comonômero (e a cristalinidade diminui) há uma redução dos valores de tensão para todos os copolímeros, indicando que a resposta mecânica dos mesmos é influenciada pela sua cristalinidade. Para os copolímeros com teores de comonômero até 6 % em mol, é possível observar que, inicialmente, a deformação ocorre de maneira homogênea com um aumento acentuado da tensão até um máximo, o ponto de escoamento. A partir deste ponto, ocorre um pequeno decréscimo da tensão, que se mantém relativamente constante, porém com um aumento crescente para altas deformações.

Os copolímeros que apresentam elevados teores de comonômero (>6% em mol) apresentam curvas de tensão/deformação semelhantes àquelas comumente obtidas para materiais elastoméricos. Em outras palavras, a amostra se deforma

homogeneamente, sem observação do ponto de escoamento, até a ruptura (indicadas por “x” nas figuras).

É reconhecido pela maioria dos pesquisadores que a cristalinidade dos copolímeros influencia a região de escoamento. Alguns estudos mostraram^{160,165,169} que a região de escoamento se torna mais difusa à medida que diminui a cristalinidade. O ponto de escoamento pode ser observado nos copolímeros que apresentam teor de α -olefina menor do que 5 % em mol (Figuras 5.20 à 5.23) e, quanto menor o teor de α -olefina presente no copolímero, maior a cristalinidade e maior a tensão de escoamento.

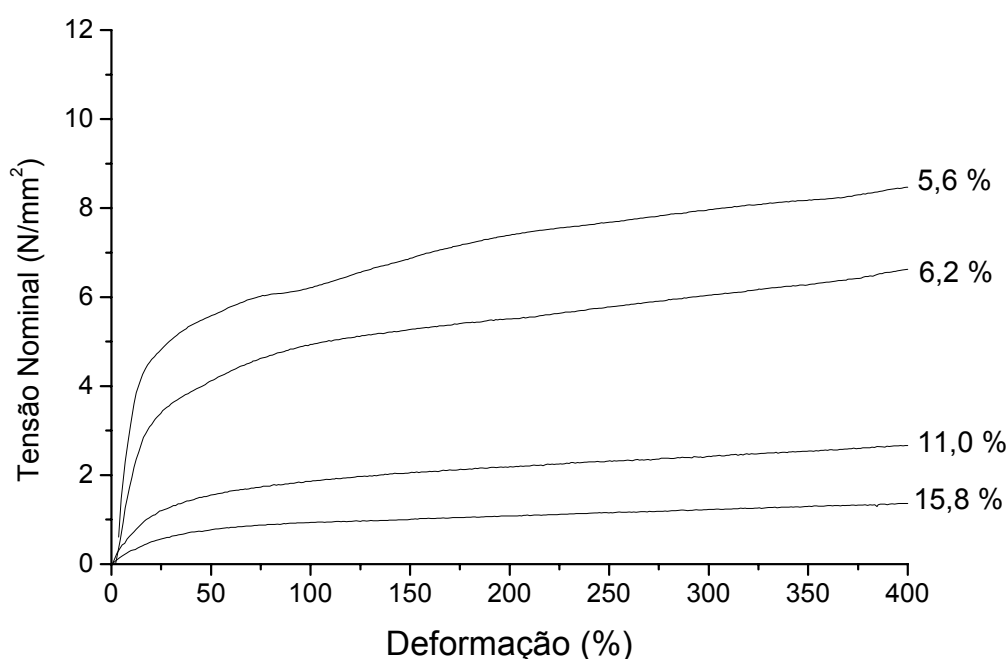


Figura 5.19 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Hexeno

A maioria dos copolímeros etileno/1-hexeno estudados apresentaram curvas semelhantes às aquelas observadas para materiais elastoméricos (Figura 5.19), sem formação de pescoços na amostra, nem a observação definida do ponto de escoamento. As amostras deformaram homogeneamente. Apenas a amostra com teor de comonômero em torno de 5,6 % em mol de comonômero parece ter apresentado ponto de escoamento difuso e largo, com tensão nominal máxima próxima de 6 N/mm². Valores de tensão bastante baixos foram obtidos para os copolímeros com teores elevados de 1-hexeno (11 e 15,8 % em mol).

Entre os copolímeros de etileno/1-octeno e etileno/4-metil-1-penteno estudados, apenas as amostras com 2,3 % e 3,7 % em mol, respectivamente, apresentaram ponto de escoamento bem definido, porém largo.

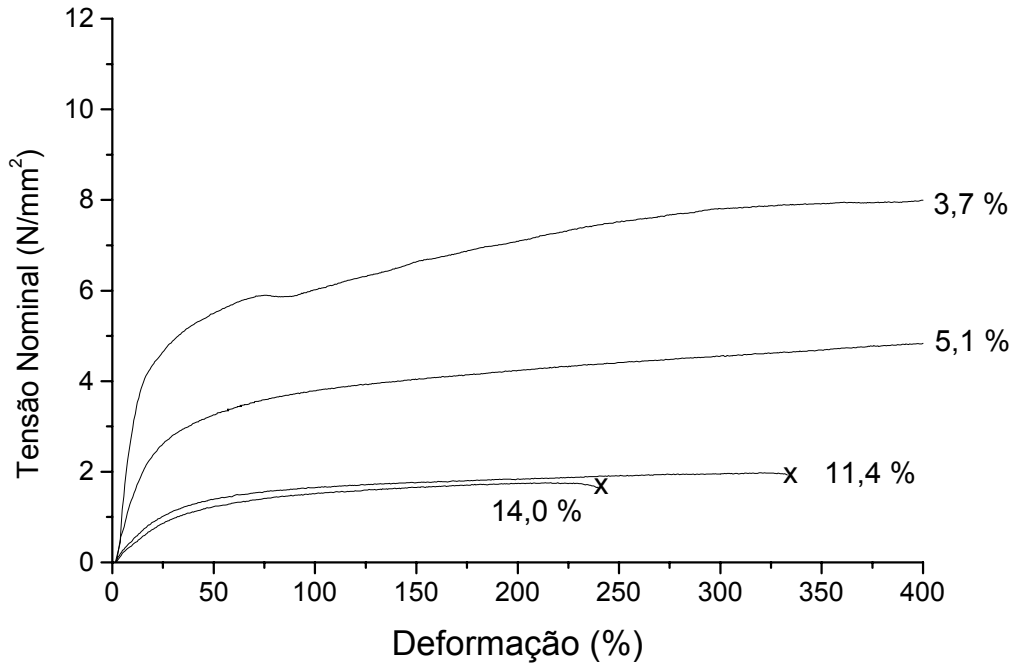


Figura 5.20 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/4-Metil-1-Penteno

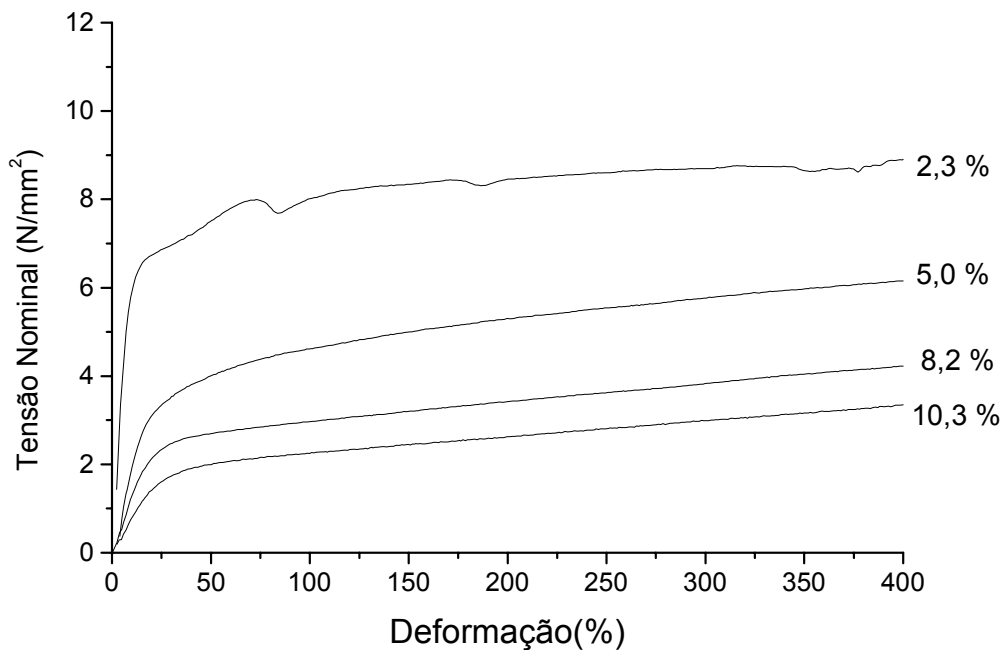


Figura 5.21 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Octeno

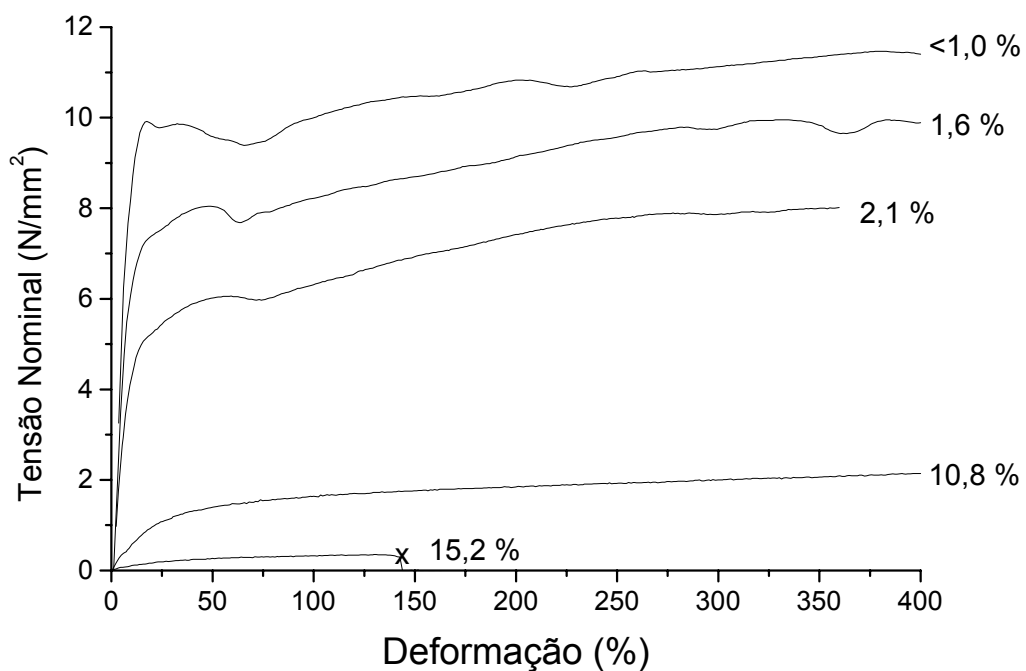


Figura 5.22 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Deceno

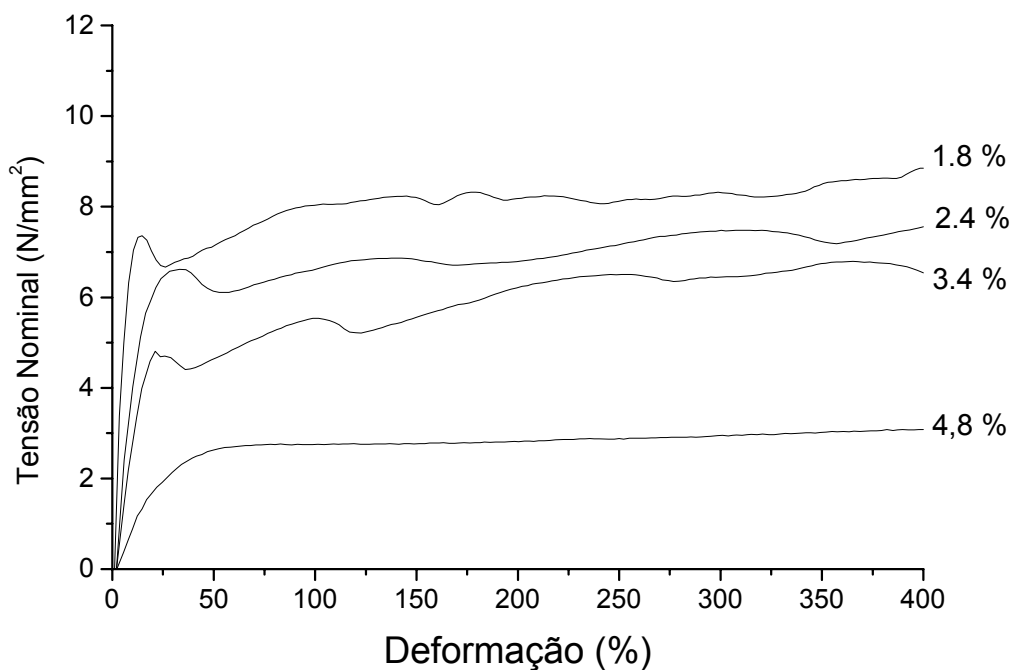


Figura 5.23 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Octadeceno

A observação do ponto de escoamento nas curvas de tensão/deformação geralmente está associada com a formação de pescoços nas amostras. Durante as medidas de tensão/deformação, foi observado a formação de pescoços em

praticamente todas as amostras com teores de comonômero inferiores à 6 % em mol. Nos copolímeros etileno/1-hexeno (5,6 % em mol), etileno/4-metil-1-penteno (3,7 % em mol), etileno/1-octeno (2,3 % em mol) e etileno/1-deceno (2,1 e 1,6 % em mol) foi observada a formação de pescoço no início do estiramento e o mesmo se propagou por toda a extensão da amostra, ocorrendo deformação de forma relativamente homogênea por toda amostra. Entretanto, no caso dos copolímeros de etileno/1-octadeceno (nas amostras com teor de comonômero menor do que 4,8 % em mol), dois ou mais pescoços foram observados, conforme pode ser visto na Figura 5.23. Tal comportamento pode estar associado com heterogeneidades químicas e/ou morfológicas da amostra ou possíveis mecanismos de recristalização induzidos pela orientação das cadeias durante o estiramento. Comportamento semelhante foi observado para a amostra de copolímero etileno/1-deceno com teor de comonômero em torno de 1 % em mol, em que ocorreu a formação de pescoço, mas o mesmo não se estendeu por toda amostra. O corpo de prova ficou com tom esbranquiçado na região deformada.

O comportamento mecânico dos copolímeros de etileno também é afetado pelo peso molecular (M_w) e distribuição de peso molecular dos mesmos. Nos copolímeros em estudo, o M_w dos mesmos diminui com o aumento do teor de comonômero. As maiores diferenças entre os pesos moleculares são observadas a baixos teores de comonômero, copolímeros com teores de comonômero mais elevados apresentaram peso molecular em torno de 50000, exceto as amostras de etileno/4-metil-1-penteno, onde os valores ficaram em torno de 30000. A maioria dos copolímeros apresentou polidispersão em torno de 2, típica de polímeros sintetizados através de catalisadores metalocênicos. Os copolímeros etileno/1-octadeceno apresentaram pesos moleculares superiores aos observados para os outros copolímeros etileno/ α -olefinas (Tabela 5.11).

Outro parâmetro estudado foi a influência do tipo e tamanho da ramificação no comportamento mecânico dos copolímeros de etileno. A Figura 5.24 apresenta as curvas de tensão/deformação de diferentes copolímeros de etileno/ α -olefinas, com teores de comonômero entre 1 e 2,4 % em mol. É possível observar que todas as amostras com teores em torno de 2% em mol de comonômero apresentaram valores de tensão na mesma faixa (entre 5 e 8 N/mm²). Um fator importante a ser destacado nestas amostras são as diferenças observadas na região de escoamento. Estes copolímeros apresentam grau de cristalinidade (calculada a partir do calor de fusão) na faixa de 40-50 % (ver Tabela 5.11), porém, aparentemente, existe uma influência do tipo de comonômero na forma das curvas na região de escoamento. Os dois copolímeros de etileno/1-deceno apresentam ponto de escoamento difuso e

largo. Comportamento semelhante é observado para amostra de etileno/1-octeno, embora o ponto de escoamento seja um pouco mais definido e ocorra em deformação maior. Os copolímeros de etileno/1-octadeceno apresentam ponto de escoamento bem definido, até melhor definido do que o observado para a amostra de etileno/1-deceno que apresenta o menor teor de comonômero entre todas as amostras estudadas e, conseqüentemente, maior cristalinidade. Estas diferenças podem estar associadas com diferenças na morfologia, estrutura cristalina e interfacial destes copolímeros. Embora se saiba que as ramificações não entram no retículo cristalino, é possível que a região interfacial apresente características diferenciadas dependendo do tipo de comonômero e que ocorra algum tipo de influência na morfologia e estrutura cristalina. Aparentemente não existe uma influência direta do peso molecular no comportamento observado para estes copolímeros. Todas as amostras apresentam peso molecular (M_w) em torno de 100000, exceto as amostras de etileno/1-octadeceno cujos pesos moleculares são mais elevados (ver Tabela 5.11).

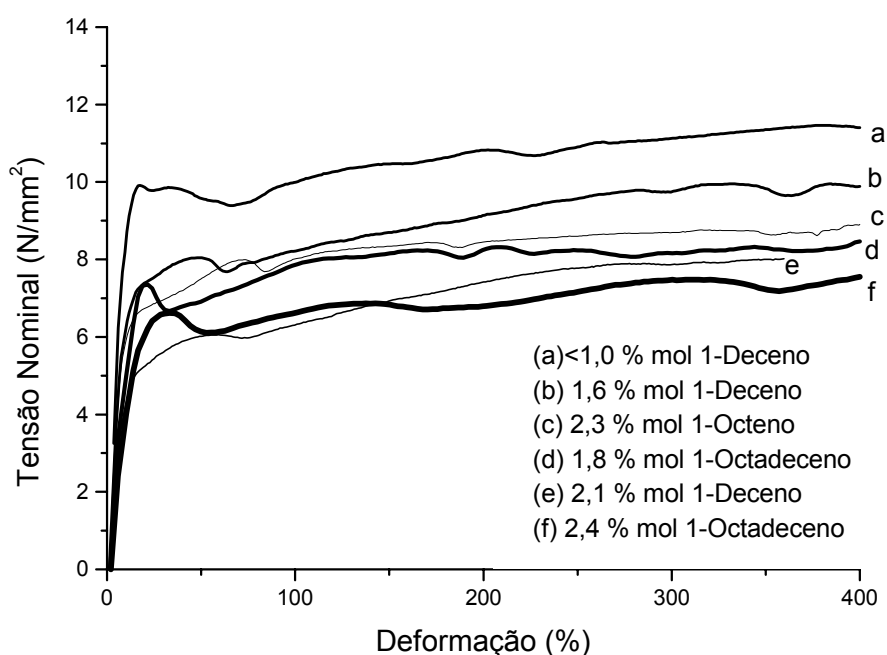


Figura 5.24 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 2 % em mol.

A Figura 5.25 apresenta as curvas obtidas para os copolímeros etileno/ α -olefinas com aproximadamente 5 % em mol de comonômero. Comparando as curvas obtidas para os comonômeros lineares (1-hexeno, 1-octeno e 1-octadeceno), é possível observar que quanto mais longo o comonômero, menor a resistência à

deformação. O copolímero de etileno/4-metil-1-penteno apresenta um comportamento intermediário entre aqueles obtidos para os copolímeros de etileno/1-octeno e etileno/1-octadeceno. Poderia ser considerada uma possível influência do peso molecular, visto que os copolímeros etileno/1-hexeno e etileno/1-octadeceno apresentam pesos moleculares entre 90000 e 100000, enquanto os outros dois apresentam pesos moleculares inferiores a 50000 (Tabela 5.11). No entanto, o comportamento apresentado pelas amostras não aponta claramente esta influência.

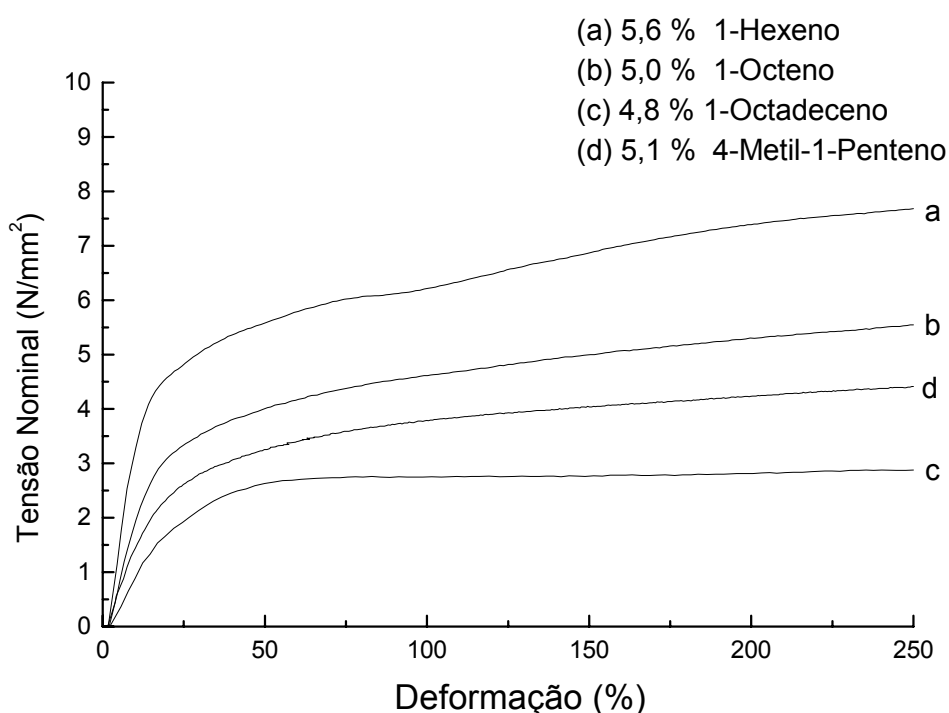


Figura 5.25 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 5 % em mol.

As Figuras 5.26 e 5.27 apresentam curvas similares obtidas para os mesmos copolímeros, porém com teores mais elevados de comonômero (10% e 15% em mol, respectivamente). Estas amostras não apresentam diferenças significativas no peso molecular, com exceção do copolímero etileno/4-metil-1-penteno que apresenta peso molecular um pouco mais baixo que os demais copolímeros. As amostras apresentam valores de tensão bem baixos ($< 2 \text{ N/mm}^2$) e as diferenças observadas entre as amostras são muito pequenas ou nulas.

Comparando as Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 (5, 10 e 15 % em mol de comonômero, respectivamente) fica difícil estabelecer uma relação entre o tipo de comonômero e a tensão de deformação observada. Para teores de comonômero

mais elevados (10% e 15% em mol), as diferenças entre os valores de tensão são tão pequenas que fica difícil relacioná-las com a estrutura e o tamanho do comonômero. As diferenças são mais evidentes para baixos teores de comonômero (5% em mol), indicando que nestas concentrações, o tipo de comonômero exerce alguma influência sobre a resistência à deformação. Talvez pelo fato destas amostras serem mais cristalinas e, por isso, sua morfologia mais sujeita a variações causadas pela presença das ramificações nas regiões interfaciais e interlamelares. Pequenas diferenças nos valores de tensão são observadas com teores de comonômero mais elevados (10 e 15 % em mol), indicando que o tipo de comonômero não tem efeito significativo nestas concentrações. Deve ser levado em consideração que amostras com teores elevados de comonômero apresentam cristalinidades bastante baixas e que, nesta região das curvas de tensão deformação, o comportamento seria governado principalmente pelo peso molecular das amostras (entrelaçamento de cadeias). O fato das amostras apresentarem pesos moleculares semelhantes justificaria o comportamento observado.

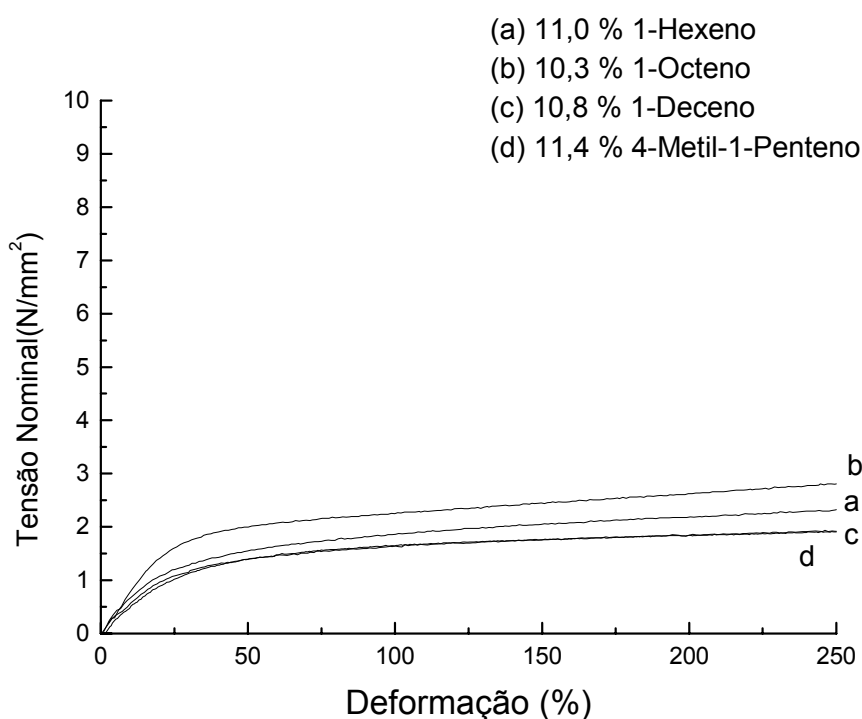


Figura 5.26 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 10-11 % em mol.

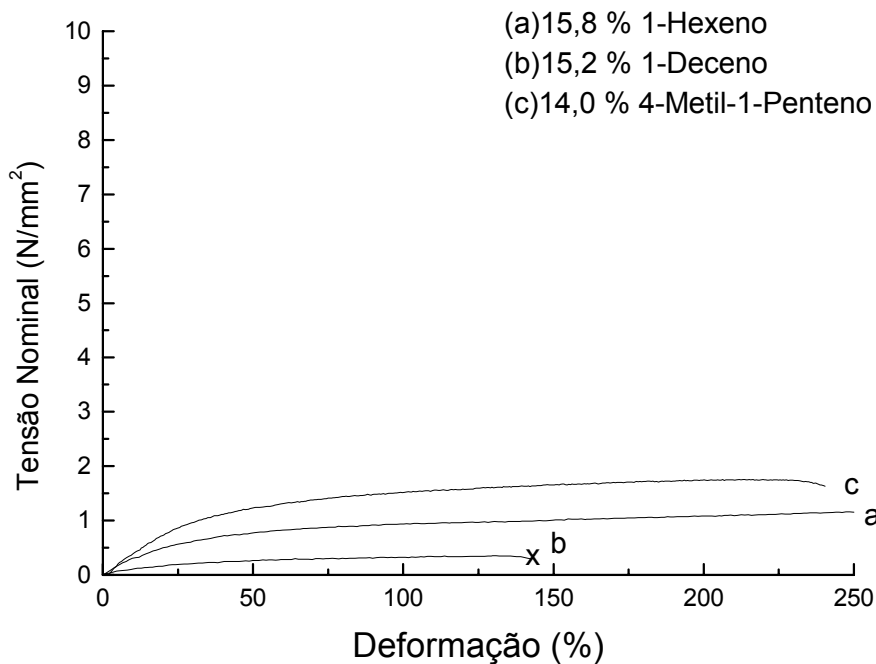


Figura 5.27 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 15 % em mol.

A Figura 5.28 apresenta a variação da tensão (à 75 % de deformação) em função do teor de comonômero para os diferentes copolímeros estudados. Para baixos teores de comonômero, principalmente em torno de 5 % em mol, os copolímeros apresentam diferentes valores de tensão e parece que são influenciados pelo tamanho do comonômero (1-hexeno > 1-octeno > 1-octadeceno). Em teores mais elevados de comonômero (> 10 % em mol), os valores de tensão são muito similares para todos os copolímeros. Estes resultados indicam que em teores mais baixos de comonômero, o tipo de comonômero parece exercer alguma influência no comportamento mecânico dos copolímeros. Este comportamento poderia ser justificado levando-se em consideração que em baixos teores de comonômero, as cristalinidades são mais elevadas, a estrutura cristalina formada é mais ordenada e, nestas concentrações, o comportamento mecânico seria influenciado pela estrutura cristalina (grau de cristalinidade e morfologia) e pelo peso molecular associados. Em concentrações de comonômero mais elevadas, a cristalinidade é bem mais baixa e, nesta faixa, a influência do peso molecular seria mais significativa. Como as amostras apresentam pesos moleculares semelhantes, não seria esperado uma grande diferença em relação ao comportamento mecânico entre elas.

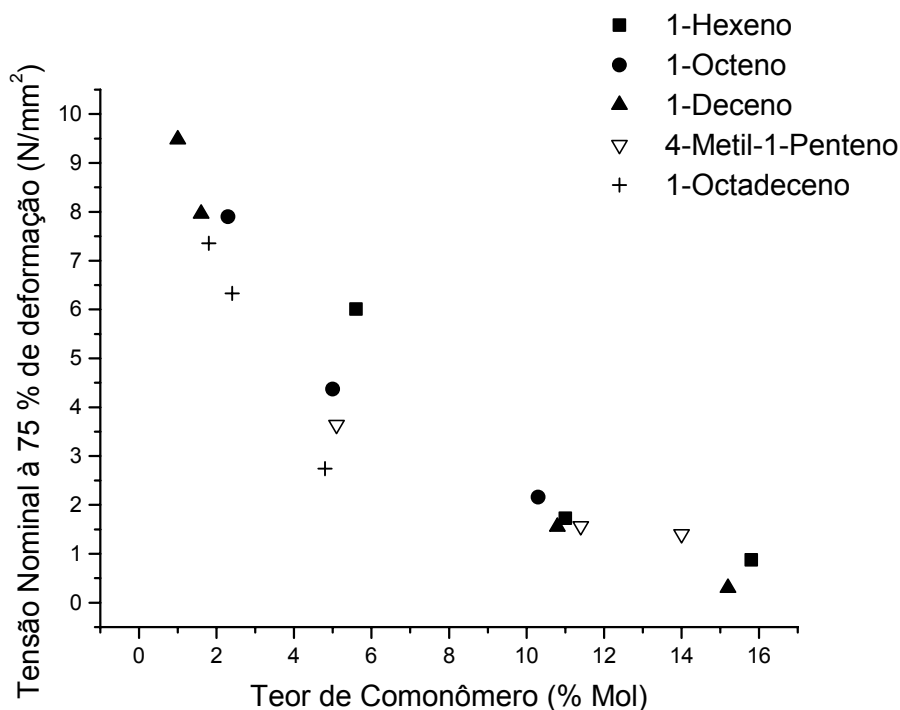


Figura 5.28 - Tensão (à 75 % de deformação) em função do teor de comonômero para copolímeros de etileno/ α -olefinas

A fim de observar se os copolímeros sofriam recristalização orientada, induzida pela tensão aplicada, os valores de cristalinidade das amostras foram determinados através de difração de raios-X antes e depois dos ensaios de tensão/deformação (ver Tabela 5.12). Com relação aos resultados obtidos para os copolímeros etileno/1-hexeno, nenhuma diferença foi observada nos valores de cristalinidade entre as duas medidas (antes e depois dos ensaios mecânicos). Quanto aos copolímeros etileno/1-octeno e etileno/1-deceno, apenas aqueles com teores elevados de comonômero (> 8 % em mol) exibiram um aumento no grau de cristalinidade depois dos ensaios de tensão/deformação. Estes copolímeros que apresentaram diferenças na cristalinidade depois dos ensaios de tensão/deformação, apresentavam valores de cristalinidade inicial menor do que 20 %. Os copolímeros inicialmente mais cristalinos não apresentaram mudanças na cristalinidade depois dos ensaios mecânicos. Os copolímeros etileno/1-octadeceno e etileno/4-metil-1-penteno apresentaram maior cristalinidade depois dos ensaios para todos os copolímeros estudados, independente do teor de comonômero (ver Tabela 5.12).

Vários estudos têm demonstrado que apenas pequenas mudanças na cristalinidade são observadas durante o estiramento em copolímeros com alta

cristalinidade (tal como foi observado com os copolímeros etileno/1-deceno e etileno/1-octeno com baixo teor de comonômero).¹⁶⁸ Por outro lado, se a cristalinidade da amostra antes do estiramento é baixa, cristalização adicional pode ser induzida pelo estiramento. Durante o estiramento, as moléculas de polímeros semicristalinos ou amorfos podem ser alinhadas preferencialmente ao longo da direção de estiramento. A aplicação da força faz com que as moléculas mudem para uma configuração mais estendida e ordenada.¹⁵ Em geral, as ramificações são excluídas do retículo cristalino, sendo “acomodadas” na região interfacial e amorfa dos copolímeros. A região interfacial apresenta uma determinada organização remanescente da fase cristalina. À medida que a tensão é aplicada, ocorre algum tipo de cristalização induzida pela tensão nas porções não cristalinas ou parcialmente cristalinas da cadeia polimérica. Assim, copolímeros com baixa cristalinidade e ramificações longas são capazes de desenvolver cristalinidade adicional quando submetidos à deformação. Este efeito foi mais pronunciado para os copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno e etileno/1-octadeceno que apresentaram um aumento acentuado da cristalinidade (após os ensaios mecânicos) para todos os copolímeros estudados.

Tabela 5.12 - Cristalinidades dos copolímeros etileno/ α -olefinas determinadas por difração de raios-X antes e após os ensaios de tensão/deformação

Comonômero	α -Olefina (% mol)	Cristalinidade (%)	
		(a)	(b)
1-Hexeno	5,6	39	39
	6,2	30	31
	11,0	22	23
	15,8	0	0
1-Octeno	2,3	46	51
	5,0	33	33
	8,2	18	60
	10,3	15	38
1-Deceno	<1,0	57	56
	1,6	53	54
	2,1	51	54
	10,8	19	46
	15,2	0	0
4-Metil-1-Penteno	3,7	41	82
	5,1	23	56
	11,4	-	54
	14,0	n.d.	n.d.
1-Octadeceno	1,8	62	89
	2,4	62	n.d.
	3,4	63	90
	4,8	45	85

(a) Valores de cristalinidade antes dos experimentos de tensão/deformação

(b) Valores de cristalinidade depois dos experimentos de tensão/deformação
n.d. - Não determinado

5.2.2 Propriedades Dinâmico-Mecânicas

5.2.2.1 Influência do Teor de Comonômero

Nestes estudos, séries de copolímeros de etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/1-octadeceno, etileno/norborneno, etileno/DCP, etileno/CP* (CP*= CP e DCP) e alguns copolímeros etileno/cicloolefinas, com diferentes teores de comonômero, foram utilizados a fim de avaliar a influência do teor de comonômero nas propriedades dinâmico-mecânicas destes copolímeros.

5.2.2.1.1 Copolímeros Etileno/ α -Olefinas

As Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 apresentam, respectivamente, as curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e tangente de perda em função da temperatura obtidas para uma série de copolímeros etileno/1-octeno com diferentes teores de comonômero. A caracterização molecular, bem como as temperaturas de fusão, cristalização e cristalinidade dos copolímeros estudados se encontram na Tabela 5.11.

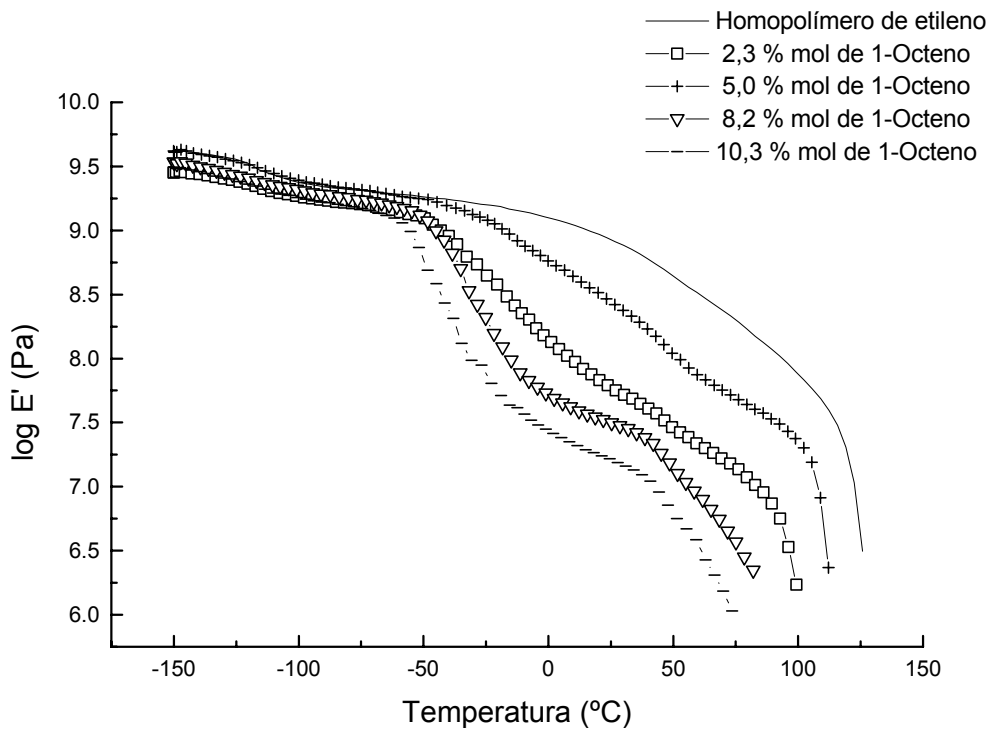


Figura 5.29 - Curvas de $\log E'$ versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, frequência 1 Hz.

Analisando as curvas de logaritmo do módulo de armazenamento (E') versus temperatura obtidas para os copolímeros etileno/1-octeno (Figura 5.29) é possível observar que, em geral, à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado no copolímero, há um decréscimo no módulo de armazenamento, indicando uma diminuição da rigidez destes copolímeros. Na região característica da transição γ (entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), os valores do módulo de armazenamento são praticamente iguais para todas as composições. À medida que aumenta a temperatura, as variações no módulo de armazenamento, em função do teor de comonômero, são bastante significativas. Os copolímeros que apresentam maior cristalinidade (ou menor teor de comonômero) apresentam maior módulo.

Com relação às curvas de módulo de perda em função da temperatura (Figura 5.30), pouca variação em função do teor de comonômero foi observada a baixas temperaturas. No entanto, é possível observar que a transição que ocorre em temperaturas elevadas (α) é deslocada para temperaturas mais baixas à medida que aumenta o teor de comonômero presente no copolímero.

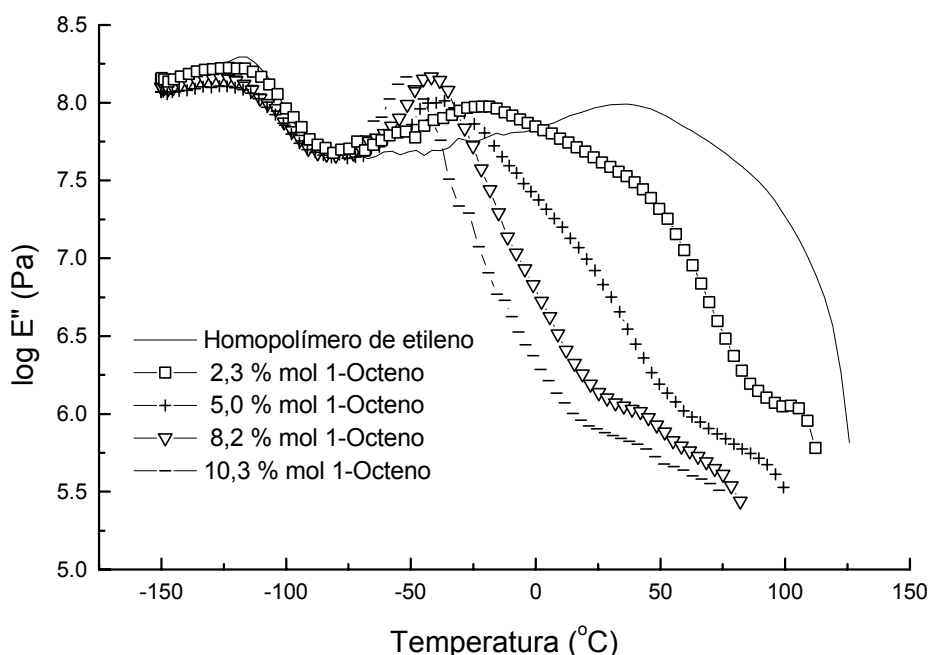


Figura 5.30 - Curvas de $\log E''$ versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, frequência 1 Hz.

A Figura 5.31 apresenta as curvas de tangente de perda versus temperatura obtidas para os mesmos copolímeros etileno/1-octeno. Para análise destas curvas, três regiões distintas devem ser consideradas: a região situada em temperaturas acima de 0 °C, onde a transição α é observada, entre -75 °C e 25 °C onde ocorre a transição β e entre -150 °C e -100 °C, onde ocorre a transição γ .

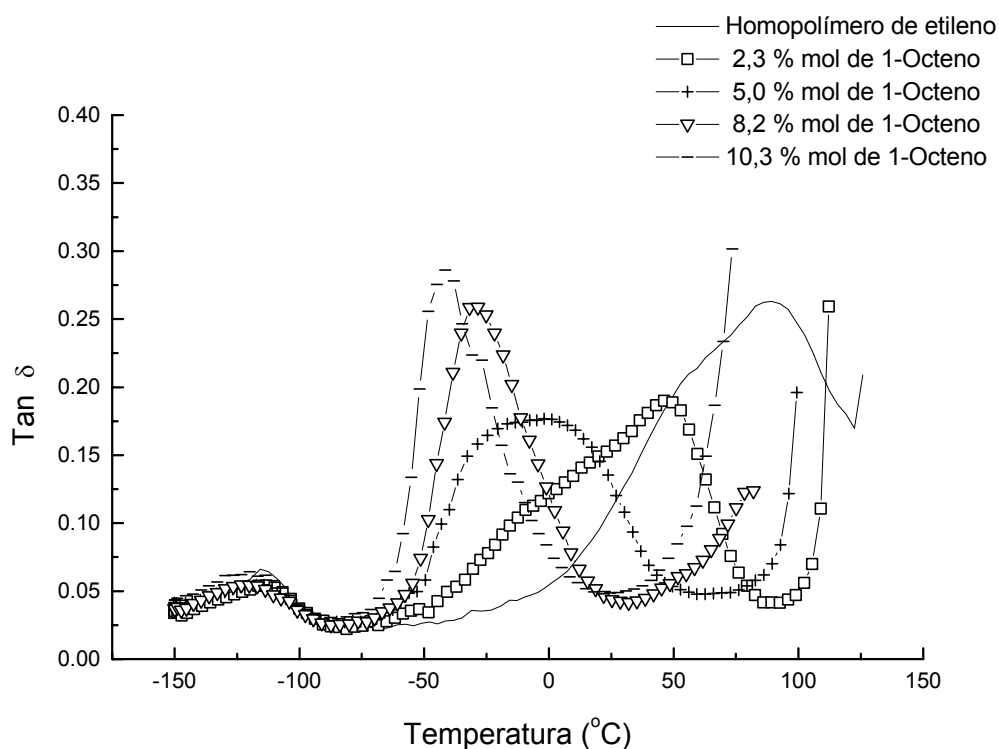


Figura 5.31 - Curvas de $\tan \delta$ versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, frequência 1 Hz.

O homopolímero de etileno apresenta uma transição larga situada entre 0°C e 100°C. Analisando-se a forma da mesma, é possível considerar a presença de uma segunda transição sobreposta à transição α . Esta transição é chamada transição α_1 e sua origem tem sido bastante discutida (ver item 2.8.4). Em geral, a presença de duas relaxações α tem sido atribuída a movimentos de segmentos de cadeia dentro de cristais de diferentes tamanhos.¹⁷⁵ O copolímero com 2,3 % em mol de 1-octeno apresenta uma transição larga nesta região, com forma bastante similar à observada para o homopolímero. Esta transição, entretanto, está situada em uma faixa de temperatura mais baixa. Observa-se que à medida que aumenta o teor de comonômero, ocorre um decréscimo na intensidade da transição α e um

deslocamento da mesma para temperaturas mais baixas. No caso do copolímero com teor de 1-octeno em torno de 5 % em mol, a transição α pode estar sobreposta com a transição β . Nas condições experimentais utilizadas, a transição α não foi observada para os demais copolímeros de etileno/1-octeno (com teores mais elevados de comonômero), confirmando que a intensidade desta transição diminui com o decréscimo da cristalinidade.

Na faixa de temperatura entre -75 e 25 °C, os copolímeros de etileno/1-octeno apresentam a transição β , porém a mesma não é observada no homopolímero. No caso do copolímero com 2,3 % em mol de 1-octeno, é possível que a transição β esteja sobreposta à transição α_1 . O copolímero com 5,0 % em mol de 1-octeno apresenta uma larga transição entre -75 e 50 °C, indicando que, neste caso, as transições α e β se encontram sobrepostas. Os copolímeros com 8,2 e 10,3 % em mol de 1-octeno apresentam uma transição bem intensa e mais estreita nesta faixa de temperatura. Assim, quanto maior o teor de comonômero (e menor a cristalinidade) maior a intensidade da transição β . Também foi observado que a temperatura de transição β diminui com o aumento do teor de comonômero. Como já foi citado anteriormente, existem diferentes interpretações sobre a origem desta transição,^{172,178,180,190} alguns autores atribuem-na à transição vítrea enquanto outros a atribuem aos movimentos de segmentos de cadeia situados na região interfacial.

A terceira região corresponde à transição γ que é normalmente atribuída aos movimentos de pequenos segmentos de unidades de CH₂ localizados na região amorfa. Analisando-se a Figura 5.31, observa-se que esta região varia muito pouco com o teor de comonômero. Para melhor analisar a influência do teor de comonômero nesta transição, a mesma foi ampliada e é apresentada na Figura 5.32. É possível observar um pequeno alargamento da transição γ com o aumento do teor de 1-octeno e que a amostra com maior cristalinidade (homopolímero) apresenta temperatura de transição γ um pouco mais elevada do que as demais. Como esta transição está relacionada com a região amorfa, é esperado que a temperatura da mesma diminua à medida que aumenta o conteúdo amorfo (em outras palavras, aumente o teor de comonômero). Muitos pesquisadores têm atribuído a transição γ à transição vítrea do polietileno.

A fim de tentar esclarecer qual das duas transições estaria relacionada com a transição vítrea, o conteúdo interfacial de cada amostra foi determinado através de espectroscopia Raman e a temperatura de transição vítrea foi determinada através de DSC.

Pela análise da Tabela 5.11, observa-se que à medida que aumenta o teor de comonômero presente no copolímero, há um aumento do conteúdo interfacial (α_b) e diminuição da cristalinidade. Os copolímeros para os quais a transição β foi claramente observada apresentam conteúdo interfacial acima de 10 %. Este resultado concorda com os trabalhos realizados por Mandelkern e colaboradores,^{85,172} onde afirmam que em polímeros com conteúdo interfacial inferior a 5-7 % a transição β não é observada, e que para conteúdo interfacial acima de 10 % a transição β é bem definida. O fato de que com o aumento do conteúdo interfacial é observado um aumento da intensidade da transição β , é uma indicação de que a transição β depende do conteúdo interfacial (e também da cristalinidade).

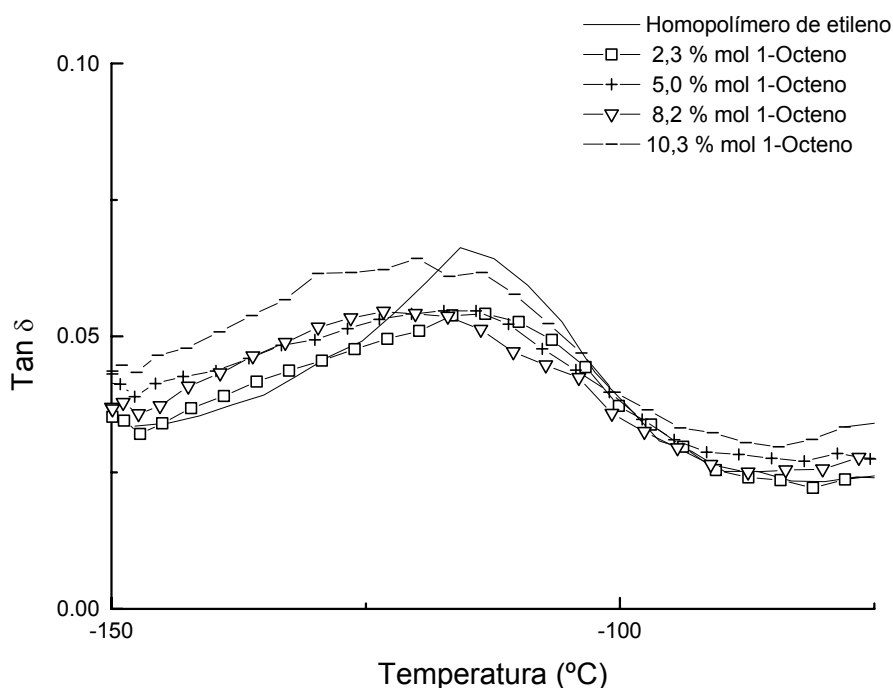


Figura 5.32 - Curvas $\tan \delta$ versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, na região da transição γ .

A Tabela 5.13 apresenta as temperaturas das transições α , β e γ (obtidas por DMTA) e de transição vítrea (obtida por DSC) dos copolímeros etileno/1-octeno. Comparando-se as temperaturas da transição γ e de transição vítrea de cada copolímero, observa-se que os valores são bastante próximos, indicando que, nos copolímeros estudados, a transição vítrea está relacionada à transição γ .

Tabela 5.13 - Temperaturas de Transição de Copolímeros de Etileno/1-Octeno.

1-Octeno (% mol)	DSC (°C)			DMTA (°C) ^c		
	T _m ^a	T _c ^a	T _g ^b	T _{α (α2/α1)}	T _β	T _γ
0,0	131	115	-	86/49	-	-115
2,3	111	95	-117	46/20	-20	-113
5,0	98	80	-113	5	-	-115
8,2	83	61	-123	-	-28	-120
10,3	73	56	-119	-	-41	-120

a) velocidade de resfriamento e aquecimento: 10°C/min

b) velocidade de resfriamento e aquecimento: 20°C/min

c) velocidade de aquecimento: 2°C/min

As Figuras 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36 apresentam as curvas de logaritmo do módulo de armazenamento (E') versus temperatura obtidas para os copolímeros etileno/α-olefinas com diferentes teores de comonômero. Semelhante ao que foi observado para os copolímeros etileno/1-octeno, à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado no copolímero, há um decréscimo no módulo de armazenamento, principalmente na região da transição α.

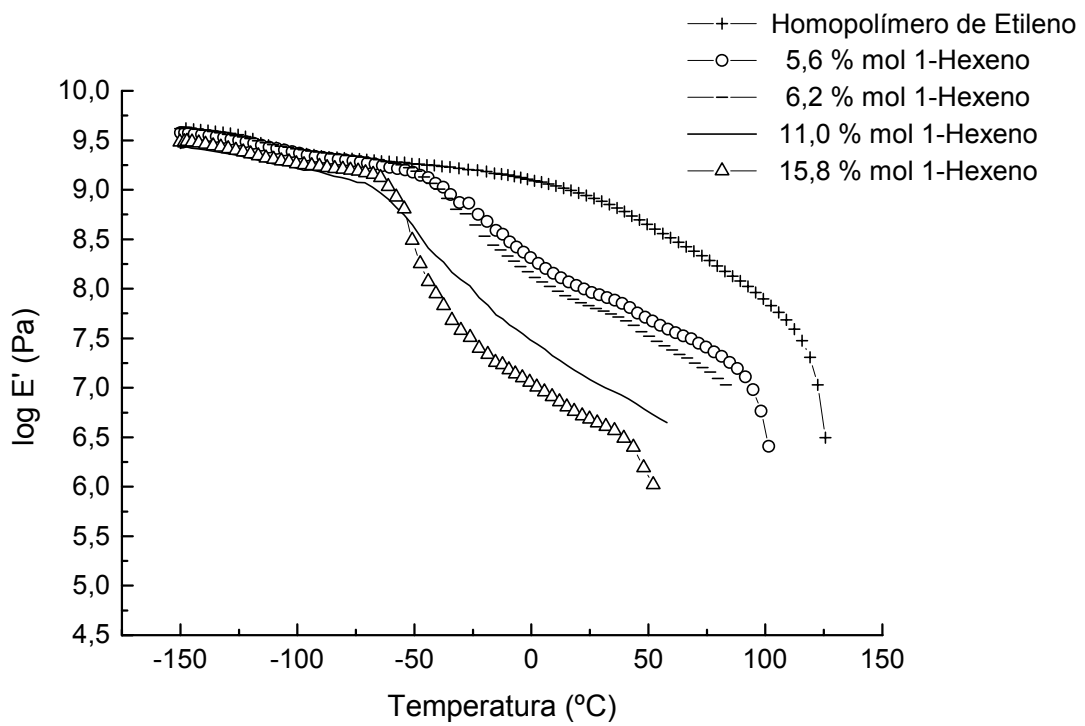


Figura 5.33 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/1-hexeno, frequência 1 Hz.

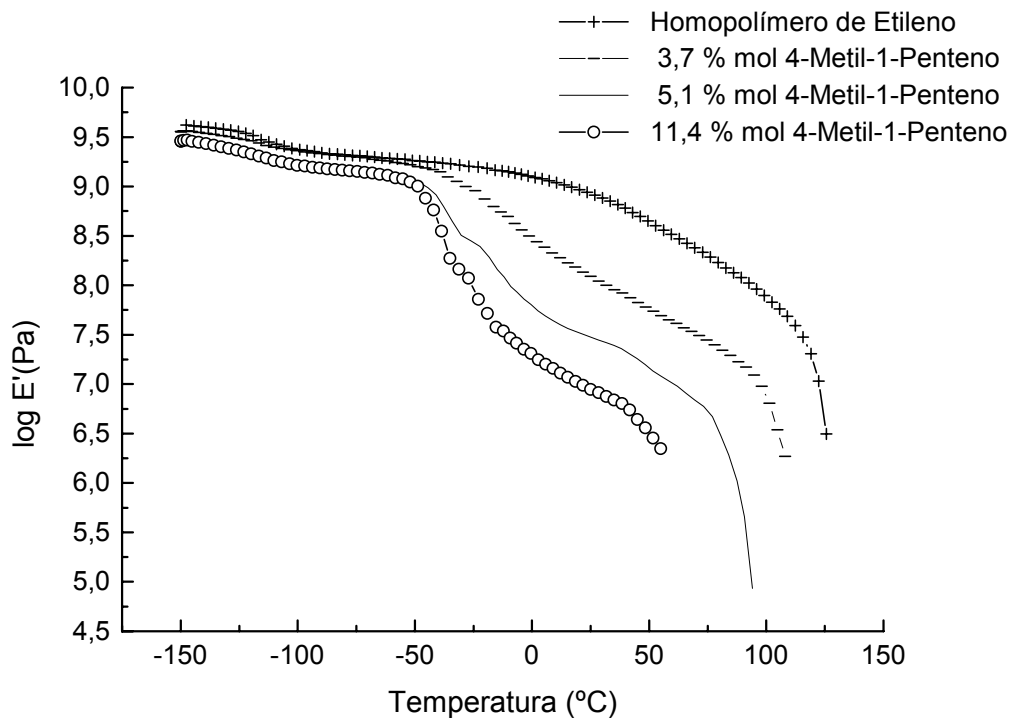


Figura 5.34 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/4-metil-1-penteno, frequência 1 Hz.

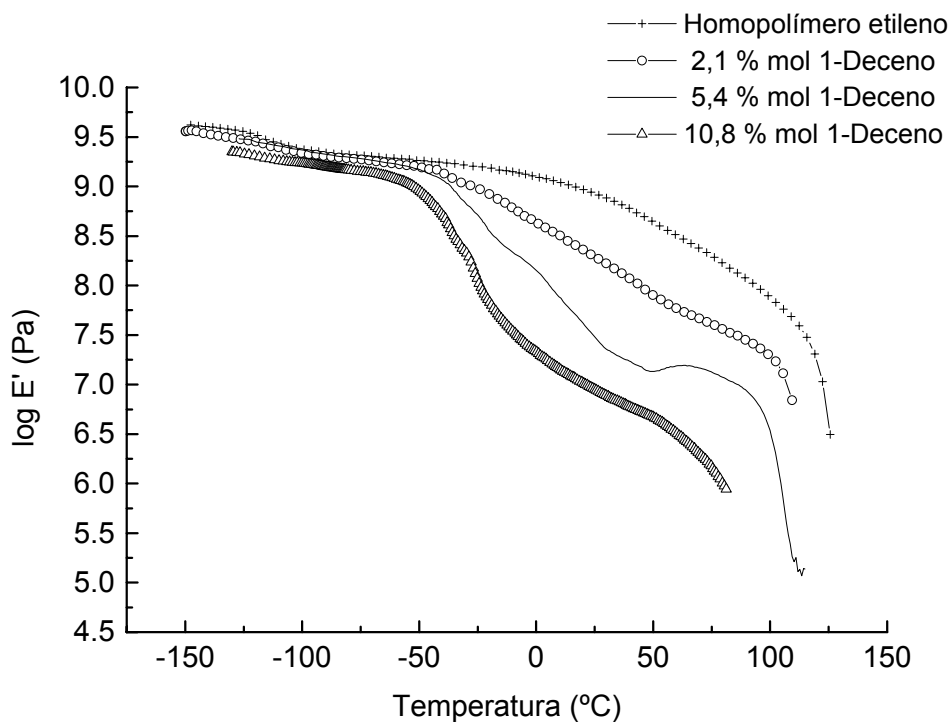


Figura 5.35 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/1-deceno, frequência 1 Hz.

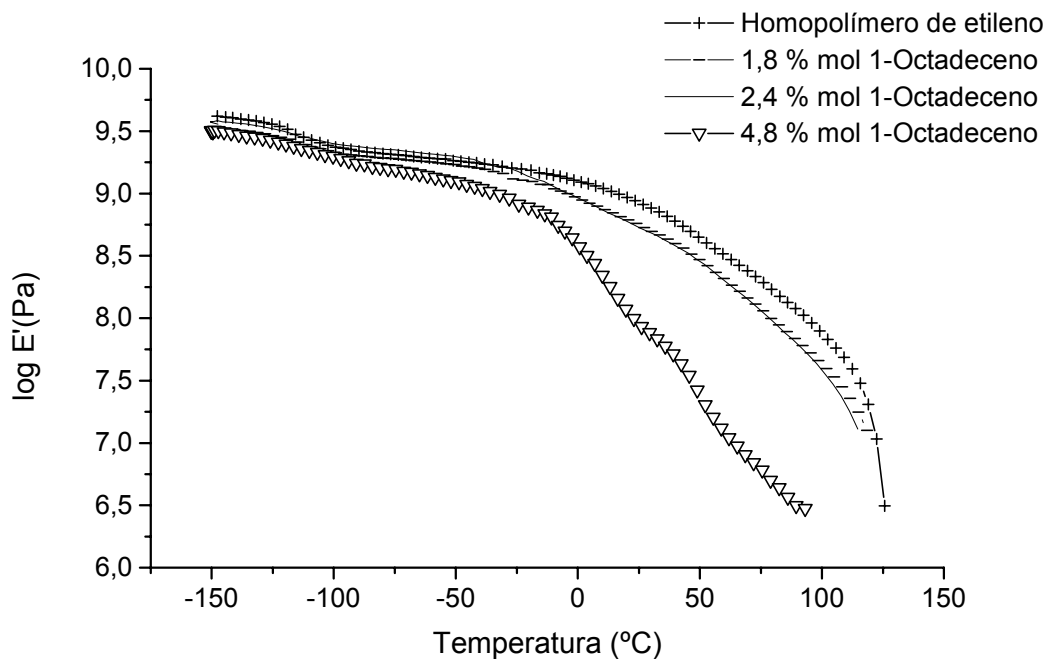


Figura 5.36 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/1-octadeceno, frequência 1 Hz.

As Figuras 5.37, 5.38, 5.39 e 5.40 apresentam as curvas de tangente de perda versus temperatura obtidas para os mesmos copolímeros etileno/ α -olefinas.

Analisando as curvas obtidas para a série de copolímeros etileno/1-hexeno (Figura 5.37) é possível observar que o comportamento é bastante semelhante ao observado para os copolímeros de etileno/1-octeno. À medida que aumenta o teor de 1-hexeno e diminui a cristalinidade, ocorre uma diminuição na intensidade da transição α e a mesma é deslocada para temperaturas mais baixas. A transição larga observada entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os copolímeros com 5,6 e 6,2 % em mol de 1-hexeno deve ser causada por uma sobreposição das transições α e β . O copolímero com 11,0 % em mol de 1-hexeno apresenta claramente duas transições nesta região, com máximos observados em torno de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este tipo de comportamento não é observado em geral para copolímeros etileno/ α -olefinas com teores similares de comonômero. Frações deste copolímero obtidas por p-TREF e caracterizadas através de ^{13}C -NMR por Galland e colaboradores²¹⁶ mostraram que este copolímero, embora tenha sido sintetizado com o uso de catalisador metalocênico, apresenta distribuição heterogênea de 1-hexeno na cadeia polimérica, decorrente, provavelmente, da variação de concentração do comonômero no meio reacional durante a polimerização (similar ao discutido no item 5.1.1.3). Este copolímero apresentou larga distribuição de 1-hexeno, com teores de comonômero variando de 4,1 à 14,5 % em mol.²¹⁶ Assim, as duas transições observadas para o copolímero com 11 % em mol de 1-hexeno, provavelmente se devem às frações de copolímero com diferentes teores de comonômero incorporado. A transição observada em temperatura mais elevada provavelmente se deve aos segmentos de cadeia que apresentam menor teor de ramificações e, por conseqüência, maior cristalinidade. Este comportamento exemplifica como a estrutura do copolímero e a distribuição de comonômero na cadeia polimérica podem influenciar as propriedades térmicas e mecânicas do mesmo, independente do teor de ramificação. O copolímero com 15,8 % em mol de 1-hexeno apresenta transição β bastante intensa, porém a transição α não é observada.

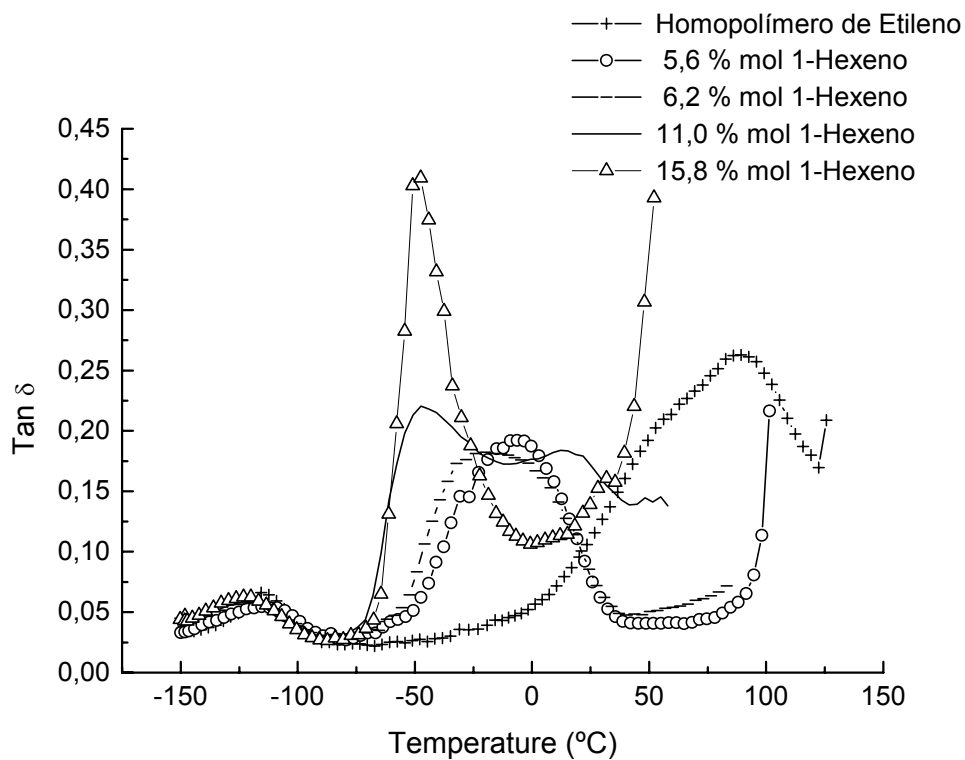


Figura 5.37 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura de copolímeros etileno/1-hexeno, frequência 1 Hz.

Os copolímeros etileno/1-deceno e etileno/4-metil-1-penteno apresentaram comportamento semelhante ao observado para os copolímeros etileno/1-octeno e etileno/1-hexeno. À medida que aumenta o teor de comonômero incorporado, é observado um aumento na intensidade da transição β e um decréscimo da sua temperatura (ver Figuras 5.38 e 5.39).

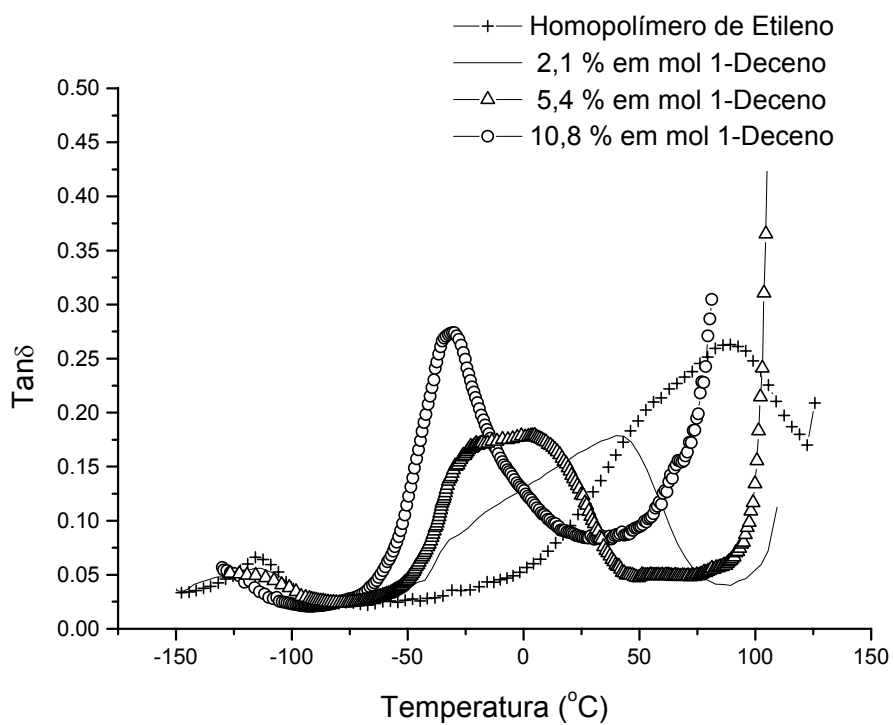


Figura 5.38 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura de copolímeros etileno/1-deceno, frequência 1 Hz.

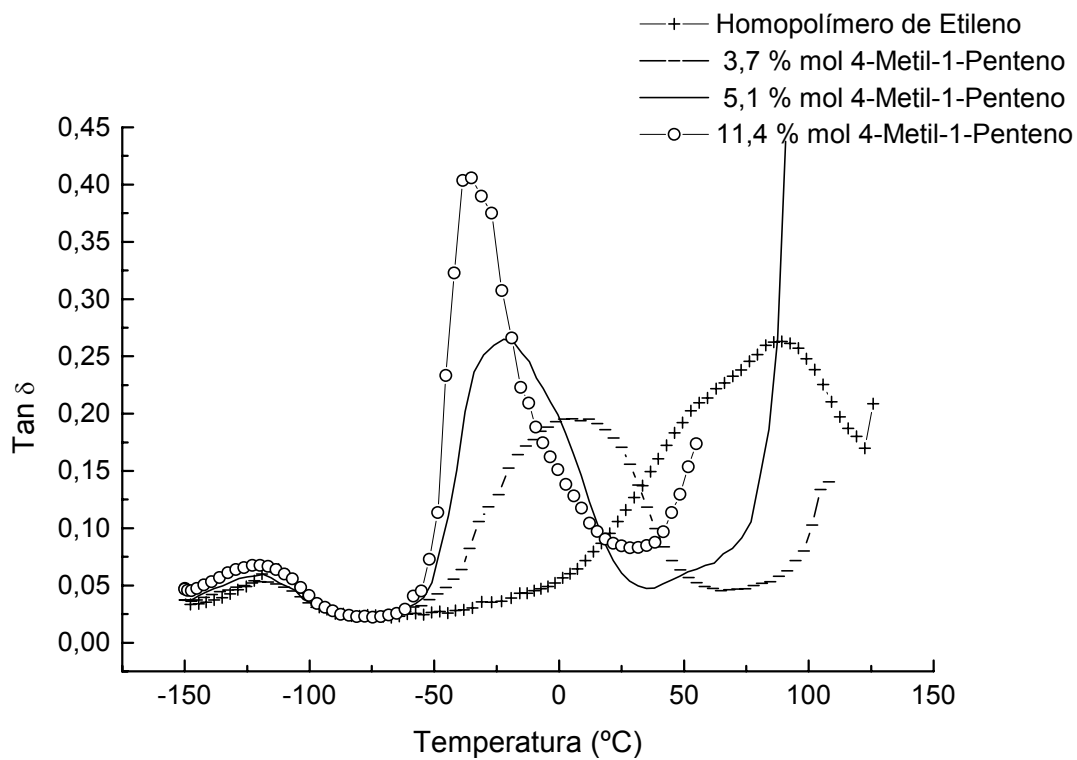


Figura 5.39 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura de copolímeros etileno/4-metil-1-penteno, frequência 1 Hz.

Os copolímeros etileno/1-octadeceno com baixos teores de 1-octadeceno (1,8 e 2,0 % em mol) apresentaram comportamento semelhante ao observado para o homopolímero, apenas a transição α com menor intensidade e em temperatura um pouco mais baixa (Figura 5.40). Por outro lado, o copolímero com 4,8 % em mol de 1-octadeceno apresenta duas transições bem definidas entre -50°C e 100°C (com picos máximos em 0°C e 50°C), as quais não estão completamente sobrepostas. Este comportamento (diferente do que tem sido observado para os outros copolímeros com teor semelhante de α -olefina) pode ser explicado levando-se em conta o comportamento térmico deste copolímero. No termograma de fusão deste copolímero (ver parte superior da Figura 5.40) foi observado que o mesmo apresentava duas temperaturas de fusão em temperaturas completamente diferentes (16°C e 97°C), indicando a presença de estruturas cristalinas de tamanhos diferentes. Com base nesta informação, podemos supor que as duas transições observadas sejam as transições α_1 e α_2 , a primeira provavelmente sobreposta à transição β . A fim de elucidar este comportamento, outro filme deste copolímero foi preparado, porém, ao invés de ser resfriado à temperatura ambiente, o mesmo foi rapidamente resfriado à 0°C (a partir do estado fundido). Quando a amostra é resfriada rapidamente (quenched), seqüências de etileno de diferentes comprimentos cristalizam juntas, resultando na formação de cristais menos perfeitos.

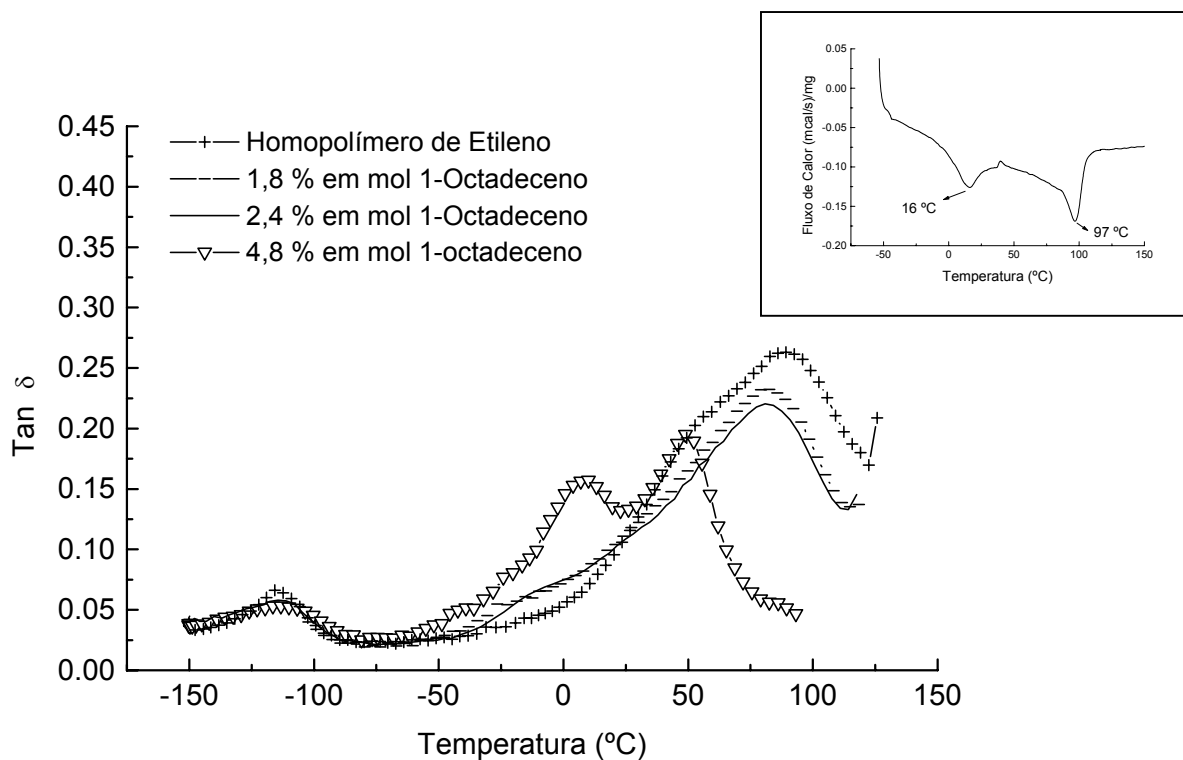


Figura 5.40 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura de copolímeros etileno/1-octadeceno, frequência 1 Hz. Parte superior à direita: termograma de fusão do copolímero com 4,8 % em mol de 1-octadeceno.

Na Figura 5.41 são apresentadas as curvas de $\tan \delta$ versus temperatura obtidas para o copolímero de etileno/1-octadeceno (4,8 % em mol de comonômero) cujos filmes foram resfriados com diferentes velocidades. É possível observar que a amostra que foi resfriada rapidamente apresenta apenas uma transição intensa na região da transição α , porém localizada em temperatura mais baixa, o que se deve provavelmente à formação de cristais menos perfeitos. Esta suposição parece bem razoável visto que a temperatura de transição α depende do método de cristalização e da espessura do cristal. Em ambas curvas, deve ser considerado também a possibilidade de que a transição β esteja sobreposta neste pico, visto que se observa um pequeno ombro em torno de -30°C e que a transição se estende por uma faixa de temperatura (-50°C à 75°C) que incluiria a transição β . Aparentemente, este ombro é um pouco mais intenso na amostra que foi resfriada rapidamente, o que seria esperado com relação à transição β , isto é, em geral, a transição β é mais intensa em amostras rapidamente cristalizadas do que em amostras que foram cristalizadas com menor velocidade.

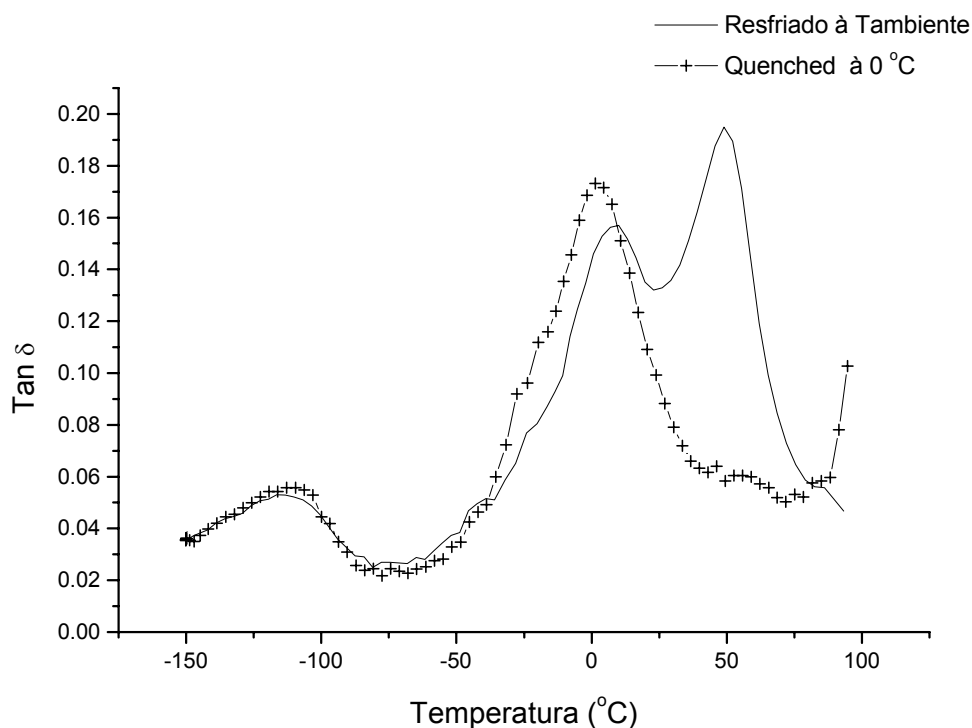


Figura 5.41 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura do copolímero etileno/1-octadeceno com 4,8 % em mol de comonômero, cristalizado com diferentes velocidades, frequência 1 Hz.

Quanto à transição γ , todos copolímeros etileno/ α -olefinas estudados apresentaram comportamento semelhante ao descrito para os copolímeros etileno/1-octeno.

Baseado nos resultados apresentados para copolímeros de etileno/ α -olefinas, é possível concluir que o teor de comonômero apresenta grande influência nas transições α e β , porém exerce pouca influência na transição γ . A distribuição do comonômero na cadeia polimérica também exerce grande influência nestas transições.

5.2.2.1.2 Copolímeros Etileno/Ciclodienos e Etileno/Cicloolefinas

As Figuras 5.42 e 5.43 apresentam as curvas de logaritmo do módulo de armazenamento versus temperatura para uma série de copolímeros etileno/CP* e etileno/DCP, respectivamente, com diferentes teores de ciclodieno. A caracterização molecular, bem como as temperaturas de fusão e cristalinidade destes copolímeros se encontram na Tabela 5.14. No caso dos copolímeros etileno/CP* (Figura 5.42), é necessário ressaltar que os mesmos são, na verdade, terpolímeros de etileno/CP/DCP (como discutido no item 5.1.1.1.1) e, por isso, o comportamento dos mesmos deve ser bastante semelhante ao observado para os copolímeros etileno/DCP (Figura 5.43). Para facilitar a identificação destes terpolímeros na figuras e tabelas, será adotado a abreviação CP* para o tipo de comonômero, significando presença de comonômero CP e DCP.

Tabela 5.14 - Caracterização dos copolímeros EDCP e terpolímeros E/CP/DCP.

Comonômero	Ciclodieno (mol %)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn
CP* ^a	1,1	123	50	137200	2,8
	2,2	123	38	142500	2,5
	3,3	120/92	34	117700	2,6
DCP	1,1	123	39	n.d. ^b	n.d.
	2,7	120,7	33	121200	3,2
	3,3	116 ^c	23	n.d. ^b	n.d.
	10,5	127	13	173500	2,6

a) CP* = CP e DCP

b) não determinada

c) endoterma de fusão muito larga

O comportamento apresentado pelos copolímeros EDCP e os terpolímeros E/CP/DCP é bastante semelhante ao observado para os copolímeros etileno/ α -

olefinas. À medida que aumenta o teor de comonômero, é observado um decréscimo do módulo de armazenamento. Este decréscimo é mais pronunciado a temperaturas acima de 0 °C. No entanto, analisando a Figura 5.43, é possível observar que o copolímero etileno/DCP com 10,5 % em mol de DCP apresenta maior módulo que os demais copolímeros (a partir de -100 °C), ainda que apresente menor cristalinidade que os demais. Este mesmo comportamento foi observado para outras amostras de copolímeros EDCP com teores de comonômero acima de 8,2 % em mol (não estão sendo apresentados). O maior valor de módulo, principalmente em temperaturas acima de 0 °C, poderia ser atribuído à presença de maior número de entrelaçamentos de cadeias, visto que este copolímero apresenta peso molecular (M_w) mais elevado do que os demais. Também existe a possibilidade de que existam pontos de reticulação nestes copolímeros, visto que os mesmos apresentam ligações duplas nas ramificações e alguns deles apresentaram baixa solubilidade.

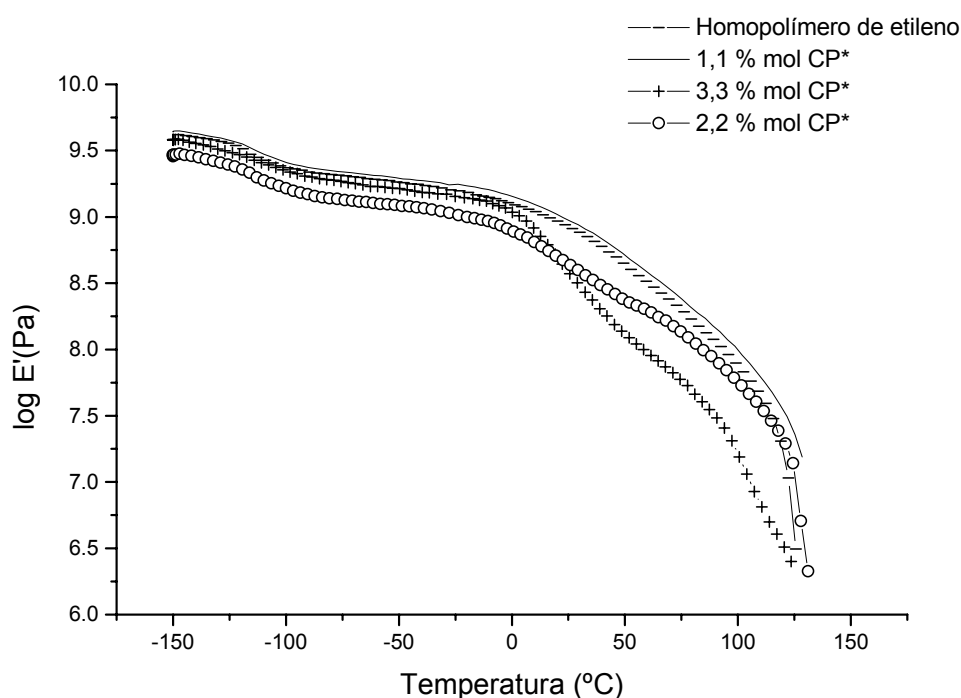


Figura 5.42 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de terpolímeros E/CP/DCP, frequência 1 Hz.

A Figura 5.44 apresenta as curvas de log do módulo de armazenamento versus temperatura obtidas para copolímeros de etileno com cicloolefinas e etileno/4-vinil-1-ciclohexeno, com teores de comonômero incorporado bastante baixos (< 1,0 % em mol). É possível observar que estes copolímeros apresentam comportamento bastante semelhante ao apresentado pelo homopolímero de etileno.

Acima de 0°C, o copolímero etileno/vinilciclohexeno é o único que apresenta módulo um pouco menor que o do homopolímero.

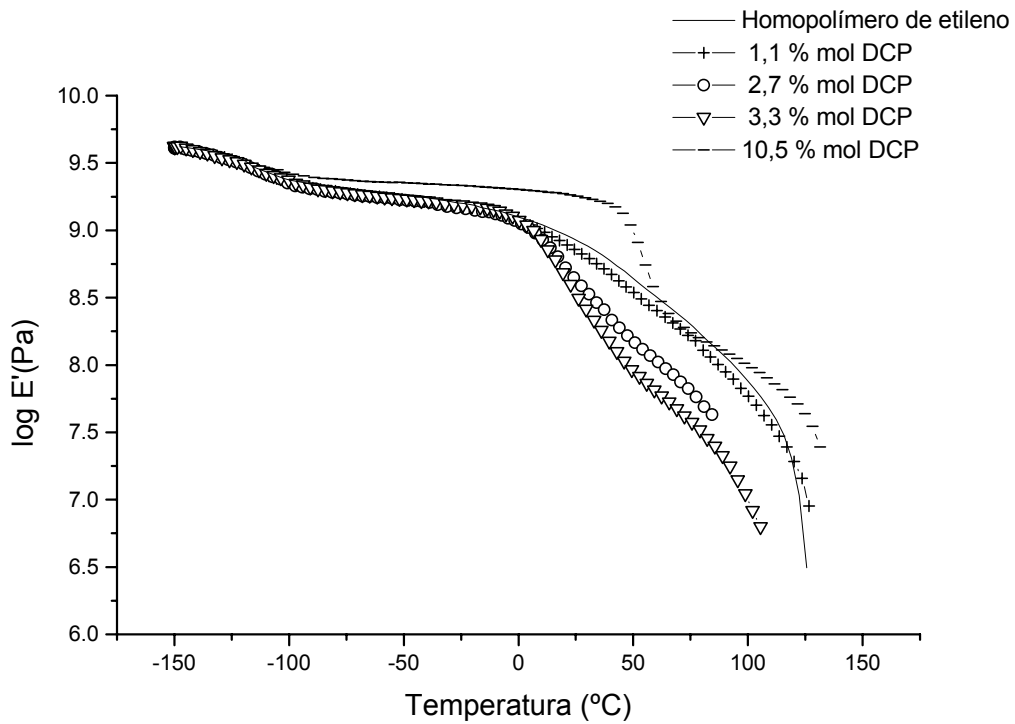


Figura 5.43 - Curvas de log E' versus Temperatura de copolímeros etileno/DCP, frequência 1 Hz.

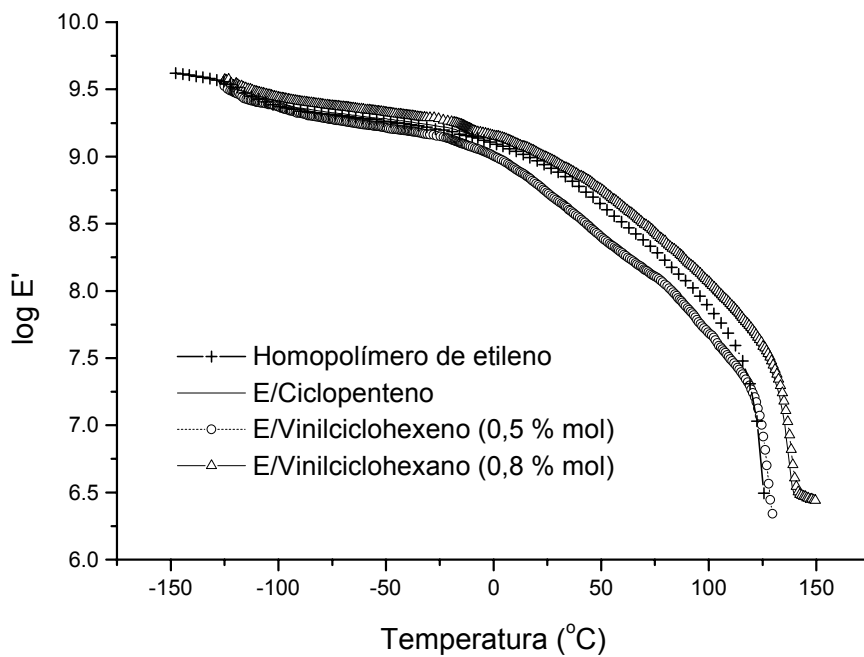


Figura 5.44 - Curvas de log E' versus Temperatura de copolímeros etileno/cicloolefinas e etileno/vinilciclohexeno, frequência 1 Hz.

A Figura 5.45 apresenta as curvas do logaritmo do módulo de armazenamento em função da temperatura obtidas para copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de comonômero. Os copolímeros com teores mais baixos de norborneno (1,5 e 2,3 % em mol) apresentaram comportamento semelhante ao observado para o homopolímero de etileno. À medida que aumenta o teor de norborneno nos copolímeros (até 12,6 % em mol), é observado um decréscimo mais acentuado do módulo de armazenamento. Entretanto, os copolímeros com teores mais elevados de norborneno (19,3 e 28,7 % em mol) apresentaram comportamento bem diferenciado. O copolímero com 19,3 % em mol de norborneno apresenta cristalinidade muito baixa e seu ponto de fusão é difícil de ser determinado. O copolímero com 28,7 % em mol de norborneno não apresenta ponto de fusão e sua temperatura de transição vítrea foi facilmente determinada (43,6 °C). Embora estes copolímeros apresentem cristalinidade muito baixa, a ponto de não poder ser quantificada, o comportamento talvez possa ser explicado considerando apenas a presença de elevado teor do comonômero. Durante a caracterização dos copolímeros ENB (Tabela 5.9), foi observado a existência de unidades alternadas de NB na cadeia polimérica, bem como a presença de duas unidades de NB vizinhas para copolímeros com elevado teor de NB incorporado. A presença destes grupos volumosos rígidos pode originar uma fase amorfa mais rígida, restringindo os movimentos moleculares, tal como a influência de grupos cristalinos na fase amorfa, originando maiores módulos.

As Figuras 5.46 e 5.47 apresentam as curvas de tangente de perda versus temperatura obtidas para os terpolímeros E/CP/DCP e copolímeros EDCP. Embora o comportamento observado para estes copolímeros seja semelhante ao observado para os demais copolímeros de etileno/ α -olefinas, isto é, à medida que aumenta o teor de comonômero presente no copolímero, ocorre uma diminuição da intensidade e da temperatura da transição α , o copolímero com 1,1 % em mol de CP* apresenta transição α mais intensa e em temperatura um pouco mais elevada do que o homopolímero de etileno. O copolímero com 3,3 % em mol de CP* apresenta uma transição em temperatura mais baixa (em torno de 20°C). Praticamente nenhuma variação foi observada na transição γ .

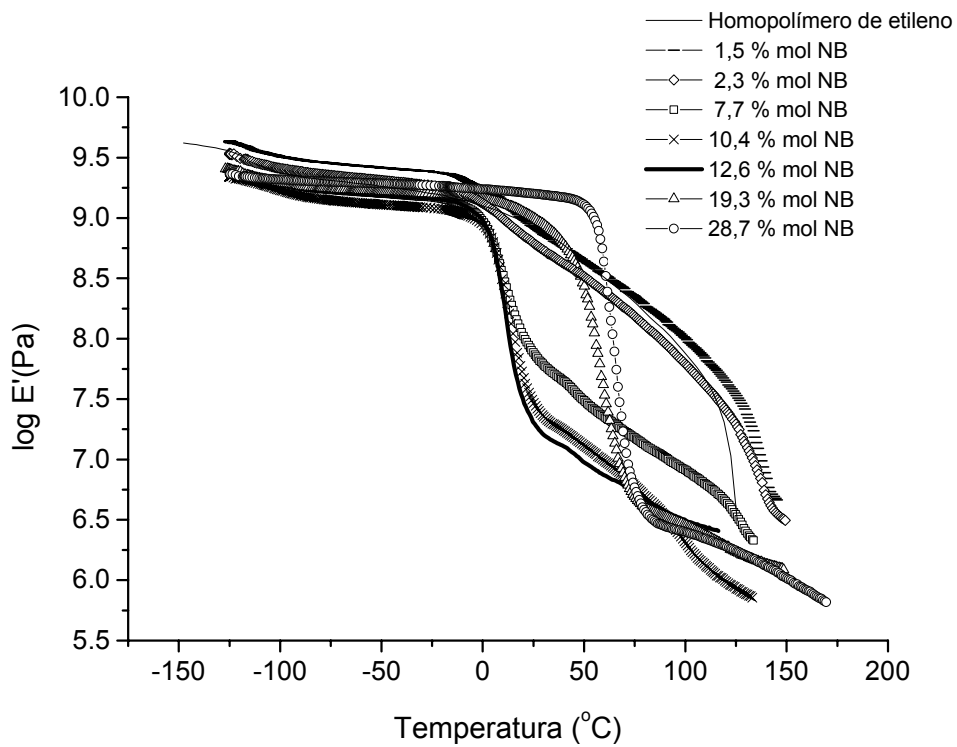


Figura 5.45 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/norborneno, frequência 1 Hz.

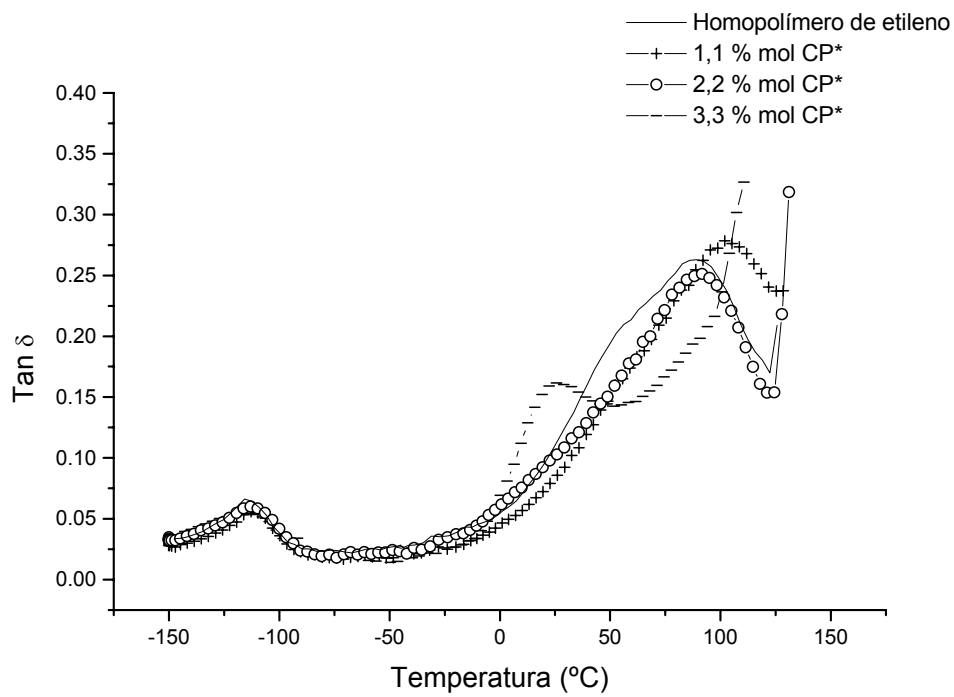


Figura 5.46 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura de terpolímeros E/CP/DCP, frequência 1 Hz.

No caso dos copolímeros EDCP (Figura 5.47), novamente se observa que o copolímero com 1,1 % em mol de comonômero apresenta transição α um pouco mais intensa e à temperatura mais elevada do que o homopolímero de etileno. Os copolímeros com teores de DCP de 2,7 e 3,3 % em mol apresentam transições largas a temperaturas mais baixas e menos intensas do que a observada para o copolímero com 1,1 % em mol de DCP. No caso destes dois copolímeros, é possível que haja sobreposição das transições α (α_1 e α_2) e β . O copolímero com 10,5 % em mol de DCP apresenta uma transição bastante intensa em torno de 60 °C. Como este copolímero não apresenta ponto de fusão, nem cristalinidade e T_g de aproximadamente 15°C, esta transição intensa provavelmente é a transição β . Tem sido observado por alguns pesquisadores^{85,125,188,194} que a temperatura de transição β também depende do tipo de comonômero (ou ramificação). Em geral, copolímeros que apresentam ramificações mais volumosas tendem a apresentar temperatura de transição β em temperaturas mais elevadas. Esta poderia ser a justificativa para a elevada temperatura observada para esta transição no copolímero com 10,5 % em mol de DCP.

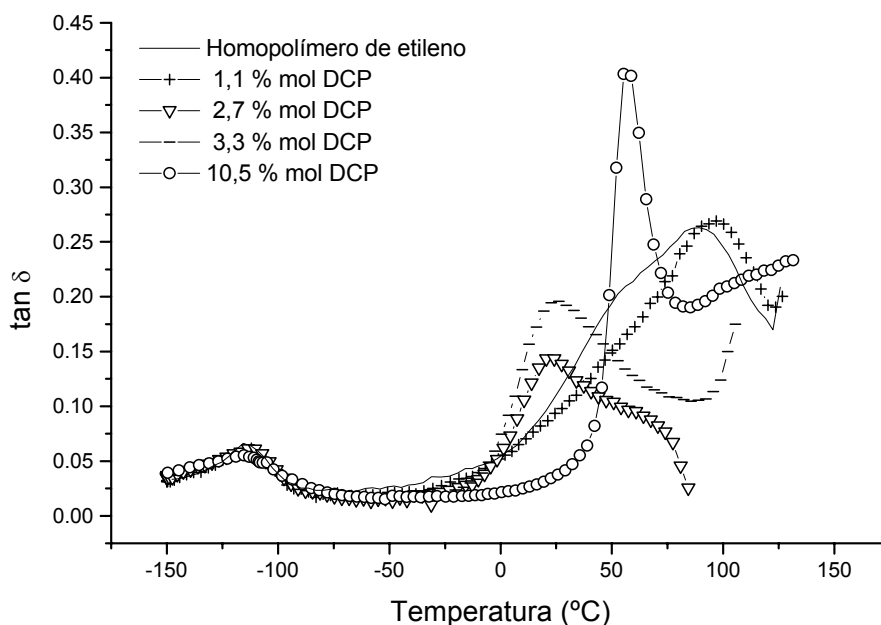


Figura 5.47 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura do copolímero etileno/diciclopentadieno, frequência 1 Hz.

A Figura 5.48 apresenta as curvas de $\tan \delta$ versus temperatura obtidas para os copolímeros de etileno com algumas cicloolefinas e de etileno/vinilciclohexeno. Semelhante ao que foi observado nas curvas do módulo de armazenamento em

função da temperatura, os copolímeros apresentam comportamento bastante semelhante ao apresentado pelo homopolímero. O copolímero de etileno/vinilciclohexeno apresenta transição α com menor intensidade e em temperatura um pouco mais baixa que os demais. A transição β não é observada nestes copolímeros e, aparentemente, nenhuma variação é observada na transição γ .

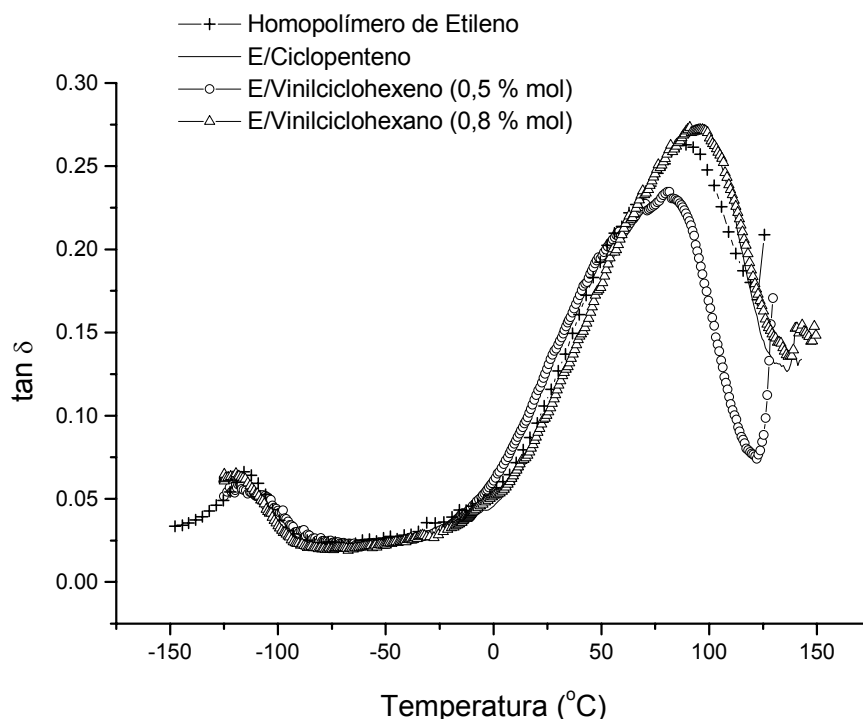


Figura 5.48 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura do copolímero etileno/cicloolefinas, frequência 1 Hz.

A Figura 5.49 (a e b) apresenta as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura obtidas para os copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de norborneno. A caracterização molecular destes copolímeros e as temperaturas de fusão e cristalinidade se encontram na Tabela 5.7.

Analisando a Figura 5.49(b) é possível observar que os copolímeros ENB apresentam curvas bem distintas de acordo com o teor de norborneno presente nos copolímeros. Os copolímeros com baixos teores de norborneno (1,5 e 2,3 % em mol) apresentam uma transição larga em temperatura elevada (ver Figura 5.49(a)), a transição α . No copolímero com 1,5 % em mol de NB a transição α é mais intensa e ocorre em temperatura mais elevada do que no copolímero com 2,3 % em mol de NB. Para ambos copolímeros esta transição estende-se até aproximadamente 0°C,

indicando a presença de outra transição sobreposta, a α_1 e até mesmo da transição β em pequena escala.

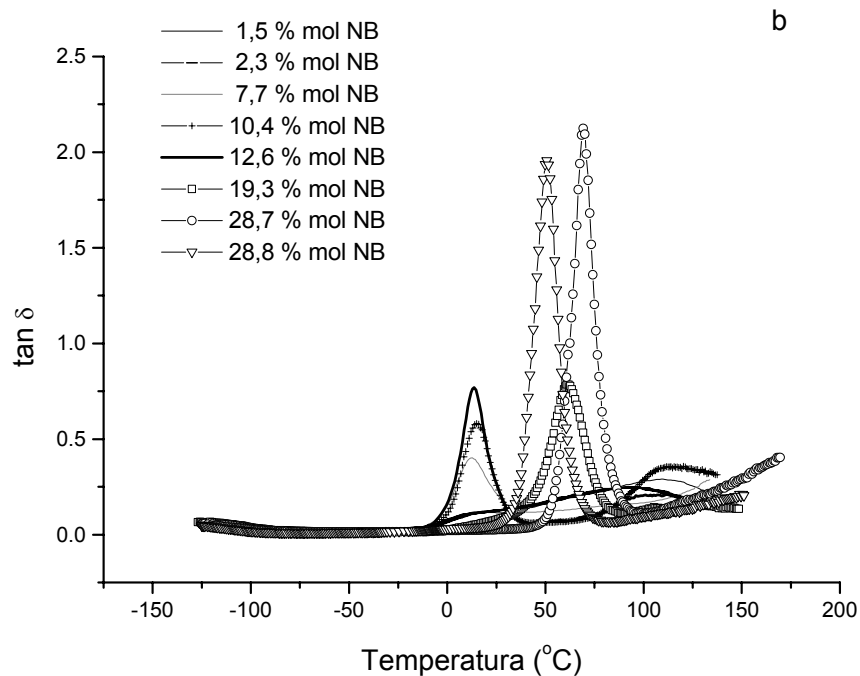
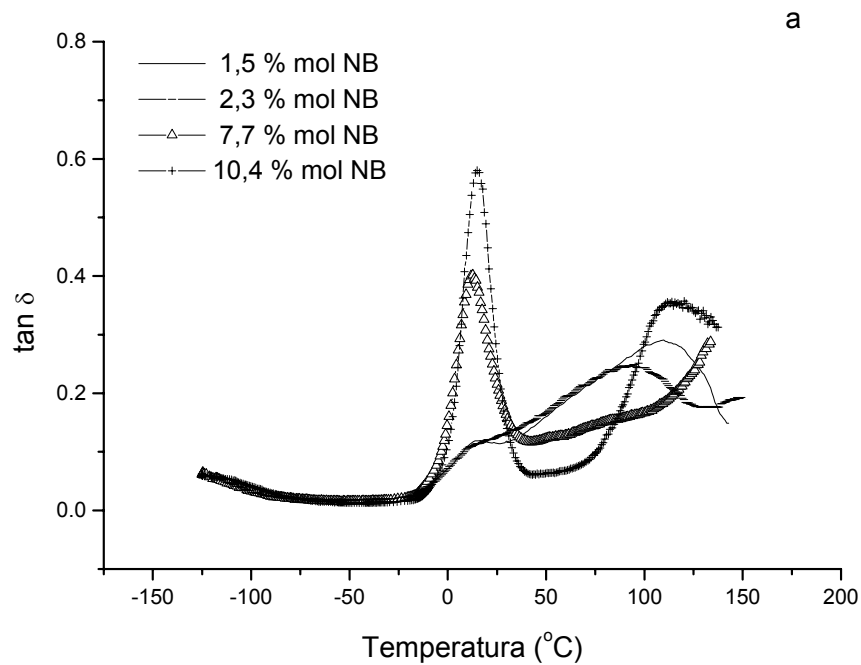


Figura 5.49 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura dos copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de NB, frequência 1 Hz. (a) Copolímeros etileno/norborneno com teores de comonômero variando de 1,5 à 10,4 % em mol; (b) Copolímeros etileno/norborneno com teores de comonômero variando de 1,5 à 28,8 % em mol

Os copolímeros com teores intermediários de norborneno (entre 7,7 e 12,6 % em mol) apresentam uma transição estreita e bastante intensa em torno de 0°C e 25°C, a transição β (Figura 5.49). Esta transição se torna mais intensa à medida que aumenta o teor de NB. Com relação à transição α , a mesma não é observada para o copolímero com 7,7 % em mol de NB, embora haja indícios quando se compara a linha de base desta amostra com as demais. Por outro lado, é possível observar parte da transição α nos outros dois copolímeros. Este comportamento pode ser explicado levando em conta o comportamento térmico destas amostras. Embora a cristalinidade das amostras se situe entre 11 e 17 % (ver Tabela 5.7), os copolímeros apresentam endotermas de fusão bastante largas, evidenciando uma distribuição de tamanhos de cristais (ou espessura de cristal). Assim, a observação da transição α provavelmente se deve às frações de cadeia que apresentam seqüências cristalinas mais longas.

O copolímero com 19,3 % em mol de NB apresenta transição β com intensidade semelhante à observada para amostra com 12,6 % em mol de NB, porém a transição se situa em temperatura mais elevada (aproximadamente em 62°C). Neste copolímero, a cristalinidade é bastante baixa, quase nula (ver Tabela 5.7).

Nestes estudos, foram incluídos dois copolímeros com teores semelhantes de norborneno (28,7 e 28,8 % em mol) que foram sintetizados em diferentes temperaturas 60 °C e 30°C, respectivamente. Estes copolímeros não apresentaram cristalinidade e, embora apresentem teores de NB semelhantes, suas temperaturas de transição vítrea são diferentes: 43,6 °C e 18,5 °C. Este resultado é aceitável, visto que é reconhecido que a T_g destes copolímeros não depende apenas do teor de comonômero incorporado, mas também da sua microestrutura e morfologia. O ponto interessante a ser observado nas curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura é o fato de que estes copolímeros apresentam transições β muito mais intensas do que os demais copolímeros ENB e em temperaturas mais elevadas, porém diferentes. O copolímero com 28,7 % em mol de NB (T_g= 43,6°C) apresenta T _{β} em 69,9°C, enquanto o copolímero com 28,8 % em mol (T_g= 18,5°C) apresenta T _{β} em 51,1°C. Assim, o copolímero com T_g mais elevada apresentou também maior T _{β} . Por sua vez, o copolímero com 19,9 % em mol, apresentou um valor de T _{β} intermediário (61,2°C) entre as duas amostras com maior teor de NB. Diferentemente do que foi observado para os demais copolímeros de etileno, foi observado um aumento da T _{β} com o aumento do teor de NB, como pode ser observado na Figura 5.49(b)

Baseado nos resultados obtidos, não há dúvida de que a transição β dependa do conteúdo amorfo. Porém deve ser lembrado que estas amostras não são completamente amorfas e, embora não tenha sido detectado um valor de cristalinidade para as mesmas, devem existir pequenos segmentos cristalinos (ou cristalizáveis) que limitem os movimentos moleculares, agindo como pontos de reticulação física. Neste caso, as amostras devem apresentar não apenas um maior conteúdo amorfo, mas também interfacial. Além disso, foi observado através de estudos de ^{13}C -NMR dos copolímeros ENB que os mesmos apresentam unidades alternadas de NB e que aqueles com teores de comonômero mais elevados apresentam duas unidades consecutivas de NB. Neste caso, é possível que a presença destes segmentos volumosos rígidos altere a conformação de cadeia da região amorfa, tornando-a mais rígida. A distribuição do comonômero na cadeia polimérica tem influência bastante significativa nestas transições.

No estudo dos copolímeros etileno/norborneno a transição γ não foi analisada, visto que não foi possível trabalhar em temperaturas abaixo de -130°C , devido a problemas no sistema de resfriamento do DMTA.

5.2.2.2 Influência do Tipo de Comonômero

As Figuras 5.50, 5.51 e 5.52 apresentam as curvas de logaritmo do módulo de armazenamento (E') versus temperatura obtidas para os copolímeros de etileno com teores de comonômero em torno de 2,5 %, 5 % e 11 % em mol, respectivamente.

Os copolímeros com teor de comonômero em torno de 2,5 % em mol apresentam curvas semelhantes (Figura 5.50). Na faixa de temperatura da transição γ , os valores de módulo de armazenamento são iguais para todos os copolímeros, exceto para o copolímero EDCP que apresenta módulo um pouco menor. Acima de 0°C , os copolímeros de etileno com 1-deceno e com 1-octeno apresentam módulos mais baixos.

Para teores de comonômero em torno de 5 % em mol (Figura 5.51), as maiores diferenças se verificam no copolímero etileno/1-octadeceno com 4,8 % em mol de comonômero e no copolímero etileno/1-deceno com 5,4 % em mol de comonômero. Ambos apresentam um decréscimo um pouco mais pronunciado no módulo de armazenamento (em temperaturas acima de 0°C) do que o observado para os outros copolímeros com teores semelhantes de comonômero.

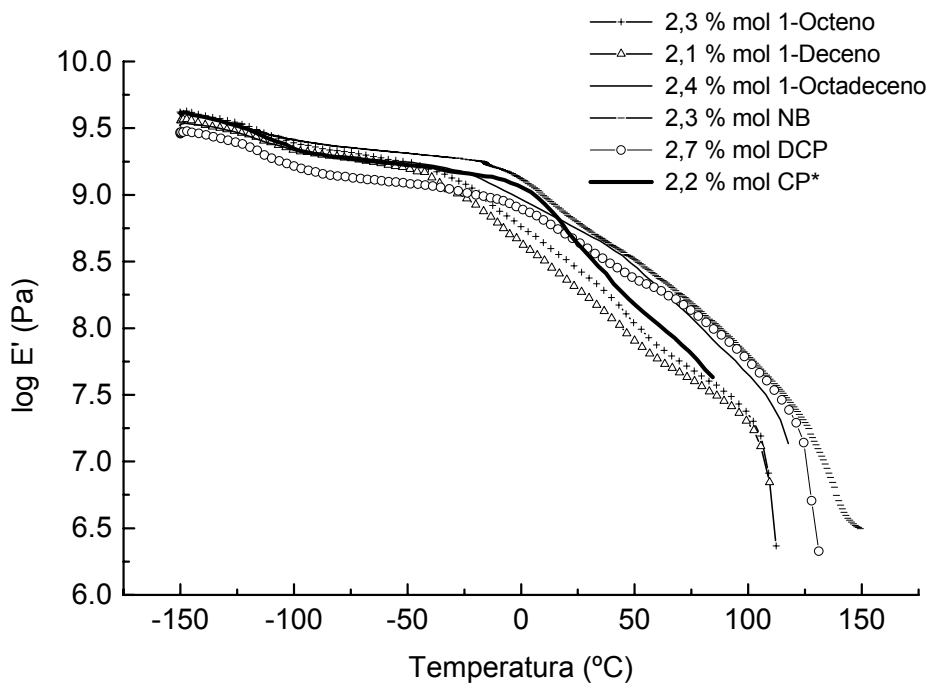


Figura 5.50 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, frequência 1 Hz.

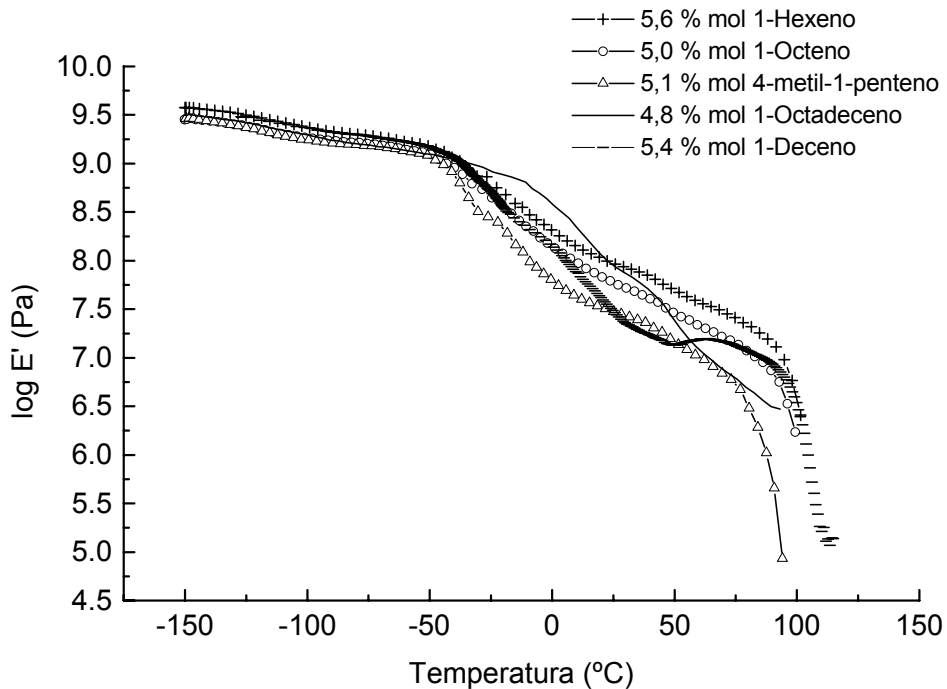


Figura 5.51 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, frequência 1 Hz.

Analisando os copolímeros de etileno com teor de comonômero em torno de 11 % em mol (Figura 5.52), é possível observar que os copolímeros de etileno com

α -olefinas apresentam comportamento semelhante, enquanto os copolímeros ENB e EDCP apresentam comportamento bem distinto dos demais. Até a temperatura de -50°C , todos copolímeros apresentam comportamento semelhante. Acima desta temperatura, os copolímeros ENB e EDCP apresentam módulos de armazenamento mais elevados do que os demais copolímeros. Conforme já foi mencionado no item 5.1, os copolímeros de etileno com comonômeros cíclicos (NB e DCP) apresentam distribuição mais heterogênea de comonômero na cadeia polimérica do que os copolímeros de etileno/ α -olefinas (com exceção do copolímero com 1-hexeno, ver item 5.2.2.1.1). Estes copolímeros com elevado teor de comonômero cíclico apresentam seqüências alternadas de comonômero e pequenos blocos (díades) dos mesmos. A presença de blocos de NB ou DCP na região interlamelar destes copolímeros pode alterar a conformação das cadeias na região amorfa, tornando-as mais rígidas e mais resistentes, aumentando o módulo de armazenamento. No caso do copolímero EDCP (que apresenta ligações duplas no comonômero), ainda existe a possibilidade que o mesmo esteja reticulado, o que poderia também justificar a forma de curva obtida acima de 50°C . Assim, as diferenças observadas se devem principalmente às diferenças de distribuição de comonômero na cadeia polimérica e não propriamente ao tipo de ramificação.

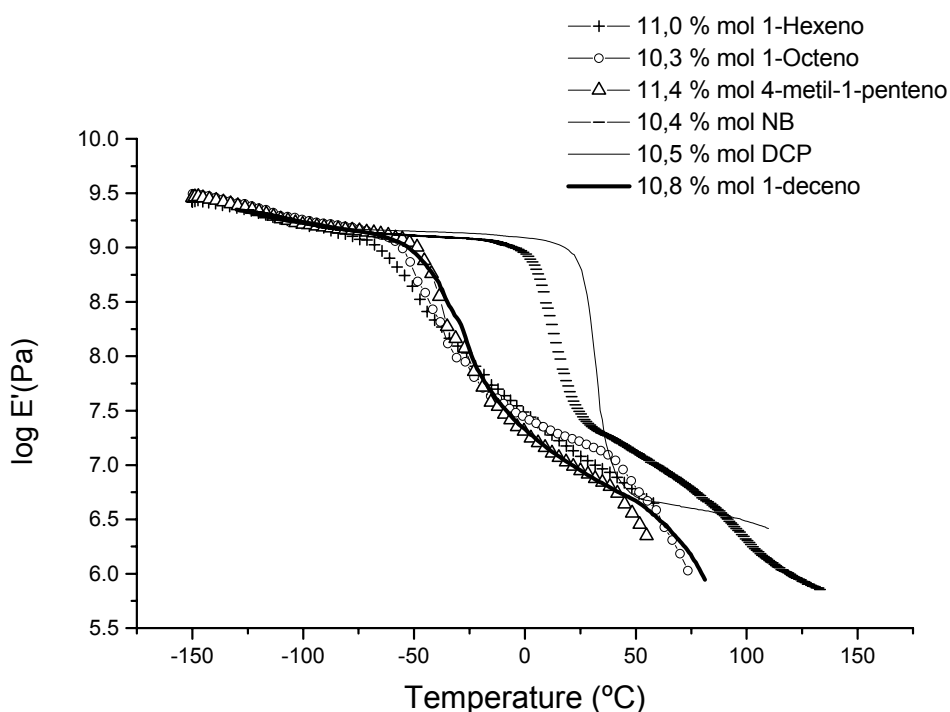


Figura 5.52 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.

Analisando-se as curvas de tangente de perda versus temperatura para teores de comonômero em torno de 2,5 % em mol (Figura 5.53), observa-se que o copolímero ENB e o terpolímero ECP* apresentam transição α mais intensa e situada em temperatura mais elevada do que os demais copolímeros. Porém, estes copolímeros também apresentam temperaturas de fusão mais elevadas do que os demais. O copolímero etileno/1-octadeceno apresenta comportamento intermediário entre o comportamento apresentado pelos copolímeros de etileno com comonômeros cíclicos e o apresentado pelos copolímeros de etileno com as outras α -olefinas. Os copolímeros etileno/1-octeno e etileno/1-deceno apresentam comportamento bastante semelhante. O copolímero EDCP apresenta transição α com menor intensidade e temperatura que os demais. Em todos os copolímeros há indícios da ocorrência de duas transições α (α_1 e α_2). Nenhuma diferença entre os copolímeros foi observada com relação à transição γ . Aparentemente o copolímero ENB apresenta T_γ um pouco mais baixa, porém não foi possível confirmar este resultado devido a problemas operacionais.

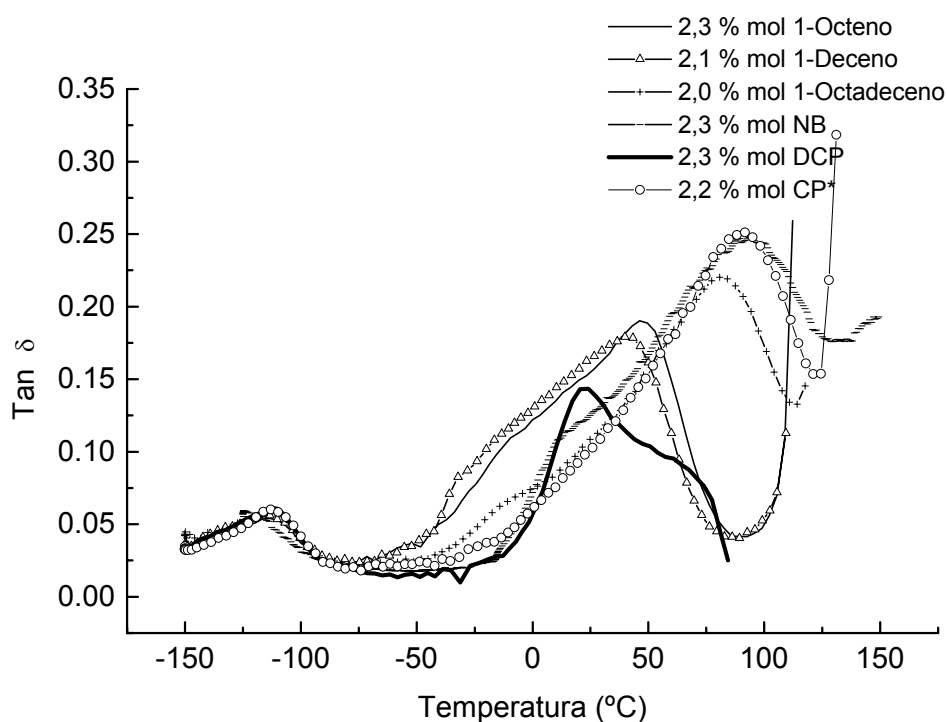


Figura 5.53 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, frequência 1 Hz.

Para teores mais elevados de comonômero, em torno de 5% em mol (Figura 5.54), o copolímero etileno/1-octadeceno apresenta duas transições bem distintas na região entre 0°C e 100 °C (conforme já foi discutido no item 5.1.2.1.1), provavelmente as duas transições observadas sejam as transições α_1 e α_2 , a primeira provavelmente sobreposta à transição β . Nos demais copolímeros, a transição α não é claramente observada, porém são observados picos bastante intensos e largos entre -50°C e 50°C. Pela largura destes picos, principalmente no caso dos copolímeros etileno/1-octeno e etileno/1-deceno, é provável que haja uma sobreposição das transições α_1 e β . O copolímero etileno/4-metil-1-penteno apresenta esta transição mais intensa e definida do que os demais.

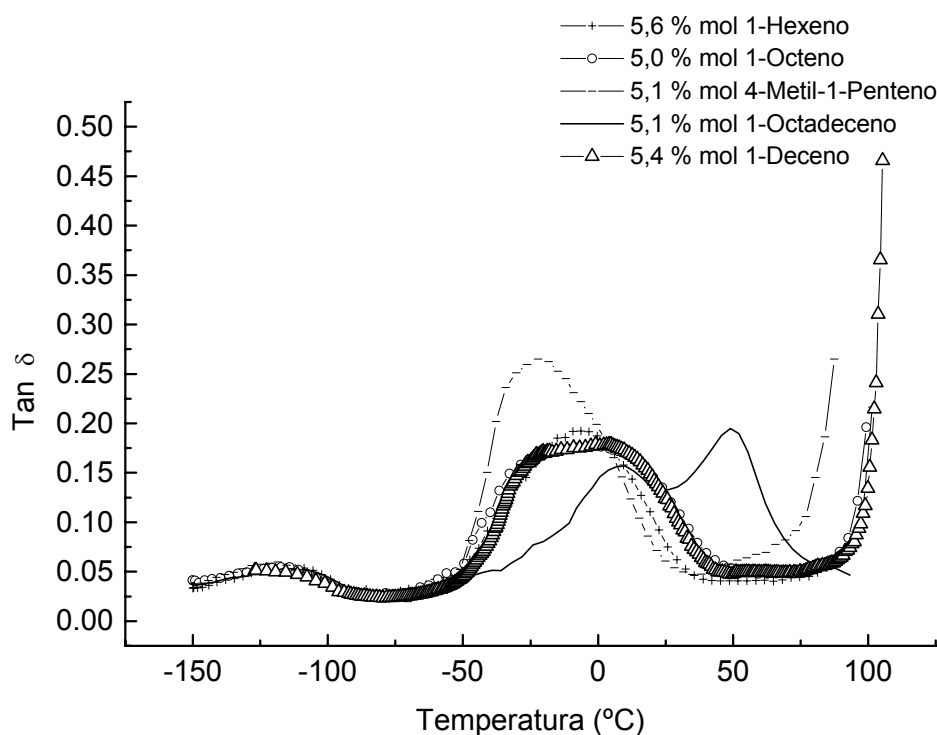


Figura 5.54 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, frequência 1 Hz.

A Figura 5.55 apresenta as curvas de tangente de perda versus temperatura obtidas para copolímeros de etileno com teores de comonômero em torno de 11 % em mol. Para a maioria dos copolímeros em estudo a transição α não foi observada. O copolímero ENB apresenta transição β bastante intensa e em temperatura mais elevada (máximo entre 0°C e 25°C) do que a observada para os demais copolímeros de etileno/ α -olefinas (abaixo de 0°C). O copolímero ENB também parece apresentar uma transição intensa acima de 100°C provavelmente associada à transição α .

Outro copolímero que apresenta comportamento diferenciado é o copolímero etileno/1-hexeno. É possível observar que o mesmo apresenta duas transições entre $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, provavelmente as transições β e α' . Conforme já foi discutido, este copolímero apresenta distribuição não homogênea do comonômero na cadeia polimérica, originando seqüências cristalinas de tamanhos diferentes. Os demais copolímeros apresentam transições β mais definidas e, entre os copolímeros etileno/ α -olefinas, o copolímero etileno/4-metil-1-penteno novamente apresentou transição β mais intensa. O copolímero EDCP apresentou transição β com intensidade semelhante à apresentada pelo copolímero etileno/4-metil-1-penteno, porém a mesma ocorre em temperatura bem mais elevada, acima de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. A princípio parece claro que o tipo de comonômero influencia na transição β , visto que os comonômeros mais volumosos apresentam esta transição mais intensa e localizada em temperaturas mais elevadas. No entanto, é importante ressaltar que os copolímeros que apresentaram comportamento diferenciado, são justamente aqueles que apresentam pequenos blocos de comonômero e distribuição não homogênea do mesmo na cadeia polimérica. A transição γ parece não ser influenciada pelo tipo de comonômero. Quanto à transição α , embora não seja influenciada pelo tipo de comonômero, é bastante afetada pela distribuição do comonômero na cadeia polimérica.

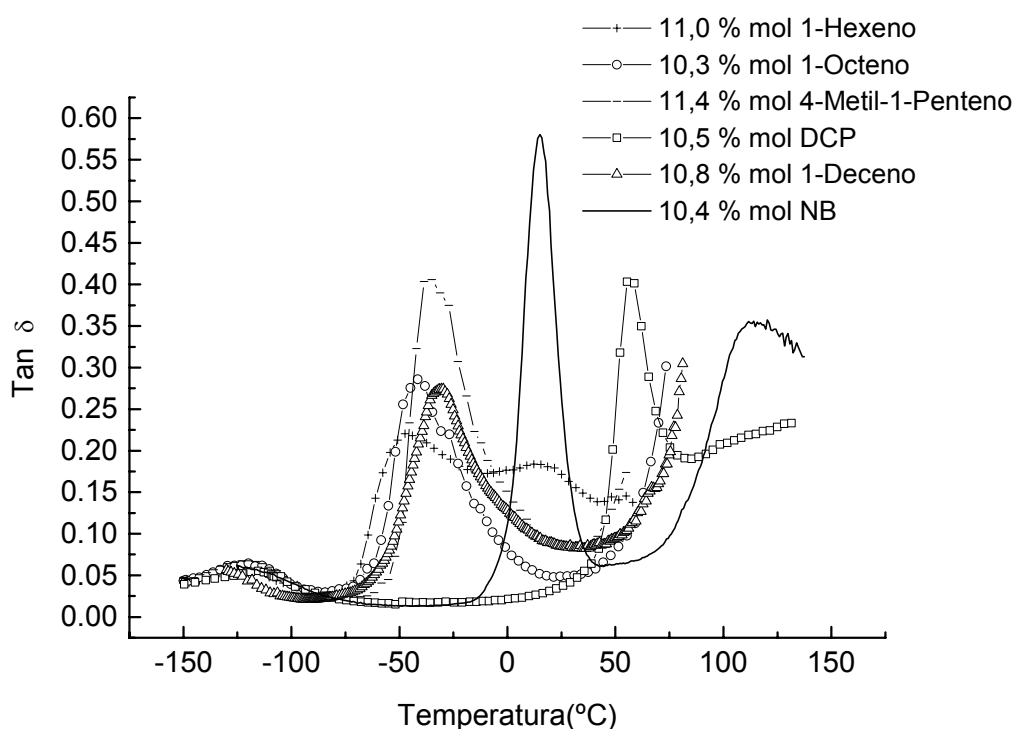


Figura 5.55 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, frequência 1 Hz.

5.3 Estudos de Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS) de Copolímeros de Etileno em função do teor e tipo de comonômero.

A fim de avaliar a influência do tipo e teor de comonômero na estrutura cristalina e na posição angular do halo amorfo foram utilizados copolímeros de etileno com diferentes tipos e teores de comonômero. A Tabela 5.15 apresenta a caracterização molecular dos copolímeros estudados. Nestes estudos, além dos copolímeros de etileno sintetizados com o sistema catalítico metalocênico $\text{rac-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, também foram utilizados um polietileno linear comercial (Marlex) e um polibutadieno hidrogenado (deuterado), d-HPBD.^{cxv}

Tabela 5.15 - Caracterização Molecular dos Copolímeros de Etileno e LPE.

Amostra	Comonômero	Teor Comonômero (Mol%)	Mw	Mw/Mn
LPE	-	0	150000	6.0
ED1.6	1-Deceno	1,6	111500	2.6
EDCP3.5	Diciclopentadieno	3,7	142500	3.5
ED5.4	1-Deceno	5,4	56700	2.2

ED10.8	1-Deceno	10,8	49500	1.9
E4MP	4-Metil-1-Penteno	14,0	29600	2.0
ED16.6	1-Deceno	16,6	67400	2.5
ENB19.3	Norborneno	19,3	106000	2.9
d-HPBD	-	10.6*	78000	1.1

* teor de ramificação etila

As amostras foram estudadas utilizando-se três diferentes modos de cristalização: rapidamente resfriadas (quenched), cristalizadas isotermicamente em temperaturas elevadas e cristalizadas à temperatura ambiente (annealed). No primeiro modo, os filmes das amostras foram preparados em um prensa Carver onde as amostras foram fundidas à 150°C e posteriormente resfriadas em água, à 23°C. Estes filmes serão referidos nas tabelas e figuras como amostras quenched e foram analisados de 2 à 4 horas depois de preparados. Os mesmos filmes também foram cristalizados à 23 ± 1°C em tempos variados (entre 13 e 30 dias), os mesmos serão chamados de amostras annealed. Os copolímeros de etileno/1-deceno também foram cristalizados isotermicamente à 63°C (ED10.8), 70°C (ED5.4) e 95°C (ED1.6) em banho termostaticado de água ou óleo de silicone. As temperaturas de cristalização foram escolhidas a partir dos picos exotérmicos de cristalização observados nos termogramas de DSC, quando as amostras foram cristalizadas à 10°C/min. A descrição das medidas realizadas nos difratômetros de raios-X (à temperatura ambiente e em altas temperaturas) se encontra no item 4.5.4 da parte experimental.

5.3.1 Copolímeros de Etileno Rapidamente Resfriados

A Figura 5.56 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para uma série de copolímeros etileno/1-deceno rapidamente resfriados. Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente e foram normalizados para a mesma área total usando uma linha de base linear na faixa de 2θ entre 10° e 32°. É possível observar que o copolímero etileno/1-deceno com menor teor de comonômero apresenta as duas reflexões da célula ortorrômbica do polietileno bem definidas e intensas, os planos (110) e (200) observados em valores de 2θ de 21,4° e 23,6°, respectivamente. A intensidade destes picos decresce com o aumento da concentração de 1-deceno no copolímero, indicando um decréscimo na cristalinidade dos mesmos. Além disso, é possível observar um deslocamento das reflexões dos planos (110) e (200) dos copolímeros etileno/1-deceno com 5,4 % e

10,8 % em mol de 1-deceno para valores de 2θ mais baixos ($2\theta = 21,1^\circ$ e $23,1^\circ$) em comparação com a posição dos picos do copolímero com menor teor de ramificação (1,6 % em mol de 1-deceno). Este deslocamento tem sido associado com a expansão do eixo a do cristal e tem sido interpretado como um efeito da deformação do cristal causado pela acumulação de ramificações na interface dos cristalitos de espessura muito pequena.^{97,cxxxvii} Outras reflexões mais fracas características dos planos ortorrômbico (210), (020) e (310) também foram observadas em aproximadamente 30° , 36° e 40° , porém não são apresentadas na Figura 5.56.

Analisando o difratograma obtido para o copolímero de etileno/1-deceno com 16,6% em mol de 1-deceno foi possível observar que o mesmo não apresenta nenhuma reflexão cristalina, sendo identificado apenas o halo amorfo (em aproximadamente $19,4^\circ$). A análise do mesmo copolímero através de DSC mostrou que o mesmo não apresenta nenhuma endoterma em temperaturas acima de 30°C , podendo ser considerado como um copolímero amorfo à temperatura ambiente. Com base nesta última afirmação, foi considerada a possibilidade de usar o halo amorfo obtido no difratograma do copolímero de etileno/1-deceno com 16,6 % em mol de comonômero como halo amorfo modelo, para ser subtraído do difratograma total dos outros copolímeros semicristalinos e, assim, calcular o grau de cristalinidade dos mesmos. Entretanto, como pode ser observado na Figura 5.56, não apenas o máximo do pico do halo amorfo é deslocado para valores angulares mais baixos, à medida que aumenta o teor de ramificação, como também a forma do halo pode ser função do teor de comonômero na região amorfa. Assim, como a largura e a posição angular (2θ) do halo amorfo variam com o teor de comonômero, não foi possível estabelecer um halo modelo para os copolímeros semicristalinos em estudo.

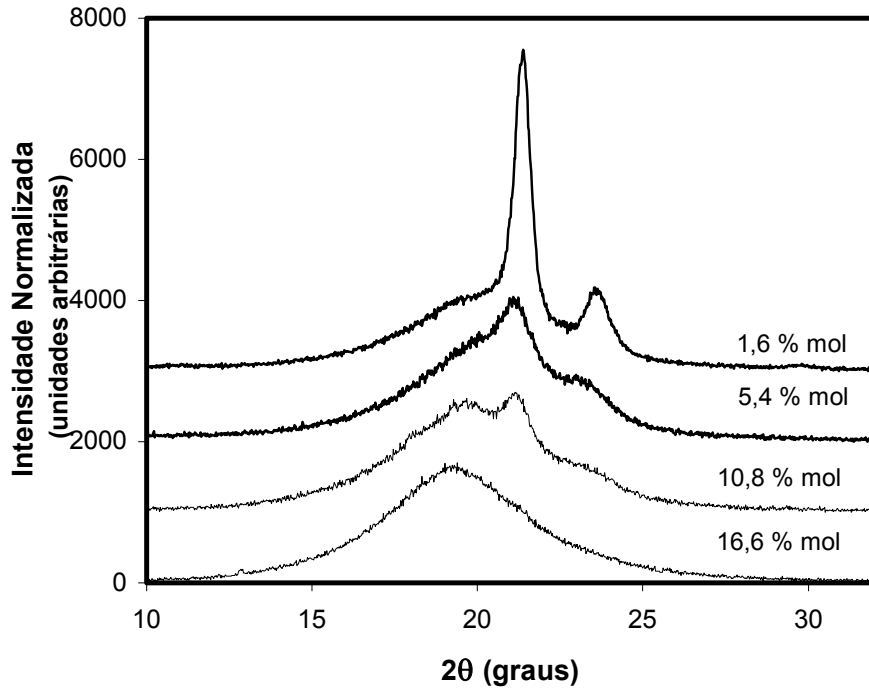


Figura 5.56 - Difratoogramas de Raios-X (WAXS) de copolímeros etileno/1-deceno, com diferentes teores de 1-deceno, resfriados rapidamente.

A fim de analisar o efeito do teor de comonômero no halo amorfo destes copolímeros, novos difratogramas de raios-X dos mesmos foram obtidos em temperatura elevada. A Figura 5.57 apresenta os difratogramas (à 150°C) de um polietileno linear e do copolímero etileno/1-deceno com 16,6 % em mol de 1-deceno (ED16.6), no estado fundido. É possível observar que a presença de comonômero leva a um pequeno deslocamento do pico para um ângulo maior e a um aumento da largura do halo.

Em geral, para extrair o halo amorfo do difratograma de um polímero semicristalino, é utilizado a forma de espalhamento do polímero no estado fundido acertando a escala na região de baixo ângulo da reflexão amorfa. Embora o copolímero ED16.6 seja amorfo à temperatura ambiente, os difratogramas deste copolímero, obtidos à 25°C e à 150°C, apresentam diferenças na sua forma e na posição angular do halo amorfo, conforme pode ser visto na Figura 5.58. Estas diferenças observadas em função da temperatura, tornam bastante difícil a utilização do difratograma do polímero no estado fundido como modelo para extração do halo amorfo.

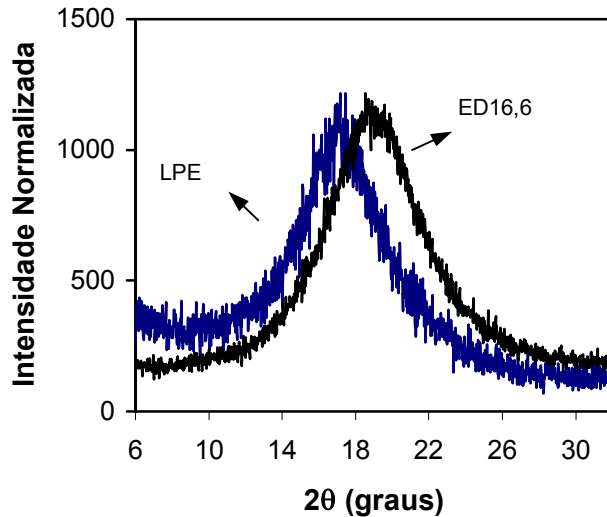


Figura 5.57 - Difratoformas de raios-X obtidos à 150°C para um polietileno linear (LPE) e para o copolímero etileno/1-deceno com 16,6 % em mol de 1-deceno.

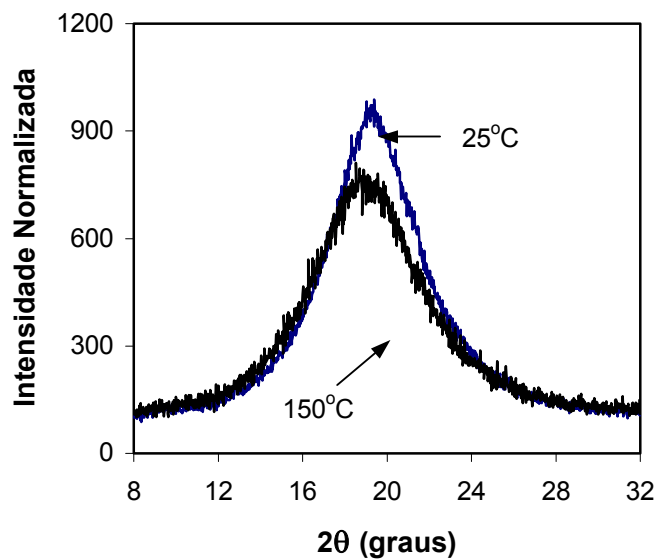


Figura 5.58 - Comparação dos difratogramas de raios-X obtidos para o copolímero etileno/1-deceno com 16,6 % em mol de 1-deceno, à 25°C e 150°C.

As Figuras 5.59 e 5.60 apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios-X dos copolímeros ED (1,6 % em mol de 1-deceno) e EDCP (3,5 % em mol de DCP) obtidos à 25°C, 90°C e 150°C. Comportamento semelhante foi observado para os dois copolímeros. A análise dos difratogramas à temperatura ambiente e à 90°C torna evidente que os valores de 2θ das reflexões cristalinas são basicamente independentes da temperatura, enquanto que o halo amorfo é bastante sensível às

mudanças de temperatura. Tanto as distâncias inter- e intramoleculares das ligações C-C contribuem para o halo amorpho.^{cxli} As mudanças na posição angular do halo refletem um efeito direto da variação das distâncias intermoleculares médias, como consequência tanto da variação de temperatura como do teor de comonômero. Não é possível extrair o valor do pico diretamente do difratograma porque devido à largura do halo, o mesmo deve estar sobreposto aos picos cristalinos tornando difícil sua separação. Para determinar o grau de cristalinidade derivado do WAXS, o halo necessita ser extraído e, para isso, é preciso conhecer a posição angular do pico, assim, algum processo de deconvolução dos picos deve ser adotado. Conseqüentemente, a separação do componente amorpho do difratograma total de WAXS vai depender do ajuste dos picos (peak fitting) e dos procedimentos de deconvolução adotados.

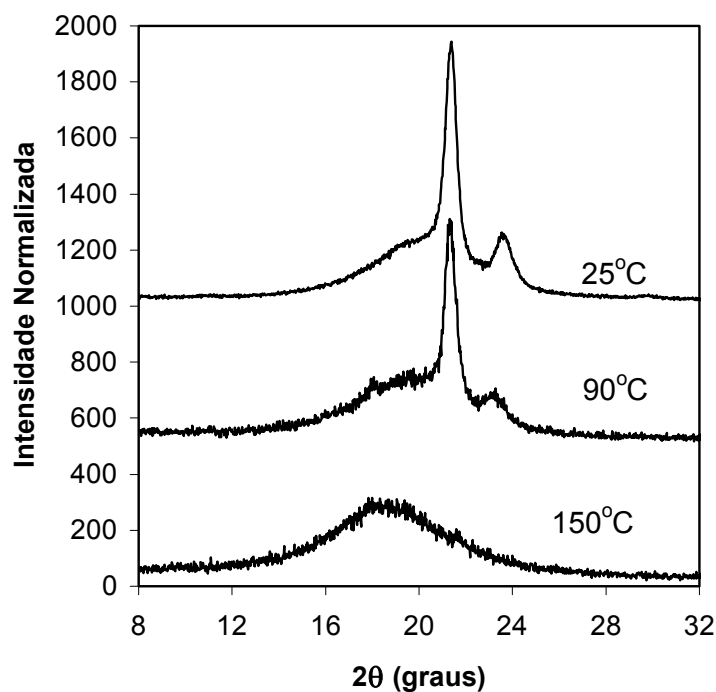


Figura 5.59 - Difratogramas de Raios-X do copolímero etileno/1-deceno (1,6 % em mol 1-deceno), rapidamente resfriado e medido em três temperaturas diferentes.

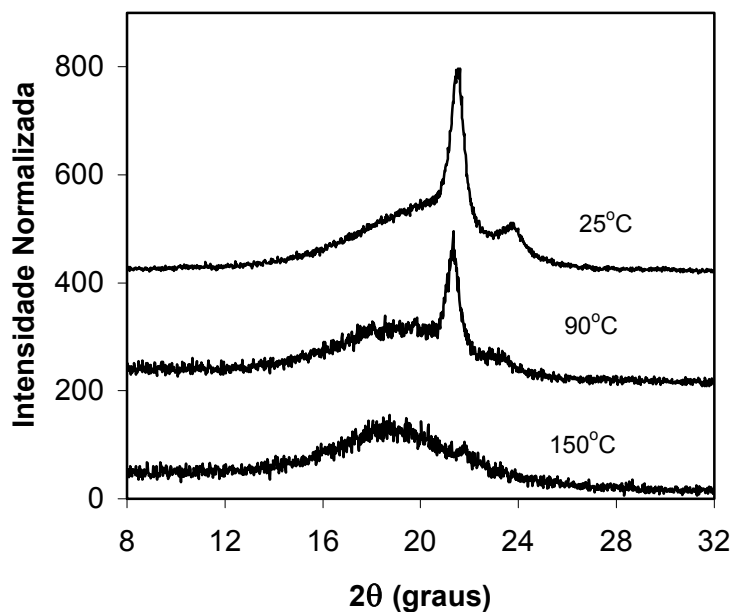


Figura 5.60 - Difratomogramas de Raios-X do copolímero etileno/DCP (3,5 % em mol DCP), rapidamente resfriado e medido em três temperaturas diferentes.

O ajuste das curvas foi realizado com o auxílio do programa GRAMS (ver item 4.5.4). As reflexões cristalinas (110) e (200) de uma amostra de polietileno linear de alta cristalinidade foram ajustadas com curvas usando uma combinação de funções Gaussiana e Lorentziana (aproximadamente 50 %), em concordância com trabalhos previamente reportados por outros autores.¹²⁹ Por outro lado, os difratogramas dos copolímeros amorfos obtidos, tanto à temperatura ambiente ou à temperatura elevada, foram ajustados com uma única curva, também uma combinação de funções Gaussiana e Lorentziana (porém Lorentziana > 80 %), obtendo-se bons parâmetros de correlação e ajuste.

Baseado nos resultados obtidos para polietileno linear de alta cristalinidade e aqueles das amostras amorfas, os picos dos difratogramas foram ajustados na faixa de 2θ de 5° à 35° , usando uma mistura de funções Gaussiana e Lorentziana. Inicialmente, foi assumido que os copolímeros apresentavam estrutura segundo o modelo ideal de duas fases, com componentes amorfo e cristalino e os difratogramas foram ajustados para um total de três picos (dois cristalinos e um amorfo). Os valores de 2θ das reflexões cristalinas (200) e (110) foram indicados aos valores de pico do difratograma e foram mantidos fixos durante o processo de ajuste, enquanto o valor 2θ do pico da região amorfa não foi indicado, nem fixado. Assim, a partir da suposição inicial da posição angular dos picos cristalinos, o

programa calcula o melhor ajuste para a área do difratograma. Nos copolímeros com baixa cristalinidade (tais como o copolímero etileno/1-deceno com 10,8 % em mol de comonômero da Figura 5.56), para os quais os picos 2θ da reflexão (200) não são bem definidos, foi inicialmente obtido um perfil a partir da suposição de valores para estes picos cristalinos. Posteriormente, foi observado que mudando a posição de 2θ em torno do valor indicado não apresentava nenhum efeito significativo no resultado final do perfil. Dois exemplos representativos de análises típicas dos difratogramas, levando em consideração três bandas (duas cristalinas e uma amorfa) são apresentados nas Figuras 5.61 e 5.62 para os copolímeros de ED com 1,6 % e 5,4 % em mol de 1-deceno, respectivamente. Bons parâmetros de ajuste de curvas foram obtidos para todos os copolímeros e os valores de 2θ dos picos e o grau de cristalinidade obtidos para os copolímeros etileno/1-deceno são apresentados na Tabela 5.16.

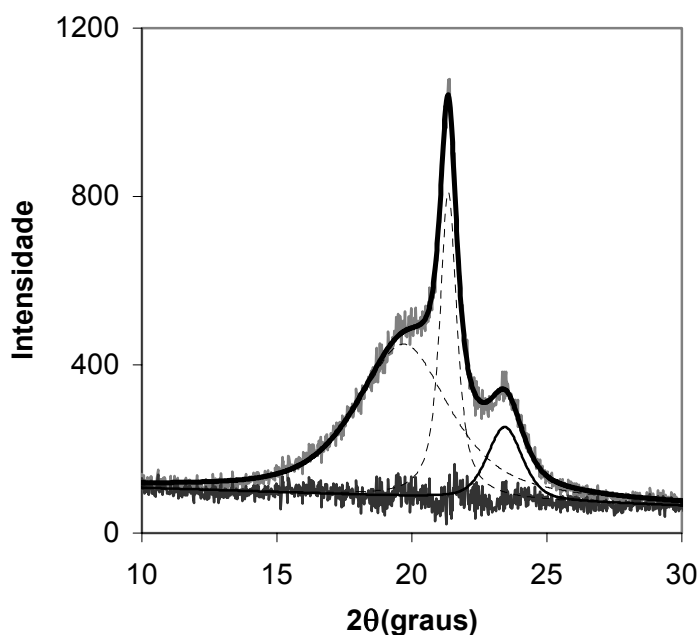


Figura 5.61 - Ajuste de curva para três picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 1,6 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.

Os dados apresentados na Tabela 5.16 foram obtidos para amostras rapidamente resfriadas em água (23°C), cristalizadas à 23°C (annealed) e cristalizadas

isotermicamente nas temperaturas indicadas. A cristalinidade calculada a partir do calor de fusão (DSC) também é apresentada.

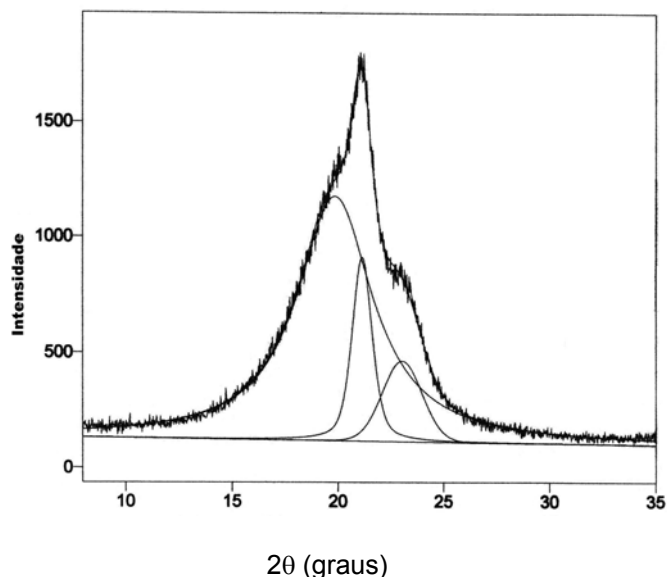


Figura 5.62 - Ajuste de curva para três picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 5,4 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.

A partir dos dados da Tabela 5.16, é possível observar que ocorre um deslocamento da posição angular (2θ) dos picos dos planos (110) e (200) para ângulos menores com o aumento do teor de comonômero. O deslocamento reflete a expansão da unidade de célula ortorrômbica que tem sido reportada para copolímeros de etileno aleatórios.^{125,cxxxviii} Exceto para as ramificações curtas que podem ser acomodadas no retículo cristalino, tais como metila e cloro, e apresentam um efeito grande nas dimensões do retículo, ramificações mais longas e ramificações cíclicas as quais não são acomodadas no retículo cristalino levam a um efeito similar, com pequena expansão do retículo cristalino.⁹⁷ Para ramificações volumosas, a expansão é atribuída à deformação dos cristalitos finos causada pelo acúmulo de ramificações na interface. O aumento no espaçamento dos planos (110) de $2\theta=21,4^\circ$ (4,14 Å) do copolímero ED com 1,6 % em mol (rapidamente resfriado) para $2\theta= 21,1^\circ$ (4,20 Å) do copolímero ED com 10,8 % em mol (rapidamente resfriado) é bastante similar aos resultados reportados na literatura para copolímeros etileno/1-octadeceno^{cxxxviii} e etileno/1-octeno.¹³¹ A expansão observada no plano (200) também é da mesma magnitude reportada.

Independentemente do método de determinação do grau de cristalinidade, tanto através de difração de raios-X como através do calor de fusão, e para qualquer modo de cristalização, a cristalinidade decresce rapidamente com o aumento do teor de comonômero, conforme já foi mencionado nos itens 2.4, 2.6, 5.1 e 5.2 desta tese. Usando o modelo ideal de duas fases, a cristalinidade derivada dos raios-X varia de aproximadamente 40 % para o copolímero ED com 1,6 % em mol de 1-deceno para aproximadamente 12% para o copolímero com 10,8 % em mol de 1-deceno, nas amostras rapidamente resfriadas (quenched). Como pode ser visto na Tabela 5.16, a cristalização à temperatura ambiente ou cristalização isotérmica em temperaturas mais elevadas faz com que aumente significativamente os valores de cristalinidade obtidos para os copolímeros menos ramificados, mas o efeito é insignificante para copolímeros com elevado teor de ramificações.

Tabela 5.16 - Grau de cristalinidade e posição angular dos picos cristalinos e amorfo obtidos para os copolímeros etileno/1-deceno cristalizados de diferentes modos.

1-Deceno (Mol%)	Amostra	$2\theta_{110}$	$2\theta_{200}$	Xc (%) ^a WAXS	$2\theta_{\text{halo amorfo}}$	$(1-\lambda)_{\Delta H}$ ^b (%)
1,6	Quenched em água	21,4	23,6	39,6	19,90	33,9
	Annealed à 20 °C	21,4	23,7	46,0	19,85	42,4
	Cristalizada à 95°C	21,4	23,7	50,0	19,80	39,1
5,4	Quenched em água	21,1	23,0	23,4	19,80	22,4
	Annealed à 20 °C	21,3	23,6	28,1	19,85	30,8
	Cristalizada à 70°C	21,3	23,6	35,0	19,65	27,7
10,8	Quenched em água	21,1	23,0	11,9	19,55	6,2
	Annealed à 20°C	21,1	23,1	11,8	19,50	12,3
	Cristalizada à 63°C	21,3	23,3	12,9	19,40	11,2
16,6	Quenched em água	-	-	-	19,35	0,7
	Annealed à 20°C	-	-	-	19,40	1,6

a - cristalinidade calculada a partir dos difratogramas de WAXS

b- cristalinidade calculada a partir de medidas de calor de fusão (DSC)

Os valores de cristalinidade obtidos através de DSC para a maioria dos copolímeros são menores do que os valores de cristalinidade obtidos por difração de raios-X (ver Tabelas 5.16 e 5.17), ainda que durante as análises de DSC as amostras sejam resfriadas até temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Diferenças semelhantes na cristalinidade obtidas de medidas utilizando diferentes técnicas têm sido reportadas^{97, cxxxix} e também já foram discutidas no item 5.2.1.1. Embora a cristalinidade determinada por DSC inclua as frações de cristais que fundem em baixas temperaturas, diferentemente das medidas de raios-X que são realizadas à temperatura ambiente, os valores obtidos são menores. É provável,

neste caso, que frações cristalinas isoladas presentes na região interfacial contribuam para a difração cristalina do WAXS.

Visto que as diferenças nas cristalinidades obtidas por raios-X e DSC poderiam originar-se da contribuição da região interfacial semi-ordenada, foi investigada também a possibilidade de ajustar o difratograma com um componente extra. Conforme a análise proposta por McFaddin e colaboradores,¹³¹ foi assumido que a contribuição de uma região semi-ordenada (quarto pico no ajuste das curvas) estivesse localizada na região do halo amorfo. Os valores de 2θ das reflexões cristalinas foram fixados e misturas de funções Gaussiana e Lorentziana foram usadas para todos os picos. Porém, dependendo dos valores iniciais arbitrados para os dois componentes dentro do halo amorfo, perfis (de ajuste) bastante diferentes foram obtidos, muitos deles com parâmetros de minimização bastante bons e semelhantes. As Figuras 5.63 e 5.64 apresentam exemplos de alguns dos perfis obtidos para o mesmo copolímero ED (5.4 % em mol de 1-deceno) rapidamente resfriado. Analisando as figuras, é possível observar significativas variações nos perfis obtidos e também as diferentes relações entre as áreas de cada curva dependendo do valor de pico selecionado. Nos dois exemplos apresentados, os parâmetros de ajuste obtidos foram muito bons e semelhantes. Esta variação poderia ser evitada restringindo a região angular, 2θ , dos dois picos desejados dentro do halo, mas não foi encontrado uma boa base estrutural para aplicar esta restrição. Alguns autores também observaram que a aplicação de um pico extra ao ajuste das curvas não levava a nenhuma melhora com relação ao método dos três picos,^{cxl} chegando a ser mencionada a necessidade de limitar as variações obtidas.^{cxli} Devido à necessidade de determinar arbitrariamente a região do difratograma e outras características dos picos correspondendo à regiões amorfa e interfacial, o método dos quatro picos foi descartado.

As mudanças sistemáticas observadas na posição angular do halo amorfo obtido do modelo ideal de duas fases, cujos valores de 2θ estão listados na Tabela 5.16 (para os copolímeros etileno/1-deceno) também foram analisados.

A variação da posição angular, 2θ , do halo em função do teor de 1-deceno na cadeia é apresentada na Figura 5.65(a) para as amostras rapidamente resfriadas, cristalizadas à temperatura ambiente e cristalizadas isotermicamente em temperatura mais elevada. O valor 2θ do halo amorfo varia linearmente com a concentração de 1-deceno para as amostras rapidamente resfriadas e extrapola (para concentração de comonômero igual a zero) para o valor obtido para o polietileno linear (LPE). Por outro lado, o valor extrapolado para 100% de

comonômero é apenas um grau abaixo do valor de $17,7^\circ$ reportado por Turner-Jones para poli(1-deceno) isotático amorfo.^{cxlii} A concordância dos valores extrapolados com aqueles obtidos para moléculas não ramificadas ou totalmente ramificadas é extraordinária e reflete a contribuição da ramificação no espalhamento da região amorfa.

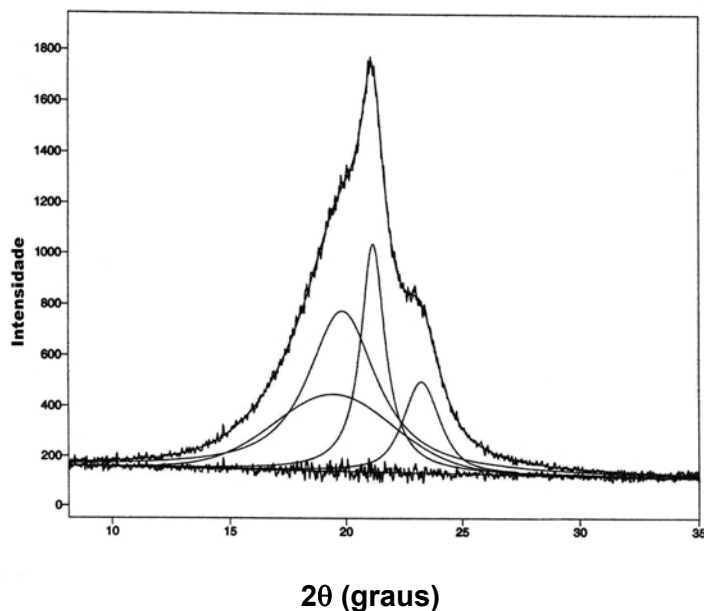


Figura 5.63 - Ajuste de curva para quatro picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 5,4 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.

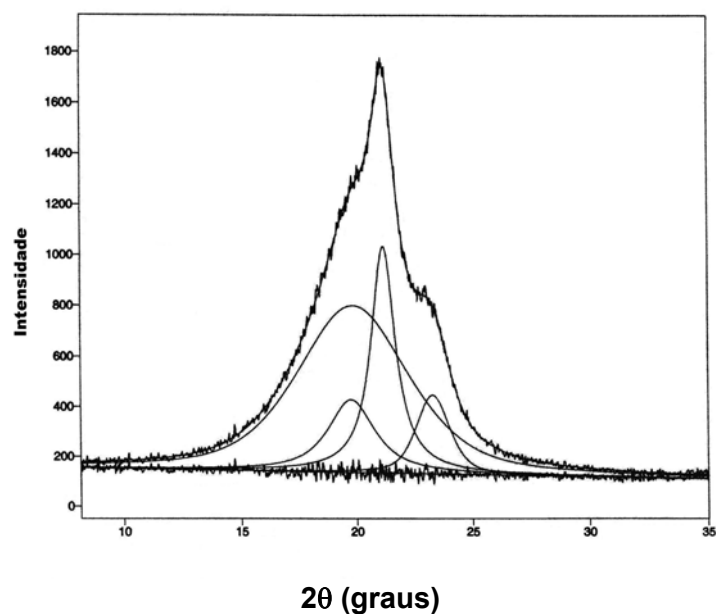
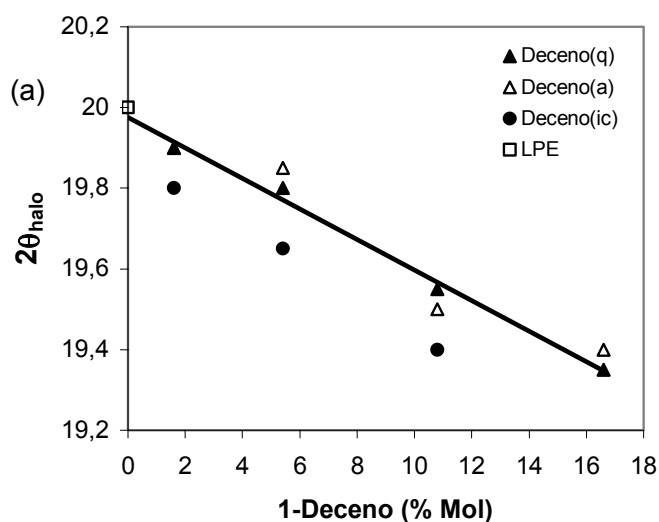


Figura 5.64 - Ajuste de curva para quatro picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 5,4 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.

Assumindo que a ramificação octila não co-cristaliza, a concentração de 1-deceno na região intercrystalina pode ser obtida corrigindo-se a concentração média de comonômero com o grau de cristalinidade obtido por WAXS. Na Figura 5.65(b), o $2\theta_{\text{halo}}$ é plotado em função da concentração de comonômero corrigida. Como seria esperado, a diferença entre os valores obtidos para os copolímeros rapidamente resfriados e cristalizados isotermicamente diminui um pouco e os valores extrapolados dos componentes puros ($20,05^\circ$ e $16,1^\circ$) também são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente. Mudanças na região intercrystalina com o aumento do teor de comonômero também levam ao aumento da largura na meia altura do halo em aproximadamente 0,5 graus com o aumento de comonômero (na série de copolímeros etileno/1-deceno).



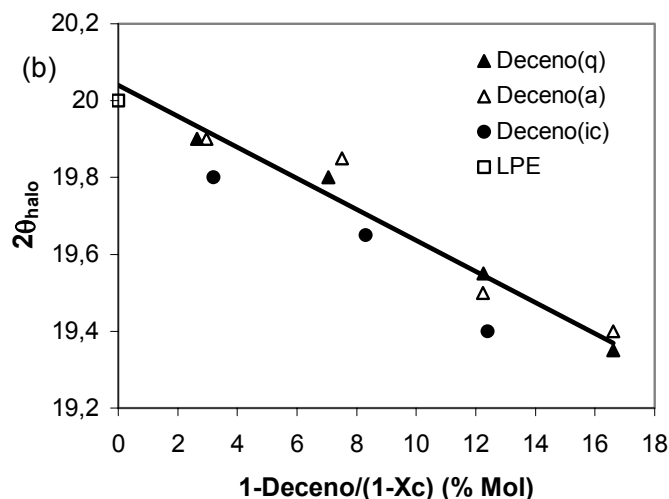


Figura 5.65 - Variação da posição angular (2θ) do halo, à temperatura ambiente, (a) em função do teor de 1-deceno no copolímero, (b) em função do teor de 1-deceno na região intercrystalina, para copolímeros ED rapidamente resfriados (q), cristalizados à temperatura ambiente (a) ou cristalizados isotermicamente (ic).

Aumentando a concentração de 1-deceno aumenta a distância intermolecular média entre os carbonos da cadeia principal. A variação de $2\theta_{\text{halo}}$ na Figura 5.65 corresponde à esperada densificação da estrutura intercrystalina com o aumento do teor de ramificação. Segundo a literatura, em copolímeros de etileno aleatórios modelos no estado fundido, a densidade aumenta com o aumento do teor de ramificação.^{cxliii} Assim, os resultados obtidos para os copolímeros de etileno (Figura 5.65) indicam que as mudanças observadas no pico do halo amorfo são uma consequência direta da contribuição da ramificação para o espalhamento desta região.

Ao analisar a Figura 5.65 deve-se também considerar a possibilidade de que aumentando o teor total de comonômero na cadeia, a concentração de defeitos na interface cristalina-amorfa possa aumentar. Entretanto, o efeito da interface semi-ordenada difusa no valor de 2θ do halo amorfo deve ser pequeno visto que os dados da Figura 5.65, embora não extensivos, são exemplos representativos de copolímeros cristalinos e não cristalinos e não apresentam nenhuma descontinuidade entre os copolímeros etileno/1-deceno semicristalinos e amorfo. Traços de cristalinidade não são observados à temperatura ambiente para o copolímero etileno/1-deceno com 16,6 % em mol, assim, questões referentes à interface não são relevantes para este copolímero.

5.3.2 Copolímeros Cristalizados à Temperatura Ambiente e Cristalizados Isotermicamente em Temperatures Elevadas.

Os três copolímeros de etileno/1-deceno com teores de comonômero mais baixos também foram cristalizados isotermicamente nas temperaturas indicadas na Tabela 5.16. Depois que a cristalização se esgotou, as amostras foram rapidamente resfriadas em água à 23°C e os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente. Os difratogramas destes copolímeros também foram ajustados com o método de três picos a fim de extrair a posição angular do halo amorfo. A Figura 5.65 apresenta os dados obtidos para as amostras rapidamente resfriadas, cristalizadas à temperatura ambiente e cristalizadas isotermicamente em temperaturas mais elevadas. Para todos os copolímeros de etileno/1-deceno analisados, os valores de $2\theta_{\text{halo}}$ das amostras cristalizadas isotermicamente são sistematicamente 0,1° e 0,15° mais baixos do que os valores obtidos para as amostras rapidamente cristalizadas, conforme pode ser visto na Tabela 5.16. Essa variação se deve ao esperado aumento da concentração de ramificações na região interlamelar, devido ao aumento da cristalinidade em comparação com as amostras que foram rapidamente resfriadas. Assim, tanto as amostras rapidamente resfriadas como as cristalizadas isotermicamente apresentam valores de $2\theta_{\text{halo}}$ em uma escala inversamente proporcional à concentração de comonômero total. Entretanto, a tendência apresentada pelos valores de $2\theta_{\text{halo}}$ para amostras cristalizadas isotermicamente não é mais linear na faixa de composição estudada.

O difratograma de WAXS de alguns copolímeros de etileno cristalizados à temperatura ambiente e rapidamente resfriados, com diferentes tipos de comonômero (4-metil-1-penteno, norborneno e dicitlopentadieno), também foram analisados. Nestes estudos, foi incluído um polibutadieno deuterado (copolímero etileno/buteno modelo). Os difratogramas de WAXS de três destes copolímeros rapidamente resfriados são apresentados na Figura 5.66 e os resultados da análise (com ajuste para três picos) são apresentados na Tabela 5.17. Todos os copolímeros apresentam alguma cristalinidade medida pelo DSC, exceto o polibutadieno deuterado (d-HPBD) rapidamente resfriado. No entanto, as reflexões cristalinas do WAXS foram apenas observadas para os copolímeros EDCP3.5 e ENB19.3.

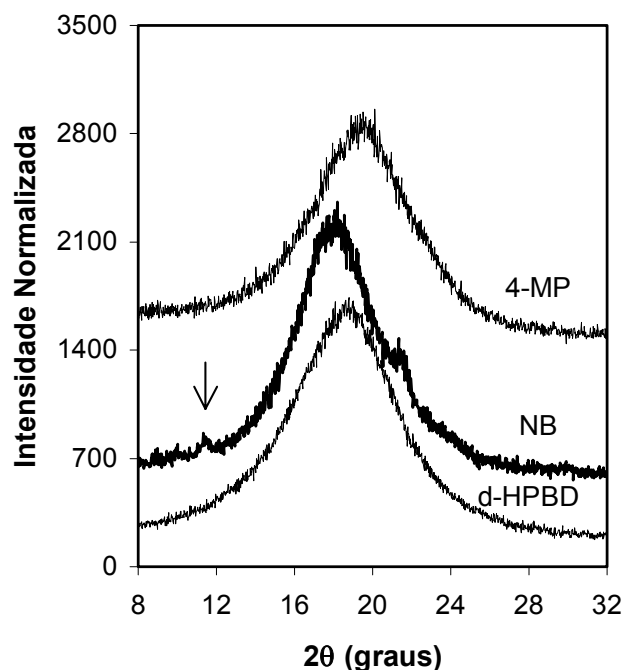


Figura 5.66 - Difratogramas de WAXS obtidos para copolímeros de etileno com elevado teor de comonômero, rapidamente resfriados.

Tabela 5.17 - Dados de WAXS e cristalinidades de amostras de copolímeros de etileno rapidamente resfriados (quenched) e cristalizados à temperatura ambiente (annealed).

Amostra	Comonômero Mol%	Amostra	$2\theta_{110}$	$2\theta_{200}$	Xc (%) WAXS	$2\theta_{\text{halo}}$	$(1-\lambda)_{\Delta H}$ (%)
EDCP	3,7	quenched em água	21,5	23,7	28,9	19,7	25,3
		annealed à 20°C	21,4	23,7	29,1	19,7	28,7
E/4MP	14,0	quenched em água	-	-	-	19,4	9,0
		annealed à 20°C	-	-	-	19,5	-
E/NB	19,3	quenched em água	21,2	23,6	6,8	18,0	1,4
		annealed à 20°C	21,2	23,4	8,5	17,8	5,0
DPBD10	10,6*	quenched em água	-	-	-	18,5	0
		annealed à 20°C	-	-	-	18,5	~2,0

* concentração de ramificações etila

A Figura 5.67 apresenta o valor de $2\theta_{\text{halo}}$ (pico) em função do teor de ramificações, para as amostras rapidamente resfriadas e cristalizadas à temperatura ambiente. Para fins de comparação, os dados para as séries de etileno/1-deceno também foram incluídos na mesma figura. Foi observado que, em concordância com os resultados obtidos para os copolímeros etileno/1-deceno, os copolímeros cristalizados à temperatura ambiente (annealed) apresentam valores de $2\theta_{\text{halo}}$ muito

similares e grau de cristalinidade calculados por WAXS similares aos valores obtidos para as amostras rapidamente resfriadas. No entanto, o $2\theta_{\text{halo}}$ de dois destes copolímeros estudados (d-HPBD e ENB) desviam significativamente da relação obtida para os copolímeros etileno/1-deceno. Desvios do d-HPBD são atribuídos à presença de átomos de deutério. O valor relativamente baixo de $2\theta_{\text{halo}}$ (ver Tabela 5.17) apresentado pelo copolímero ENB pode ser explicado levando em consideração as características composicionais e a microestrutura deste copolímero. Conforme já foi discutido no item 5.1.2.1, a caracterização por $^{13}\text{C-NMR}$ do copolímero ENB com 19,3 % em mol de NB (ver Tabela 5.9, amostra ENB30) mostrou que o mesmo apresenta seqüências alternadas de norborneno e pequena fração de blocos com duas unidades de NB.

Já foi observado por alguns pesquisadores^{52,57,cxliv} que o polinorborneno e copolímeros de etileno/norborneno com elevados teores de comonômero apresentam dois picos de WAXS localizados em aproximadamente 11° e 19° ^{cxliv} ou 17° .⁵⁷ O pico em aproximadamente 11° está associado com teores de norborneno elevados e é indicativo de presença de blocos de norborneno. Rische e colaboradores⁵⁷ observaram que a área abaixo deste pico em 11° aumenta à medida que aumenta o teor de NB em copolímeros que apresentem blocos de norborneno. Assim, este pico centrado em aproximadamente 11° é mais proeminente em materiais com elevados teores de NB e foi associado com blocos de unidades de NB. Em geral, os picos em posição angular abaixo de 15° estão relacionados à distância média entre os átomos de carbono de cadeias moleculares diferentes e tem sido observado que o pico move para ângulos mais baixos à medida que aumenta o tamanho da ramificação.^{cxliv}

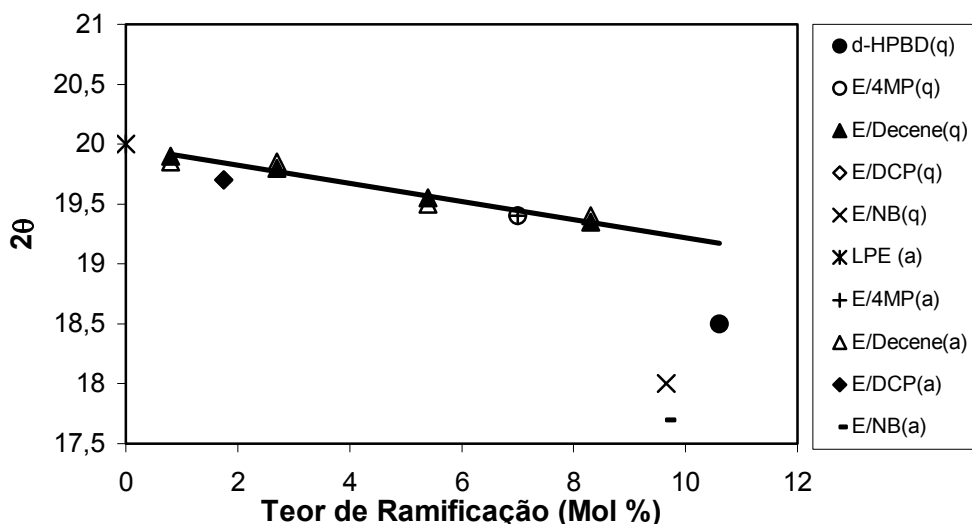


Figura 5.67 - Valores de $2\theta_{\text{halo}}$ em função do teor de ramificação para copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero. Letras entre parênteses na legenda: (a) amostra cristalizada à temperatura ambiente (annealed), (q) amostra rapidamente resfriada.

Analisando a Figura 5.66, é possível observar a presença de um pequeno pico com posição angular em torno de 11° (indicado pela seta) no difratograma de raios-X do copolímero ENB19.3. A observação deste pico no difratograma do copolímero ENB19.3 (que apresenta unidades consecutivas de NB na cadeia polimérica), associada ao fato de que a mesma não foi observada para os outros copolímeros que apresentam distribuição aleatória do comonômero, reforça a teoria de que este pico se deva à presença de blocos de NB na cadeia polimérica. Rische e colaboradores,⁵⁷ também verificaram que o $2\theta_{\text{halo}}$ de amostras de copolímeros etileno/norborneno era observado em aproximadamente 17° e não em 19° como descrito por outros autores.^{cxliv} Constataram que a posição angular do halo era independente da composição do copolímero, não variando com o teor de comonômero presente. O pico em 17° foi observado até para copolímeros com baixos teores de norborneno, mas que continham predominantemente blocos de etileno e seqüências alternadas de comonômero. Como a posição angular não variava com o teor de comonômero (e, conseqüentemente com a formação de blocos de NB), o mesmo foi atribuído às seqüências alternadas, isto é, aos blocos com seqüências alternadas de NB. Assim, o baixo valor de $2\theta_{\text{halo}}$ observado para o copolímero ENB19.3 pode ser justificado pela

presença de seqüências alternadas de NB na cadeia polimérica. Por outro lado, poderia-se esperar que as ramificações mais volumosas e menos flexíveis do que a ramificação octila dos copolímeros etileno/1-deceno pudessem levar a uma maior distância intermolecular média do que a obtida com ramificações lineares (α -olefinas) e, conseqüentemente, a um valor de $2\theta_{halo}$ mais baixo. Este efeito é observado no valor de $19,7^\circ$ do EDCP3.5 o qual fica abaixo do valor médio observado para copolímeros de etileno/1-deceno com concentração de comonômero semelhante (ver Figura 5.67).

Os termogramas de fusão do ENB (19,3 % em mol de NB) e do d-HPBD (mais próximo em composição) rapidamente resfriados são apresentados na Figura 5.68. Os dois picos observados nos termogramas de fusão do ENB19.3 indicam claramente que a amostra tem uma distribuição bimodal de composição e apresenta duas endotermas à $\sim 105^\circ\text{C}$ e $\sim 30^\circ\text{C}$. A temperatura de fusão em 105°C é um valor bastante alto para copolímeros aleatórios com teor total de comonômero de 19,3 % em mol e confirma o que foi discutido acima a respeito da presença de blocos e seqüências alternadas de NB na cadeia polimérica. Assim, a maior temperatura de fusão se deve às frações de cadeia com menor teor de ramificações, enquanto a endoterma em aproximadamente 30°C se deve às frações da cadeia polimérica com maior teor de unidades não cristalizáveis (NB). Ambas endotermas se tornam melhor desenvolvidas durante o tratamento térmico (annealing). Em comparação, o d-HPBD modelo não apresenta nenhuma transição endotérmica, o que corresponde ao comportamento de um copolímero com uma distribuição aleatória de unidades não-cristalizáveis na cadeia. A amostra de d-HPBD utilizada foi obtida por polimerização aniônica (amostra utilizada pela Prof. Alamo e colaboradores em trabalhos prévios),^{cxlvi} o que leva a copolímeros etileno/1-buteno com distribuição intermolecular uniforme de ramificações.

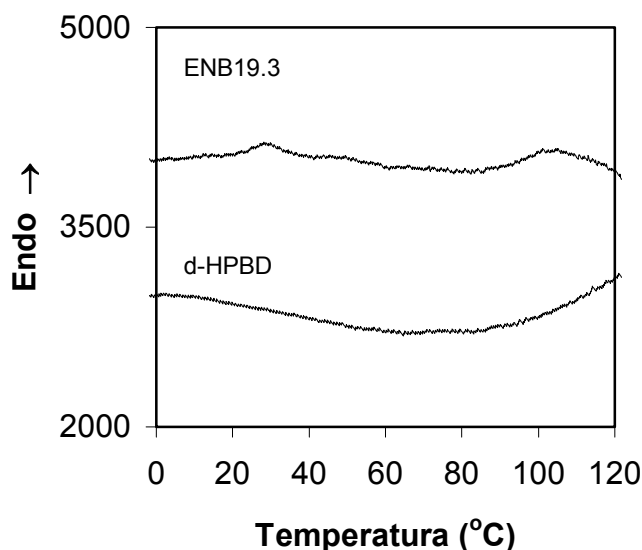


Figura 5.68 - Termogramas de fusão de amostras rapidamente resfriadas.

Voltando à Figura 5.67, o comportamento observado para a maioria dos copolímeros concorda com o que tem sido obtido para copolímeros de etileno/ α -olefinas por diferentes pesquisadores. Dados reportados da literatura^{131,cxxxviii,cxlvii,cxlviii} e aqueles obtidos neste trabalho indicam que a posição angular do halo amorfo de amostras de copolímeros de etileno rapidamente resfriadas diminui com o aumento do teor de comonômero. A continuidade observada nos valores $2\theta_{\text{halo}}$ das amostras cristalinas para as amostras amorfas indicam que as mudanças estão associadas com a fase amorfa.

A Figura 5.69 compara os valores de pico $2\theta_{\text{halo}}$ para copolímeros semicristalinos e amorfos medidos à 25°C e à 150°C. Exceto para o polímero deuterado e para o copolímero etileno/norborneno, os valores obtidos à 150°C aumentam de 18,7° no polímero linear para 19° no ED16.6. Nesta faixa de concentração de comonômero, a variação do $2\theta_{\text{halo}}$ é inversa àquela apresentada à 25°C. A diferença é atribuída ao fato de que ambos, concentração de comonômero e temperatura, têm um efeito no valor do 2θ . A Figura 5.69 sugere que o coeficiente de temperatura do $2\theta_{\text{halo}}$ é função da concentração de comonômero, onde os copolímeros menos ramificados apresentam a maior variação. Como resultado de ambas contribuições, a variação de 2θ de um copolímero semicristalino parece não ser linear, especialmente na faixa de temperatura na qual ambas fase cristalina e amorfa coexistem. Dados reportados na literatura para copolímeros etileno/1-octeno^{cxli} e etileno/1-buteno¹³¹ suportam esta previsão. A não-linearidade e as maiores inclinações a baixas temperaturas podem ser explicadas pelo efeito em $2\theta_{\text{halo}}$ da mudança de composição copolimérica no estado fundido, com o aumento

progressivo da temperatura. Quando todos os cristalitos fundem, a composição de comonômero é constante e o valor de 2θ é apenas afetado pela mudança de temperatura. O aumento da posição angular com o decréscimo da temperatura tem sido correlacionado com a diminuição do espaçamento intermolecular e implica em um aumento da densidade.^{cxli}

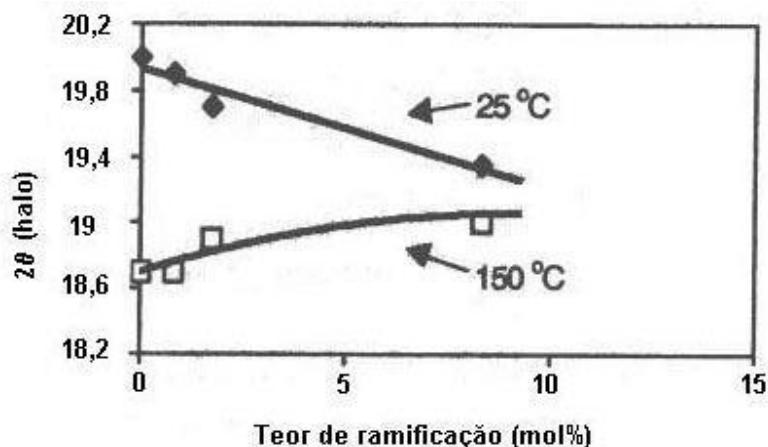


Figura 5.69 - Variação do pico $2\theta_{\text{halo}}$ para diferentes copolímeros de etileno à 25 °C e à 150°C em função do teor de ramificação.

5.4 Propriedades Térmicas e Morfológicas dos Copolímeros de Etileno

O comportamento térmico de copolímeros de etileno é fortemente influenciado pelo teor de comonômero. Inúmeros trabalhos têm demonstrado que à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado no copolímero é observado um decréscimo na temperatura de fusão e na cristalinidade do mesmo.^{97-99,125,142} Embora não existam dúvidas a respeito da influência da concentração de comonômero nas propriedades térmicas e morfológicas destes copolímeros, ainda existem discussões a respeito da influência do tipo de comonômero. Embora seja reconhecido que ramificações curtas tal como a metila podem ser incorporadas nos cristais como defeitos e que ramificações mais longas são excluídas, ainda existem algumas questões interessantes tais como a possibilidade de co-cristalização das ramificações longas, influência das ramificações na entropia conformacional molar da região amorfa, etc.

Assim, se faz necessário um estudo mais abrangente da influência do tipo de comonômero (linear, ramificado ou cíclico) nas propriedades térmicas e morfológicas de copolímeros de etileno. No entanto, para que o efeito do tipo de comonômero possa ser avaliado sem que haja influência de outros parâmetros estruturais, é necessário que os copolímeros investigados apresentem distribuição inter- e intramolecular de comonômero homogênea, bem como estreita distribuição de peso

molecular. Para tais estudos, copolímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos são bastante adequados.

5.4.1 Temperatura de Fusão e Cristalinidade de Copolímeros de Etileno Cristalizados sob Resfriamento Rápido

Em geral, copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metalocênicos apresentam distribuição inter- e intramolecular de comonômero mais homogênea do que os copolímeros sintetizados com sistemas catalíticos convencionais, tais como os catalisadores Ziegler-Natta. Além do sistema catalítico, outros fatores experimentais podem influenciar a distribuição de comonômero na cadeia polimérica durante as reações de copolimerização, tais como a temperatura de polimerização, razões de reatividade dos monômeros, etc. Por sua vez, a distribuição de comonômero na cadeia polimérica influencia significativamente as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas destes copolímeros.

A Figura 5.70 apresenta as temperaturas de fusão de copolímeros de etileno/ α -olefinas, etileno/ciclodienos e etileno/cicloolefinas, com diferentes tipos e teores de comonômero, em função do teor de comonômero presente nos mesmos. Para a determinação das temperaturas de fusão, os copolímeros de etileno foram rapidamente resfriados (velocidade nominal: 200°C/min) no DSC, de 150°C à -20°C, e posteriormente aquecidos de -20°C à 150°C, à 10°C/min. Nesta figura, também são apresentadas as temperaturas de fusão de frações de copolímeros de etileno/alquenos com distribuição aleatória das ramificações na cadeia (obtidas da literatura)⁹⁷ e que estão representadas pela linha preta. Esta linha será utilizada como modelo de comportamento para copolímeros de etileno aleatórios. Embora todos os copolímeros em estudo tenham sido sintetizados com o mesmo sistema metalocênico e com condições experimentais semelhantes, nem todos eles seguem o comportamento geralmente apresentado por copolímeros etileno/ α -olefinas com distribuição aleatória do comonômero na cadeia. Analisando a Figura 5.70, é possível observar dois comportamentos bem definidos: a temperatura de fusão decresce com o aumento do teor de comonômero nos copolímeros ou os copolímeros apresentam apenas um pequeno decréscimo das temperaturas de fusão (em relação ao homopolímero de etileno), mesmo para elevados teores de comonômero. No primeiro caso, o comportamento segue a teoria de fusão em equilíbrio para copolímeros postulada por Flory,^{87,88} para o caso de copolímeros aleatórios onde a fase cristalina permanece pura (ver item 2.4.1) e foi observado para a maioria dos copolímeros etileno/ α -olefinas estudados. Por outro lado, boa

parte dos copolímeros de etileno com comonômeros cíclicos estudados apresentaram o segundo comportamento.

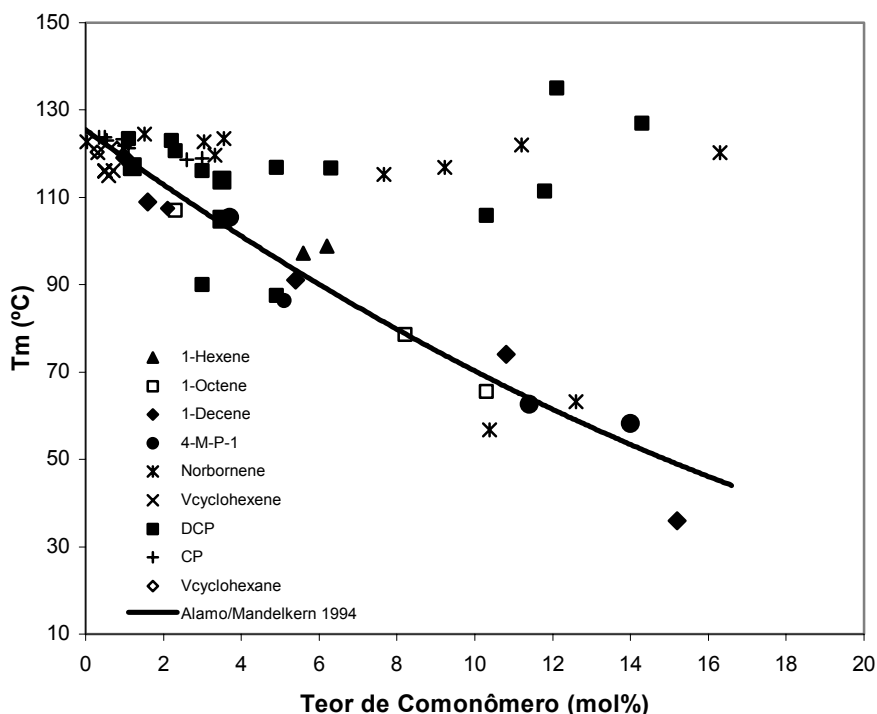


Figura 5.70 - Temperatura de fusão em função do teor de comonômero em copolímeros de etileno (filmes rapidamente resfriados).

A maioria dos copolímeros de etileno com teores de comonômeros cíclicos acima de 2 % em mol apresenta temperatura de fusão bem acima das apresentadas pelos copolímeros de etileno com distribuição aleatória de comonômero, indicando que estes copolímeros não apresentam distribuição homogênea de comonômero na cadeia polimérica. Como já foi mencionado no item 5.1, esta distribuição não homogênea seria causada pelas variações na concentração de comonômero no meio reacional durante a reação de polimerização, visto que o mesmo foi adicionado todo no início da reação, enquanto o etileno foi alimentado continuamente. No caso específico dos copolímeros de etileno/norborneno com elevado teor de NB, foi observado por ^{13}C -NMR que os mesmos apresentam pequenas concentrações de seqüências alternadas de NB e de blocos com duas unidades de NB (item 5.1.2.1), justificando as temperaturas de fusão observadas. Em outras palavras, devido à distribuição não homogênea de NB na cadeia polimérica, os copolímeros provavelmente apresentam seqüências de etileno mais longas, originando cristais maiores e mais perfeitos que fundem em temperaturas elevadas. Também foi

observada a presença de seqüências alternadas de comonômero nos copolímeros EDCP com teores elevados de DCP (ver Tabela 5.3).

A Figura 5.71 apresenta o grau de cristalinidade em função do teor de comonômero para os mesmos copolímeros de etileno. Considerando que a porção cristalizável de cada copolímero se refere às seqüências de etileno e como os copolímeros em estudo apresentam ramificações de tamanho bastante diferentes, as cristalinidades foram normalizadas a fim de que pudessem ser comparadas. Para isto, o grau de cristalinidade de cada copolímero (obtido a partir do calor de fusão) foi dividido pela fração mássica de etileno nos mesmos (ver cálculos no Anexo 3). Na figura, a linha preta representa a linha de tendência obtida a partir do grau de cristalinidade de frações de copolímeros etileno/alquenos com distribuição aleatória do comonômero na cadeia polimérica.⁹⁷ Assim, similarmente ao que foi observado com as temperaturas de fusão, os copolímeros cujos comportamentos seguem a curva de tendência, provavelmente apresentam distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica. A maioria dos copolímeros etileno/ α -olefinas apresenta distribuição aleatória de comonômero, seguindo a curva padrão. Entre os comonômeros cíclicos, apenas os copolímeros com teores de comonômero bastante baixos e algumas amostras de etileno/norborneno com teores de NB mais elevados apresentaram comportamento semelhante à curva padrão.

Análises de TREF de alguns copolímeros (etileno/1-deceno, etileno/diciclopentadieno e etileno/CP*) confirmaram que copolímeros etileno/ciclodienos apresentam distribuição de comonômero menos homogênea do que os copolímeros etileno/ α -olefinas (ver Anexo 2).

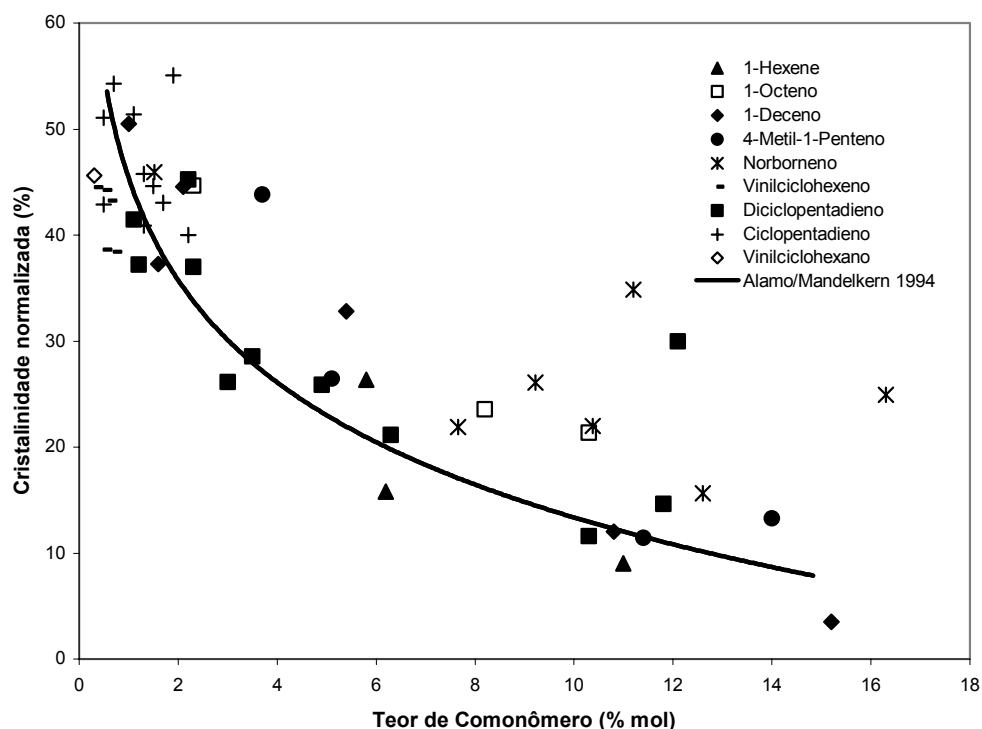


Figura 5.71 - Grau de Cristalinidade em função do teor de comonômero em copolímeros de etileno (filmes rapidamente resfriados).

5.4.2 Estudo das Propriedades Termodinâmicas e Estruturais de Copolímeros de Etileno com Distribuição Aleatória de Comonômero.

A fim de estudar a influência de diferentes tipos e teores de comonômero nas propriedades termodinâmicas e estruturais dos copolímeros de etileno, apenas aqueles copolímeros que apresentaram distribuição aleatória de comonômero na cadeia polimérica foram selecionados. A seleção destes copolímeros foi realizada com base nas temperaturas de fusão obtidas para os mesmos em função da composição (Figura 5.70).

5.4.2.1 Copolímeros de Etileno Cristalizados sob Resfriamento Rápido

A Tabela 5.18 apresenta a caracterização molecular, temperatura de fusão e cristalinidade dos copolímeros selecionados para estes estudos. É possível observar que copolímeros com diferentes tipos (lineares, ramificados e cíclicos) e teores (1 à

16,6 % em mol) de comonômero foram utilizados. A maioria dos copolímeros selecionados apresenta peso molecular (Mw) na faixa de 50000 à 200000, exceto os copolímeros etileno/4-metil-1-penteno, cujos pesos moleculares são inferiores à 50000. Em geral, os copolímeros apresentam polidispersão entre 2 e 3, característica de copolímeros sintetizados com sistemas catalíticos metalocênicos. Na tabela também estão indicadas as temperaturas de fusão de cada copolímero. A temperatura de fusão do pico está relacionada ao máximo da endoterma e a temperatura de fusão final se refere à temperatura na qual as últimas frações cristalinas (as mais longas) fundem, ambas diminuem à medida que aumenta o teor de comonômero. É possível observar também que à medida que aumenta o teor de comonômero no copolímero, aumenta a diferença entre as temperaturas de fusão do pico e a final, refletindo o alargamento das endotermas de fusão com o decréscimo das unidade cristalizáveis no copolímero.

Tabela 5.18 - Caracterização dos Copolímeros de Etileno

Tipo de Comonômero	Comonômero (mol%)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	Tm (°C) ^a		(1-λ) _{ΔH} (%) ^a	Densidade	(1-λ) _d (%)
				Pico	Final			
1-Buteno ^b	3,5	78800	2,2	105	111	35	0,908	42
1-Deceno	1,0	129000	2,3	114	118	48	0,915	47
	1,6	111500	2,6	109	113	34	0,910	44
	5,4	56700	2,2	91	102	26	0,898	34
	10,8	49500	1,9	74	96	8	0,883	24
	15,2	73600	2,8	36	60	2	-	-
4-Metil-1-Penteno	3,7	43500	2,4	105	112	39	0,917	54
	11,4	27900	1,7	63	87	8,5	0,879	21,2
	14,0	29600	2,0	58	80	9	0,878	20,8
CP* ^c	1,5	194000	3,3	119	126	43	0,928	56
Diciclopentadieno	1,6	162500	2,6	117	123	35	0,926	54
	3,5	142500	3,5	105	122	24	-	-

(a) Filmes foram rapidamente resfriados de 150°C à -20°C e posteriormente aquecidos à 10°C/min.

(b) Copolímero semicomercial pertencente ao grupo da Prof. Alamo.

(c) CP* = comonômeros ciclopentadieno e dicitlopentadieno

Os valores de cristalinidade obtidos através do calor de fusão e através da densidade também são apresentados na tabela 5.18. Os valores de cristalinidade obtidos através de medidas de densidade são, em geral, mais elevados do que os valores de cristalinidade obtidos a partir do calor de fusão. Esta diferença se deve ao fato de que a cristalinidade obtida através da densidade inclui as contribuições da região cristalina e da região interfacial.^{97,98} Os valores de cristalinidade obtidos através da densidade estão sujeitos a possíveis variações no volume específico do copolímero amorfo, de acordo com o tipo de comonômero. Esta diferença no volume específico pode ser significativa para copolímeros com comonômeros de tamanhos tão diferentes, mesmo para baixas concentrações dos mesmos. Entre os copolímeros estudados, o grau de cristalinidade obtido através do calor de fusão varia de aproximadamente 50 % para copolímeros com 1 % em mol de comonômero até aproximadamente 5 % para copolímeros com 15 % em mol de comonômero. A natureza química das irregularidades estruturais praticamente não tem influência na cristalinidade das amostras resfriadas rapidamente. Apenas os copolímeros etileno/4-metil-1-penteno apresentam cristalinidades um pouco mais elevadas do que os demais copolímeros com teores semelhantes de comonômero. Deve ser levado em conta, no entanto, que estes copolímeros apresentam pesos moleculares mais baixos do que os demais. Menores pesos moleculares levam a um menor número de entrelaçamentos de cadeia e, por consequência, impõem menos restrições à cristalização. Como os demais copolímeros apresentam cadeias moleculares com aproximadamente o mesmo comprimento, o decréscimo da cristalinidade com o aumento do teor de comonômero pode ser atribuído ao aumento da concentração de seqüências de etileno que não apresentam o comprimento mínimo necessário para permitir a formação de cristais estáveis nas condições utilizadas.

A Figura 5.72 apresenta as temperaturas de fusão (final) dos copolímeros em estudo, rapidamente resfriados, em função do teor de comonômero. A razão de apresentar as

temperaturas de fusão final, ao invés de apresentar as temperaturas de fusão do pico da endoterma, se deve ao fato de que o comportamento apresentado por estes copolímeros será comparado às expectativas teóricas da teoria de equilíbrio postulada por Flory.^{87,88} A teoria considera a temperatura de fusão como a temperatura na qual as seqüências cristalinas mais longas desaparecem (ou os cristais mais espessos fundem). Também foram incluídas na Figura 5.72, as temperaturas de fusão final de uma série de polibutadienos hidrogenados (copolímeros etileno/1-buteno modelos) obtidas da literatura.^{cxlix} A linha sólida apresenta a tendência obtida para estes copolímeros etileno/1-buteno modelos. É possível observar que todos os copolímeros de etileno seguem o comportamento apresentado pelos polibutadienos hidrogenados, isto é, à medida que aumenta o teor de comonômero no copolímero, é observado um decréscimo nas temperaturas de fusão. Nenhum desvio sistemático nas temperaturas de fusão é observado para os copolímeros em função dos diferentes tipos de comonômero. Na realidade, para uma determinada concentração de comonômero, as temperaturas de fusão observadas para diferentes copolímeros são bastante similares, tal como pode ser observado para os copolímeros etileno/1-buteno, etileno/4-metil-1-penteno e etileno/diciclopentadieno com aproximadamente 3,5 % em mol de comonômero (ver Figura 5.72).

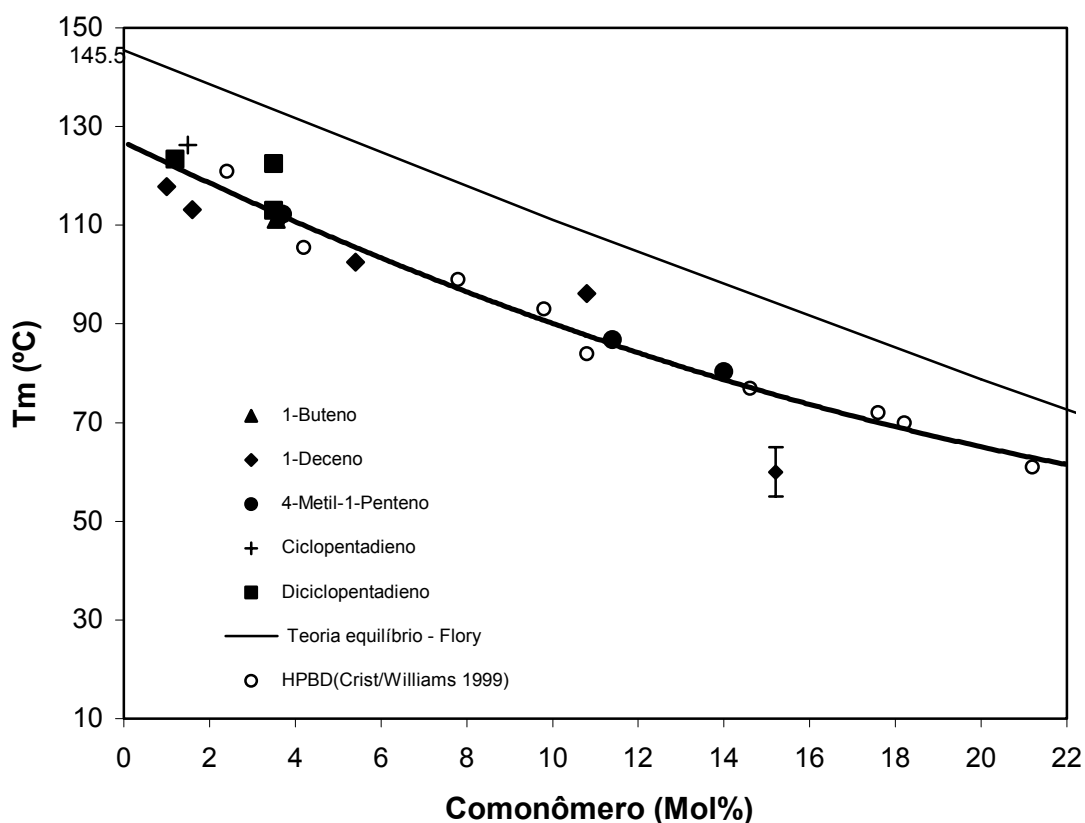


Figura 5.72 - Temperaturas de fusão em função do teor de comonômero para copolímeros de etileno rapidamente resfriados.

Poderia ser esperado que a inserção de um grupo cíclico na cadeia polimérica, tal como o DCP, pudesse modificar a conformação da cadeia no estado fundido e, por consequência, pudesse afetar a entropia conformacional molar, mas não foi observada nenhuma influência significativa da estrutura cíclica na temperatura de fusão observada. O fato de que estes copolímeros com comonômeros tão diferentes tais como 1-buteno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, ciclopentadieno e diciclopentadieno apresentam a mesma relação temperatura de fusão/composição indica que a distribuição dos mesmos entre a fase cristalina e amorfa se dá de maneira semelhante. É possível concluir que as temperaturas de fusão não dependem do tipo de comonômero, o que é esperado, visto que em copolímeros aleatórios, cuja fase cristalina permanece pura, a depressão na temperatura de fusão depende da quantidade de unidades não cristalizáveis presentes no copolímero e não da sua natureza química. Por causa da grande variação no tamanho destes grupos laterais, eles não entram no retículo cristalino, logo, tal como em copolímeros aleatórios onde a fase cristalina permanece pura, a depressão na temperatura de fusão destes copolímeros pode ser explicada com base na teoria do equilíbrio de Flory.^{87,88} A linha reta no topo da Figura 5.72

representa as expectativas teóricas obtidas utilizando a teoria do equilíbrio de Flory (equação apresentada no item 2.4.1), onde a temperatura de 145,5 °C representa a temperatura de fusão do polietileno 100 % cristalino no equilíbrio. Embora os copolímeros sigam a teoria do equilíbrio, suas temperaturas de fusão são bem menores do que as expectativas teóricas. Este resultado é esperado, visto que a cristalização de sistemas reais (como os copolímeros em estudo) ocorre bem afastada das condições de equilíbrio.

5.4.2.2 Copolímeros de Etileno Recozidos (annealed) à Temperatura Ambiente

Em geral, os processos de cristalização de copolímeros ocorrem dentro de uma faixa de temperatura e mesmo que a amostra seja submetida a um grande resfriamento ($T < T_{amb}$), a cristalização de copolímeros com elevado teor de comonômero nunca é completa. À medida que os copolímeros de etileno são resfriados a partir do estado fundido, a cristalização das seqüências de etileno ocorre em ordem decrescente de comprimento. Seqüências potencialmente cristalizáveis, mas que apresentam comprimento menor do que o necessário para cristalizar em uma determinada temperatura, permanecem misturadas à fase amorfa e interfacial. Porém, se estas amostras são submetidas à cristalização em baixa temperatura por um determinado período de tempo, estas seqüências cristalizáveis podem se agrupar formando estruturas cristalinas menos ordenadas, formando estruturas do tipo micela franjada ou outros agregados cristalinos. Em geral, tem sido observado que estruturas lamelares se formam a partir de seqüências longas de etileno e cristais do tipo micela franjada se formam a partir das seqüências mais curtas.^{141,144,cl}

Neste trabalho, algumas amostras dos copolímeros de etileno foram recozidas à temperatura ambiente, a fim de observar como as propriedades termodinâmicas e estruturais destes copolímeros variam com o tempo de recozimento. Para estes estudos, as amostras foram recozidas à 20°C, dentro do DSC, por diferentes períodos de tempo (de 0 à 1000 minutos) e recozidas à temperatura ambiente (23 ± 1°C) para tempos mais longos (até três meses). Após cada período de recozimento, as amostras

foram rapidamente resfriadas à -20°C e aquecidas de -20°C à 150°C , à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no DSC.

As Figuras 5.73 à 5.76 apresentam alguns termogramas de fusão obtidos para copolímeros etileno/1-deceno (com diferentes teores de 1-deceno) em função do tempo de recozimento (algumas endotermas de fusão obtidas com tempos de recozimento intermediários aos apresentados nas figuras não foram apresentadas). Analisando as figuras, é possível observar que as amostras rapidamente resfriadas (quenched) apresentam apenas uma endoterma em temperatura elevada (T_{m2}). À medida que aumenta o tempo de recozimento, é observado o desenvolvimento de uma endoterma à baixa temperatura (T_{m1}). Este comportamento já foi observado por outros pesquisadores^{cli,clii} e tem sido atribuído ao desenvolvimento de estruturas cristalinas menos ordenadas, do tipo micela franjada, na região interlamelar. Para a maioria das amostras estudadas, a partir de 2 minutos de recozimento, foi possível observar o aparecimento desta segunda endoterma (de baixa intensidade) à temperatura mais baixa (T_{m1}). À medida que aumenta o tempo de recozimento, aumenta a magnitude da endoterma (inicialmente situada entre 24°C e 30°C) e a mesma se desloca para temperaturas mais elevadas. No entanto, nenhuma variação é observada na endoterma de temperatura elevada. O aumento da magnitude da endoterma de baixa temperatura é mais evidenciado nos copolímeros que apresentam maior teor de comonômero, ou seja, aqueles que apresentam menor cristalinidade. No copolímero etileno/1-deceno com 1,6 % em mol de 1-deceno, a endoterma só pôde ser quantificada a partir de 5 minutos de recozimento e, o que se observa, é que a mesma parece mais uma continuação da endoterma de alta temperatura, sendo difícil estabelecer sua temperatura do pico (T_{m1}).

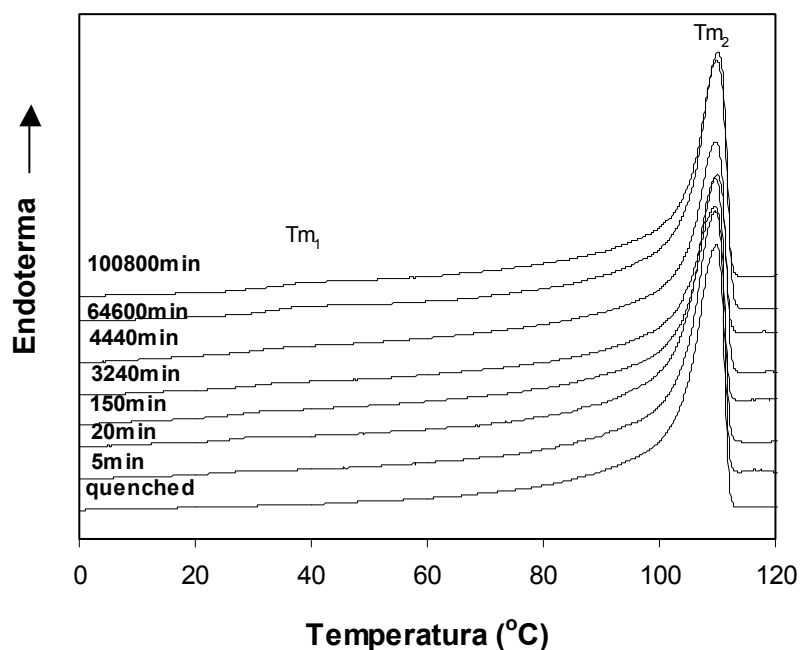


Figura 5.73 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 1,6 % em mol de 1-deceno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).

Os copolímeros com maior teor de 1-deceno, por sua vez, apresentam menor cristalinidade e menores temperaturas de fusão (T_{m2}), visto que nestes copolímeros as seqüências de etileno cristalizáveis devem ser mais curtas do que as observadas no copolímero com 1,6 % em mol de 1-deceno, dando origem a cristais com menor espessura e menos perfeitos. No copolímero com 5,4 % em mol de 1-deceno é possível observar claramente a evolução da endoterma para temperaturas mais elevadas (Figura 5.74). No copolímero com 10,8 % em mol de 1-deceno (Figura 5.75), cuja cristalinidade é bastante baixa, aparentemente, após 150 minutos de recozimento, a intensidade da endoterma de baixa temperatura se iguala à da endoterma de temperatura elevada. Para o tempo de recozimento de 100800 minutos, é possível observar que a endoterma de temperatura baixa é bem mais intensa do que a endoterma de temperatura elevada. Este aumento na intensidade indica claramente um aumento das frações cristalinas formadas à 20°C a partir da fração amorfa remanescente após o resfriamento.

Analisando os termogramas de fusão do copolímero etileno/1-deceno com 15,2 % em mol de 1-deceno (Figura 5.76) é possível observar que a amostra rapidamente resfriada apresenta cristalinidade muito baixa, sendo observado apenas uma endoterma bastante larga e de baixa intensidade entre 25°C e 55°C. À medida que aumenta o tempo de recozimento, é observado o desenvolvimento de uma

endoterma em temperatura um pouco acima de 20°C e que acaba se sobrepondo à endoterma original.

O aumento da temperatura de fusão (T_{m1}) com o tempo de recozimento tem sido associado ao aumento das restrições topológicas na fração amorfa que circunda estes cristais e, conseqüentemente, a uma menor entropia conformacional molar da fração amorfa remanescente.^{cli}

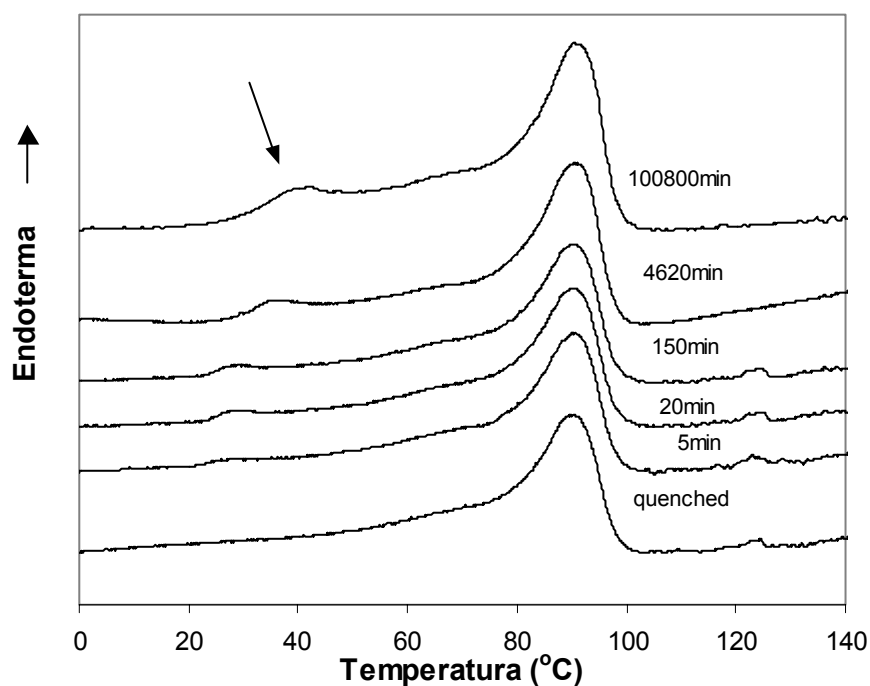


Figura 5.74 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 5,4 % em mol de 1-deceno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).

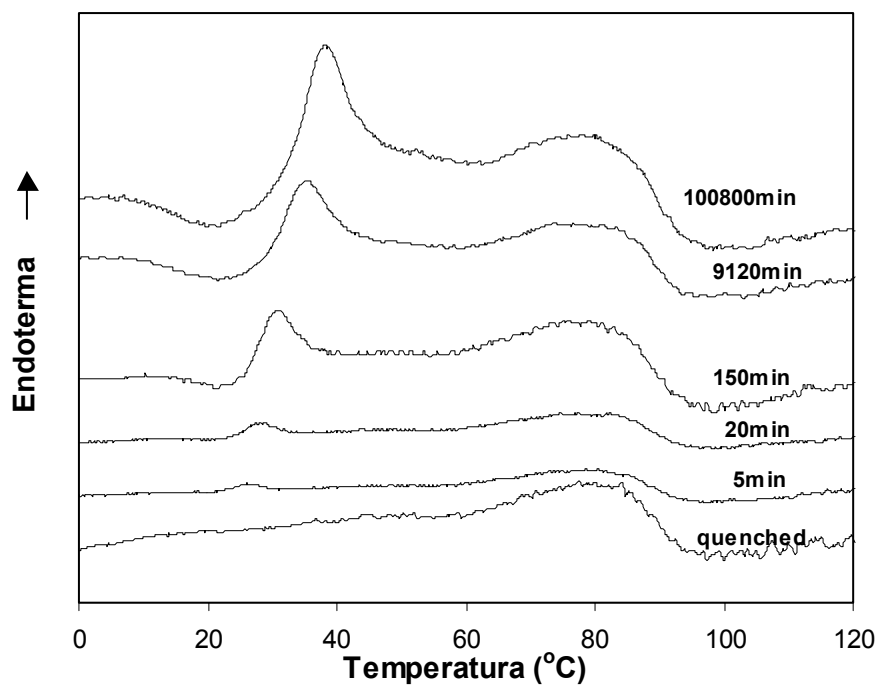


Figura 5.75 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 10,8 % em mol de 1-deceno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).

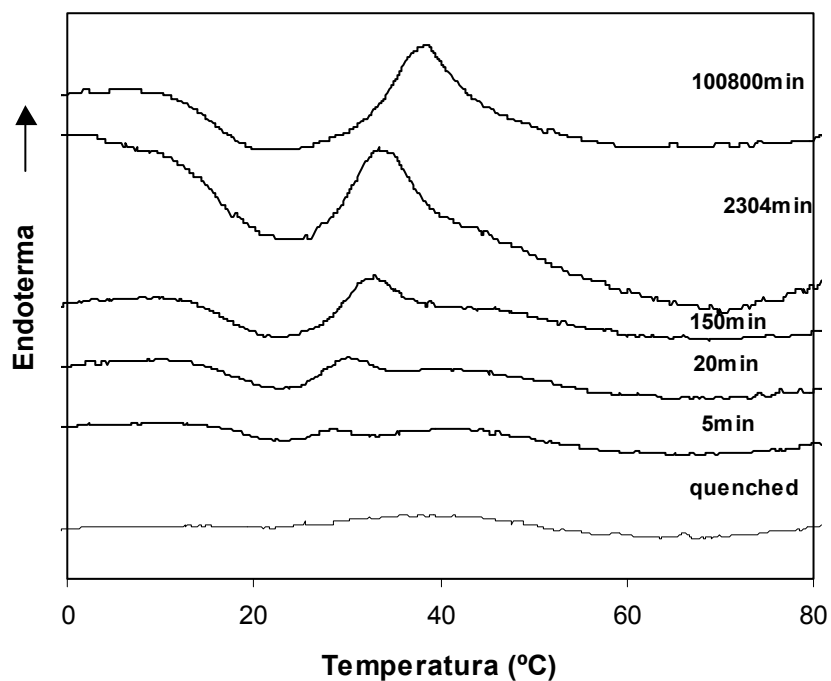


Figura 5.76 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 15,2 % em mol de 1-deceno, recozimento à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).

As Figuras 5.77, 5.78 e 5.79 apresentam as endotermas de fusão dos copolímeros de etileno/1-buteno, etileno/DCP e etileno/4-metil-1-penteno, respectivamente, com teores de comonômero em torno de 3,5-3,7 % em mol. Estes três copolímeros que apresentam teores de comonômero semelhantes foram escolhidos a fim de verificar a influência do tipo de comonômero no comportamento térmico dos mesmos, em função do tempo de recozimento. Comparando os copolímeros etileno/1-buteno e etileno/4-metil-1-penteno é possível observar que os mesmos apresentam comportamento bastante semelhante. O copolímero etileno/DCP apresenta endotermas de fusão mais largas do que as observadas para os copolímeros etileno/1-buteno e etileno/4-metil-1-penteno e este comportamento é justificado pelo fato daquele copolímero apresentar distribuição de comonômero mais heterogênea do que os demais. Assim, deve existir uma maior distribuição de tamanhos de cristais, alargando as endotermas. A princípio, parece que a evolução da endoterma de baixa temperatura no copolímero etileno/DCP é maior do que as observadas para os outros dois copolímeros com diferentes comonômeros (4-metil-1-penteno e 1-buteno), porém pode ser um efeito visual causado pela forma da endoterma principal (mais larga). A fim de verificar se o tipo de comonômero realmente exerce influência na evolução da endoterma de baixa temperatura, foi avaliada a evolução da temperatura de fusão (T_{m1}) e do calor de fusão (ΔH_1) em função do tempo de recozimento.

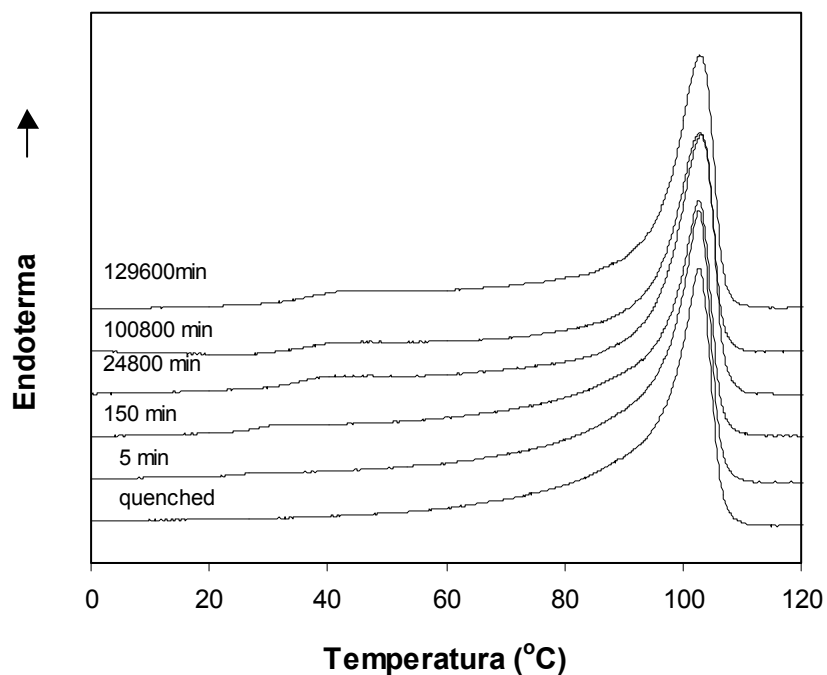


Figura 5.77 - Termogramas de fusão do copolímero de etileno/1-buteno com 3,5 % em mol de 1-buteno, recozidas à 20°C, em função do tempo de recozimento.

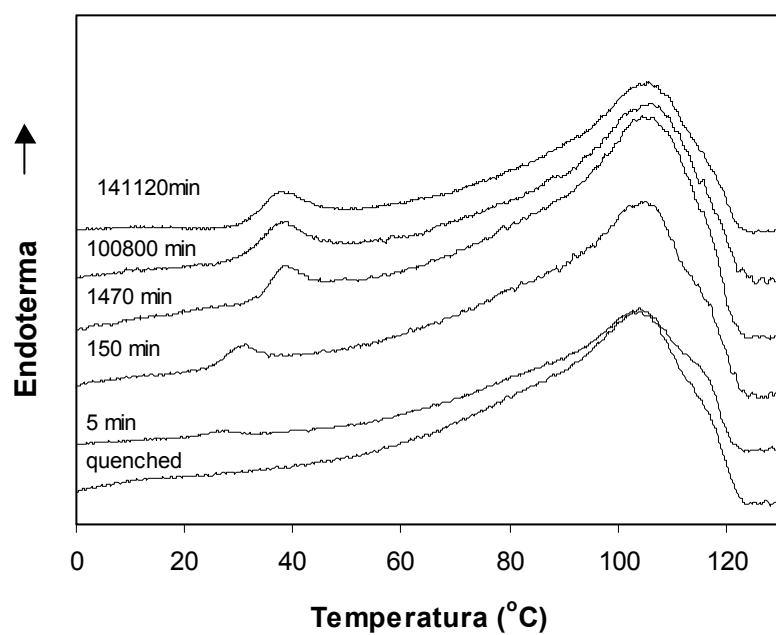


Figura 5.78 - Termogramas de fusão do copolímero de etileno/DCP com 3,5 % em mol de DCP, recozidas à 20°C, em função do tempo de recozimento.

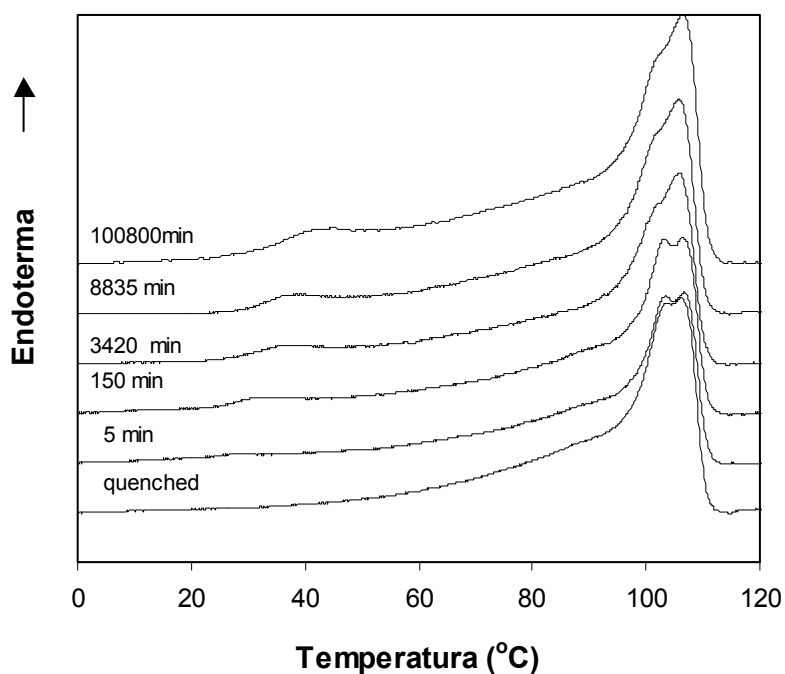
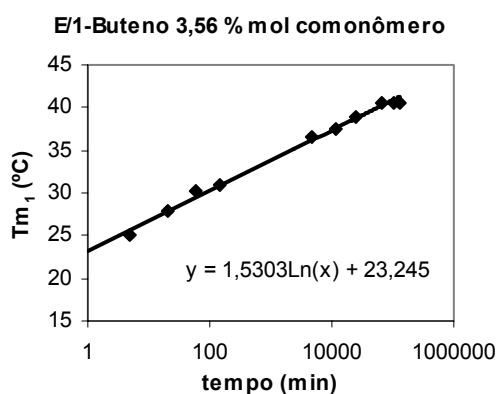
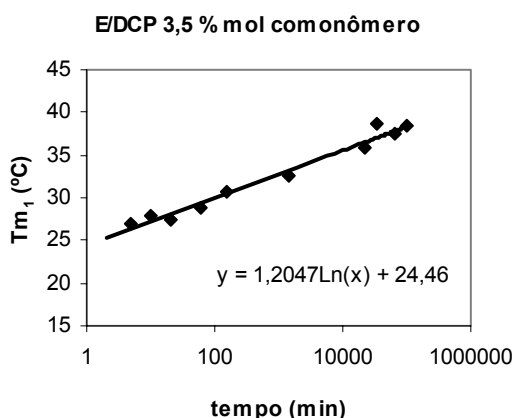


Figura 5.79 - Termogramas de fusão do copolímero de etileno/4-metil-1-penteno com 3,7 % em mol de 4-metil-1-penteno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento.

A fim de comparar a evolução da temperatura de fusão (T_{m1}) em cada copolímero estudado, as temperaturas de fusão obtidas após cada período de recozimento foram plotadas em função do tempo de recozimento. A Figura 5.80 apresenta alguns gráficos que exemplificam o comportamento obtido para a maioria dos copolímeros estudados. Inicialmente, a endoterma é observada a uma temperatura em torno de 6 ± 1 °C acima da temperatura de recozimento (20°C), conforme pode ser observado na Tabela 5.20. À medida que o tempo de recozimento aumenta, é observado um deslocamento da mesma para temperaturas mais elevadas. O aumento da temperatura é mais acentuado nos tempos iniciais de recozimento, estabilizando após um certo período de tempo, independente da amostra utilizada. A temperatura de fusão (T_{m1}) aumenta exponencialmente com o tempo de recozimento e pode ser descrita pela relação :

$$T_{m1} = a \ln(t) + k$$

Onde “k” representa a T_{m1} inicial extrapolada para 1 minuto de tempo, “t” é o tempo de recozimento e “a” representa a taxa de aumento da temperatura com o tempo.



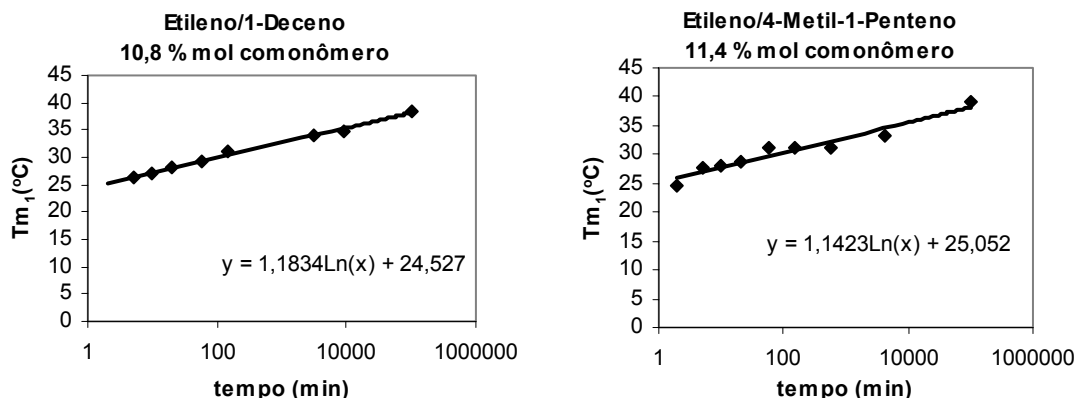


Figura 5.80 - Evolução da T_{m1} em função do tempo de recozimento para diferentes copolímeros de etileno, com diferentes tipos e teores de comonômero.

A Tabela 5.19 apresenta os dados referentes à evolução da T_{m1} com o tempo de recozimento para cada copolímero estudado. Na tabela, t_0 é o valor inicial de T_{m1} , que para a maioria dos copolímeros foi medido após 2 minutos de recozimento, e t_∞ é o valor de T_{m1} obtido para o período mais longo de recozimento (em torno de 3 meses). É possível observar que, em geral a taxa na qual a temperatura de fusão da endoterma secundária aumenta é similar para praticamente todos os copolímeros. Em média, o valor obtido está em torno de 1,2, valor este que concorda com trabalhos previamente publicados por Marand e colaboradores^{cli,cliii} para uma série de copolímeros etileno/1-octeno.

Tabela 5.19 - Evolução da T_{m1} em função do tempo de recozimento

Amostra	Comonômero (% Mol)	T_{m1} (°C)		$T_{m1} = a \ln(t) + k$		T_{m2} (°C)
		t_0	t_∞	a	k	
E/Buteno	3,56	25	40,6	1,53	23,24	102,6
E/Deceno	1,6	-	40,6	1,31	24,42	109,6
	5,4	24,6	39	1,34	24,04	90
	10,8	26,5	38,4	1,18	24,53	79
	15,2	29,3	38,2	0,88	27,67	41
E/4-MP	3,7	29,4	40,6	1,20	26,49	106
	11,4	24,6	39,1	1,14	25,05	62
	14,0	26,5	40,6	1,26	24,92	56,6
E/CP*	1,5	27	40	-	-	119
E/DCP	1,6	27	38,2	1,34	23,36	104
	3,5	27	38,5	1,20	24,46	116

Poderia ser esperado que houvesse diferenças mais evidentes na taxa de evolução da T_{m1} , visto que os copolímeros em estudo apresentam comonômeros tão diferentes, principalmente no caso do DCP que é um comonômero bastante volumoso. Poderia ser esperado que a presença de um grupo tão volumoso pudesse fazer com que

aumentasse os impedimentos no estado fundido e conseqüentemente diminuísse a entropia conformacional do estado fundido. Porém, a similaridade observada nas taxas de aumento da temperatura para todos os copolímeros, indica que não existe diferença significativa entre a maior parte dos copolímeros em estudo. A única diferença foi observada para o copolímero etileno/1-buteno que apresentou maior taxa de aumento da temperatura, isto é, para um mesmo tempo de recozimento, as temperaturas observadas para este copolímero são um pouco mais elevadas do que a dos demais copolímeros, porém após um determinado período de tempo as mesmas se igualam (conforme pode ser observado na Tabela 5.19).

A fim de elucidar se este comportamento se tratava de um caso isolado, devido a alguma característica diferente desta amostra com relação às outras, foram incluídas nestes estudos algumas amostras de polibutadieno hidrogenado (que têm sido utilizadas pelo grupo da Prof. Alamo em outros trabalhos^{98,cliv}), visto que os mesmos são considerados copolímeros etileno/1-buteno modelos. O peso molecular e o teor de ramificação destes polibutadienos hidrogenados (HPBD) estão dentro da faixa apresentada pelos outros copolímeros em estudo (ver Tabela 5.20). Aplicando a estas amostras o mesmo tratamento térmico aplicado aos demais copolímeros de etileno, foi observado que os HPBDs reproduzem o comportamento observado para o copolímero etileno/1-buteno, isto é, para um mesmo período de recozimento, a temperatura aumenta mais rapidamente. As taxas obtidas para estes polímeros são ainda mais elevadas do que as observadas para o copolímero etileno/1-buteno, conforme pode ser observado na Tabela 5.20. Assim, fica claro que os copolímeros etileno/1-buteno apresentam comportamento diferenciado dos demais copolímeros de etileno.

Tabela 5.20 - Propriedades dos Polibutadienos Hidrogenados

Amostra	Ramificações Etila (%mol)	Mw	Mw/Mn	Tm ₁ (°C)		Tm ₁ =aln(t) + k		Tm ₂ (°C)
				t ₀	t _∞	a	k	
HPBD	2,3	49000	1,3	26,2	41,9	1,66	22,8	101,5
	2,2	108000	1,1	26,2	41,6	1,79	22,7	98,3
	4,14	50000	1,1	26,2	38,2	1,56	24,9	83,5
	5,68	50000	~1	26,2	42,2	1,82	23,4	67,5

Duas suposições podem ser levantadas a fim de explicar a maior taxa de aumento da temperatura de fusão (T_m) observada para os copolímeros de etileno/1-buteno em relação aos demais copolímeros. Na primeira, o comportamento seria explicado com base na difusão molecular das cadeias na região não-cristalina. Considerando que os copolímeros etileno/1-buteno apresentam ramificações mais curtas (etila) do que os demais copolímeros de etileno em estudo, estas causariam menor impedimento à cristalização, podendo ocorrer uma maior difusão molecular das cadeias na região interlamelar. Assim, os segmentos cristalizáveis remanescentes teriam maior mobilidade no meio, necessitando de menos tempo para a formação de estruturas cristalinas maiores. A outra suposição seria considerar a possibilidade de que o copolímero etileno/1-buteno apresentasse diferenças na energia livre interfacial (σ_e) dos cristalitos desenvolvidos durante o recozimento (comparado aos demais copolímeros em estudo). Para verificar esta hipótese, a energia livre interfacial de cada amostra foi calculada utilizando-se a equação de Gibbs-Thomson ($T_m = T_m^0 - 2\sigma_e T_m^0 / \Delta H_m$)⁹⁰ e fixando a espessura do cristal. No entanto, foi verificado que para concentrações semelhantes de ramificação (como no caso dos copolímeros etileno/1-buteno e etileno/DCP), os valores obtidos foram bastante próximos, independente do tipo de ramificação (ver Anexo 4). No entanto, para a série de copolímeros etileno/1-deceno estudada, diferenças foram observadas em função do teor de ramificação. Assim, o comportamento diferenciado dos copolímeros etileno/1-buteno se deve provavelmente a um efeito de difusão das cadeias na região interlamelar.

A evolução da entalpia de fusão (ΔH_1) em função do tempo de recozimento também foi avaliada. Para esta avaliação, foi adotado um procedimento sistemático (utilizando-se o programa GRAMS) para obter a área da endoterma de baixa temperatura, no qual, o termograma de fusão obtido para a amostra rapidamente resfriada (quenched) foi subtraído dos termogramas obtidos em cada tempo de recozimento (conforme exemplificado na Figura 5.81). Assim, a área da endoterma resultante foi integrada, calculando-se posteriormente a entalpia de fusão obtida em cada tempo de recozimento.

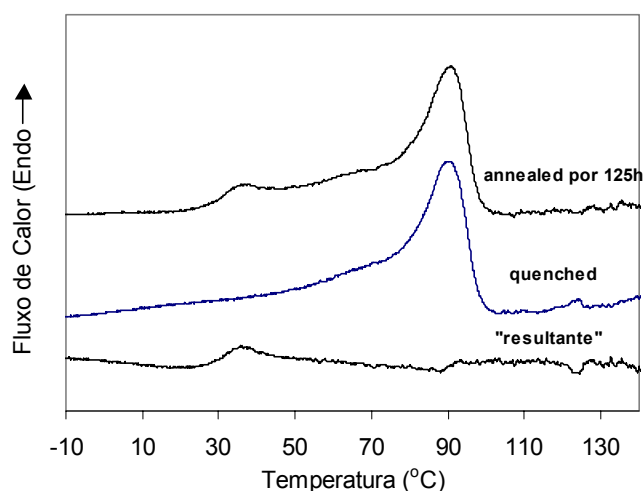


Figura 5.81 - Procedimento adotado para calcular a área da endoterma de baixa temperatura (ΔH_1).

A Figura 5.82 apresenta exemplos de curvas típicas da entalpia de fusão (ΔH_1) em função do tempo de recozimento obtidas para os copolímeros em estudo. É possível observar duas regiões nas curvas (um aumento acentuado da entalpia de fusão no início e, após certo período, a estabilização da mesma), que poderia ser indicativo de dois mecanismos de cristalização diferentes. A região inicial da curva poderia ser estudada aplicando-se a aproximação de Avrami,⁹² porém, nesta região, a magnitude das endotermas é muito pequena e o erro decorrente da determinação da área das mesmas poderia ser muito grande. Optou-se então pela avaliação apenas da entalpia de fusão obtida para tempos de recozimento mais longos (segunda região da curva). Conforme pode ser observado na Tabela 5.21, os resultados desta análise indicam que a taxa de evolução da cristalinidade depende da concentração de comonômero, em outras palavras, é função da concentração de seqüências de etileno com comprimento suficiente para formar cristais estáveis na temperatura de recozimento. Para concentrações de comonômero semelhantes, os copolímeros apresentam comportamentos semelhantes, indicando que o tipo de ramificação não influencia a taxa de evolução da cristalinidade durante o recozimento.

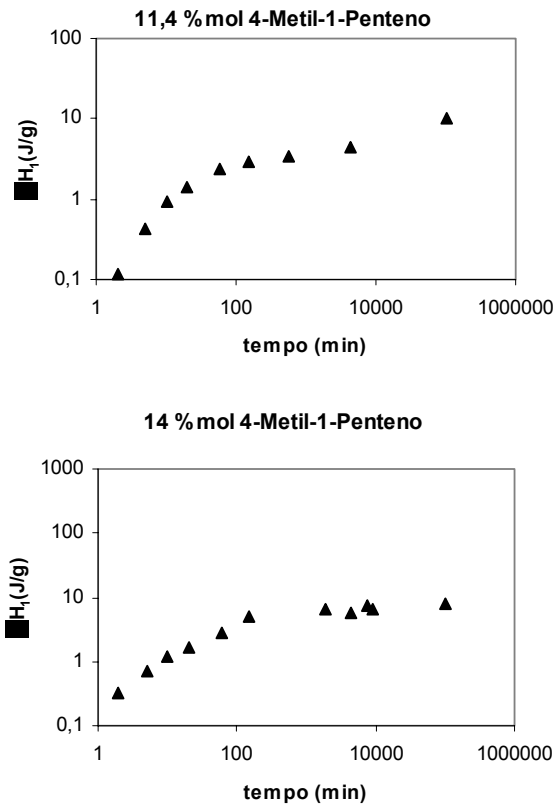


Figura 5.82 - Evolução da entalpia de fusão (ΔH_1) em função do tempo de recozimento em copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno.

Tabela 5.21- Taxa de evolução da entalpia de fusão (ΔH_1) para tempos de recozimento acima de 150 minutos.

Copolímero	Comonômero (mol%)	$\Delta H_1 = k t^n$
		N
E/1-Deceno	1,6	0,07
E/1-Deceno	5,4	0,17
E/1-Deceno	10,8	0,16
E/1-Deceno	15,4	0,22
E/4MP	11,4	0,18
E/DCP	1,6	0,09
E/DCP	3,5	0,13
E/CP*	1,5	0,09
E/1-Buteno	3,56	0,13

Os cristais formados em temperaturas baixas têm sido classificados como estruturas cristalinas do tipo micela franjada ou simplesmente agregados cristalinos menos ordenados.^{140-142,cli} A formação destas estruturas cristalinas na região interlamelar dos copolímeros de etileno deve influenciar não apenas as propriedades térmicas e morfológicas destes copolímeros como também as demais propriedades físicas. O fato de que o aumento da temperatura desta endoterma com o tempo de recozimento é associado a um decréscimo gradual na entropia molar conformacional do estado fundido residual poderia levar também a uma mudança nos difratogramas

de raios-X destes copolímeros. O desenvolvimento de estruturas cristalinas menos ordenadas na região interlamelar faria com que aumentassem os pontos de espalhamento nesta região, afetando o halo amorfo. A fim de verificar se ocorria alguma diferença na posição angular do halo amorfo ou na sua largura, os difratogramas de amostras de copolímeros de etileno rapidamente resfriados e recozidos à temperatura ambiente foram comparados. A Figura 5.83 apresenta exemplos de difratogramas de copolímeros etileno/1-deceno, onde é possível observar que os difratogramas de WAXS dos copolímeros rapidamente resfriados e recozidos à temperatura ambiente apresentam diferenças insignificantes.

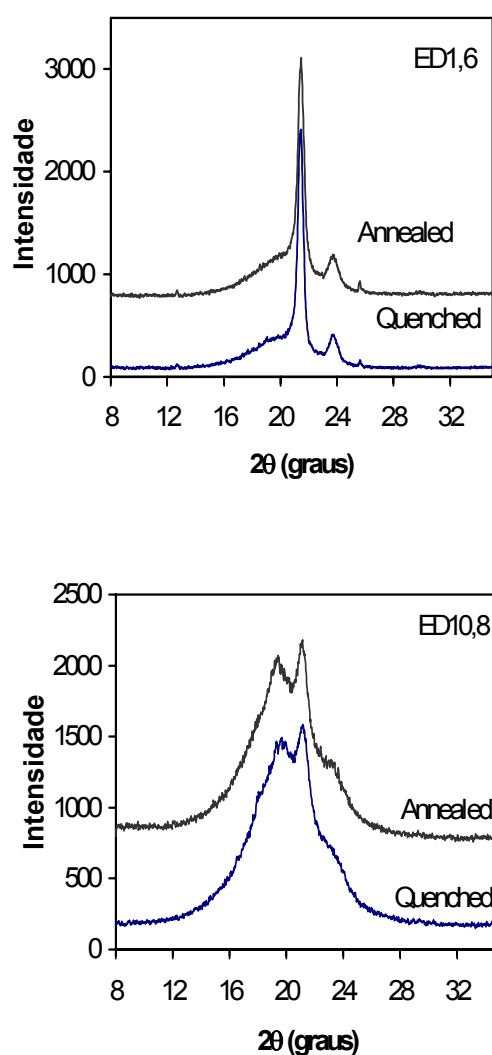


Figura 5.83 - Difratogramas de WAXS de copolímeros de etileno/1-deceno com 1,6 % em mol (ED1,6) e 10,8 % em mol de 1-deceno (ED10,8), rapidamente resfriados e recozidos à temperatura ambiente.

Como já foi discutido no item 5.3, Tabela 5.16, os dados de $2\theta_{\text{halo}}$ para os copolímeros etileno/1-deceno recozidos à temperatura ambiente apresentam pequena ($<0,5^\circ$) variação com respeito ao valor das amostras rapidamente resfriadas. Pode-se concluir, assim, que o recozimento à temperatura ambiente não leva a mudanças na entropia do estado fundido, visto que isto poderia afetar significativamente os difratogramas de WAXS, especialmente com relação ao halo amorfo.

O recozimento das amostras à temperatura ambiente também pode levar a mudanças nas propriedades termo-dinâmico-mecânicas, conforme pode ser observado na Figura 5.84, que apresenta as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de dois copolímeros de etileno/1-deceno com diferentes teores de comonômero.

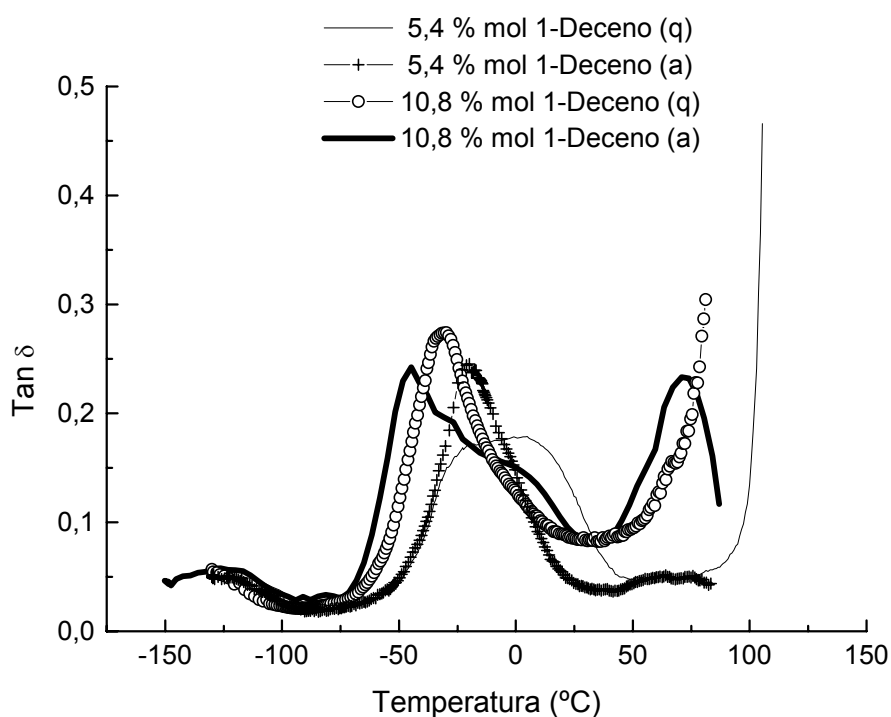


Figura 5.84 - Curvas $\tan \delta$ em função da temperatura de copolímeros de etileno com diferentes teores de 1-deceno, à 1Hz. Legenda: (q) rapidamente resfriado; (a) recozido à temperatura ambiente.

Analisando o copolímero de etileno com 10,8 % em mol de 1-deceno que foi rapidamente resfriado, é possível observar que o mesmo apresenta uma transição intensa entre -75°C e 25°C , a transição β . Conforme já foi discutido nos itens 2.8.4 e

5.2.2, a intensidade desta transição aumenta com o aumento do conteúdo amorfo e a presença de frações cristalinas e amorfas é um requerimento necessário para que a mesma seja observada. Embora nesta amostra a transição se estenda até temperaturas mais elevadas, indicando a possibilidade de que esteja sobreposta à outra transição, nenhum pico definido, indicativo da transição α é observado. No entanto, ao analisar a amostra do mesmo copolímero que foi recozido à temperatura ambiente por um período de aproximadamente seis meses, é possível observar uma transição situada em temperatura elevada, com máximo entre 50 °C e 75°C, região característica da transição α . Visto que esta transição está associada com os movimentos moleculares que ocorrem na região cristalina ou com uma relaxação decorrente da interação entre as fases cristalina-amorfa,^{172-175,178,180} a observação da mesma é uma clara indicação da formação de estruturas cristalinas na região interlamelar durante o recozimento. Com relação à transição β , é observado um alargamento da mesma e sua temperatura é deslocada para temperatura mais baixa. Embora a intensidade desta transição seja menor que a observada para a amostra rapidamente resfriada, é possível observar um aumento da intensidade entre 0 °C e 25°C, o que poderia supor um aumento na intensidade da transição α_1 . A transição α_1 tem sido associada com os processos de relaxação entre cristais ou com a mobilidade naquela parte das regiões amorfas onde os movimentos moleculares são restritos pela presença de estruturas cristalinas vizinhas. Esta última hipótese confirmaria a observação desta transição como decorrência da formação das estruturas cristalinas durante o recozimento à temperatura ambiente.

No caso dos copolímeros etileno/1-deceno com 5,4 % em mol de 1-deceno, a amostra rapidamente resfriada apresenta uma transição larga em região intermediária à transição α e à transição β , indicando que existe uma sobreposição destas transições. A amostra recozida apresenta uma transição mais estreita, intensa e deslocada para temperatura mais baixa, porém, diferentemente do que foi observado para a amostra com maior teor de comonômero, não é observado o aparecimento de uma transição em temperatura mais elevada. É possível observar que as diferenças são mais acentuadas para o copolímero que apresenta maior teor de comonômero e, conseqüentemente, menor cristalinidade. Neste copolímero, a maior concentração de comonômero dá origem a seqüências de etileno mais curtas e, por isso, mais facilmente cristalizadas na temperatura de recozimento (20°C).

5.4.3 Morfologia

A morfologia dos copolímeros de etileno foi analisada através de microscopia óptica e SALS. Através de microscopia óptica só foi possível observar a formação de pequenos cristais após tempos prolongados de recozimento (acima de seis meses), para períodos inferiores nada foi observado. As amostras rapidamente resfriadas e recozidas à temperatura ambiente, quando analisadas por espalhamento de luz de baixo ângulo (SALS), apresentam, em geral, modelos indicativos de estruturas cristalinas não esferulíticas, sem ordem definida, conforme pode ser visto na Figura 5.85 para duas amostras de copolímeros etileno/1-deceno.

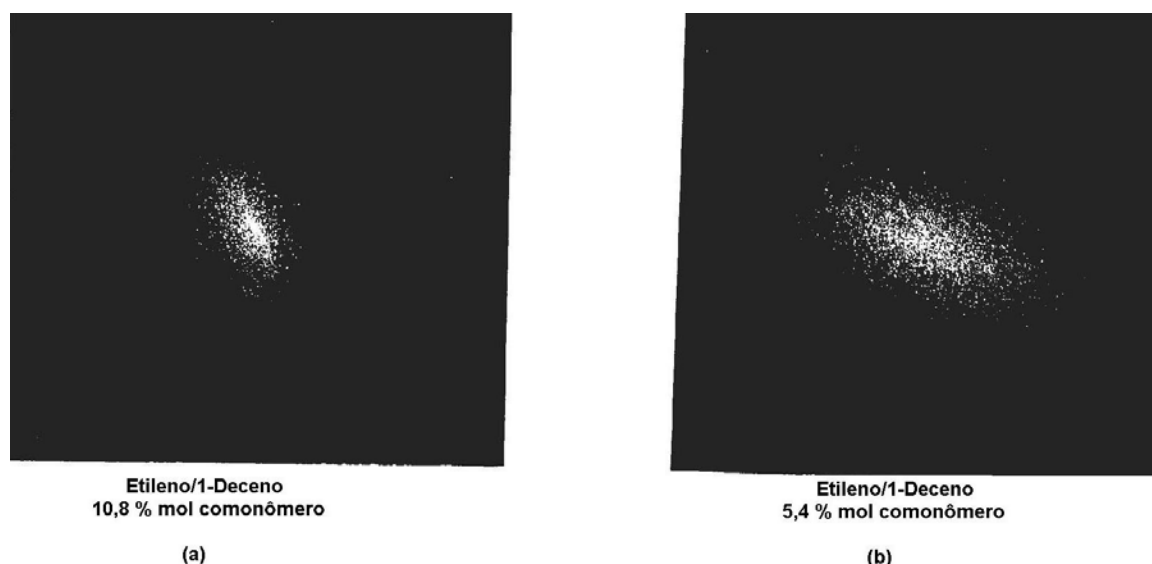


Figura 5.85 - Modelos de SALS obtidos para copolímeros etileno/1-deceno com diferentes teores de comonomero e recozidos à temperatura ambiente: (a) recozido por 6 meses, (b) recozido por 1 mês.

A morfologia observada para um determinado copolímero depende não apenas dos fatores estruturais e composicionais do mesmo (peso molecular, teor de comonomero, polidispersão, etc.), como também das condições de cristalização. De acordo com Mandelkern e colaboradores,^{101,122,123} diferentes estruturas supermoleculares podem ser obtidas para os mesmos copolímeros (ou frações deles), apenas variando-se o método de cristalização.

Como não foi possível avaliar a influência do tipo e teor de comonomero na morfologia dos copolímeros rapidamente resfriados e recozidos à temperatura ambiente, visto

que todos apresentaram modelo de estrutura supermolecular semelhante (indicativo de estruturas cristalinas não ordenadas), algumas amostras foram isotermicamente cristalizadas em temperaturas mais elevadas.

A Figura 5.86 apresenta os termogramas de fusão de DSC do copolímero ED5.4 submetido a diferentes modos de cristalização (rapidamente resfriado, recozido à $23 \pm 1^\circ\text{C}$ por 30 dias e cristalizado isotermicamente à 70°C seguido de resfriamento rápido). O recozimento à temperatura ambiente induz algumas mudanças na estrutura, levando a uma transição endotérmica adicional em aproximadamente 35°C . A temperatura de fusão (pico) e o calor de fusão desta transição aumentam com o tempo de recozimento, em analogia ao que foi relatado anteriormente. Os cristais formados nesta temperatura se devem às seqüências de etileno mais curtas. Por sua vez, quando a amostra é isotermicamente cristalizada em temperaturas mais elevadas, é possível observar claramente a formação de uma endoterma em temperatura mais elevada. A cristalização em temperaturas mais elevadas inclui seqüências cristalizáveis mais longas, dando origem, conseqüentemente, a estruturas cristalinas mais ordenadas.

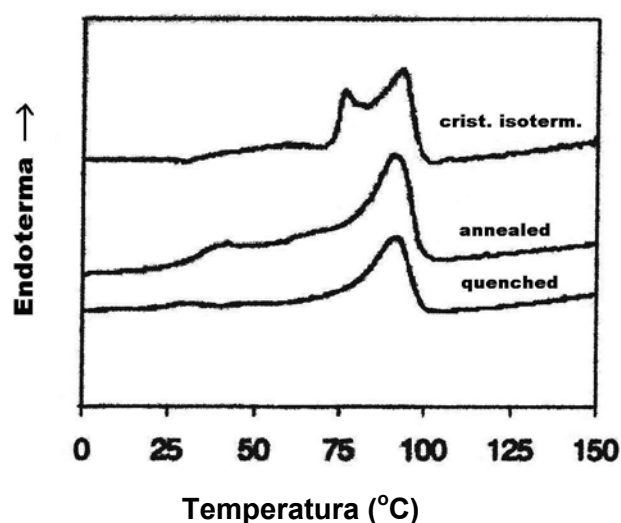
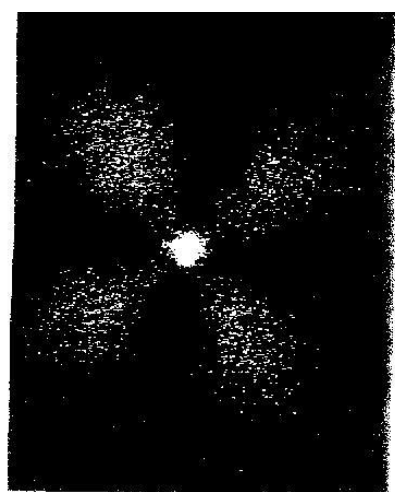


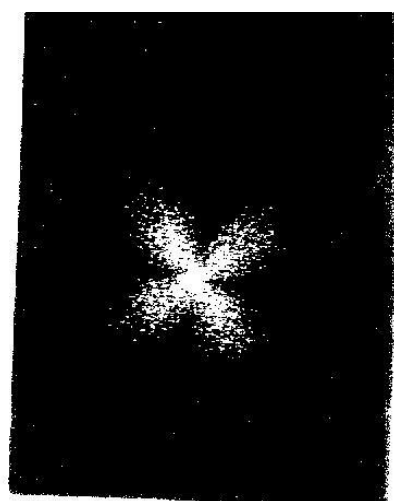
Figura 5.86 - Termogramas de fusão do copolímero etileno/1-deceno (5,4 % em mol de 1-deceno) em três diferentes modos de cristalização: rapidamente resfriado

(quenched) do estado fundido até -20°C , recozido à 23°C por um mês e cristalizado isotermicamente à 70°C .

Analisando inicialmente os modelos obtidos por SALS do copolímero etileno/1-deceno com 1,6 % em mol de comonômero que foi cristalizado à 62°C e à 95°C (Figura 5.87), é possível observar que a amostra cristalizada em temperatura mais elevada apresenta estrutura esferulítica mais ordenada (tipo “a”), enquanto a amostra que foi cristalizada à 62°C apresenta estruturas esferulíticas do tipo “b” ou “c”, menos ordenadas. Os copolímeros de etileno/1-deceno com 5,4 % e 10,8 % em mol apresentaram modelo esferulítico do tipo “c”, sendo que este último apresentou esferulitas de menor tamanho.



Tc = 95 C
Esferulita tipo "a"



Tc = 65 C
Esferulita tipo "b--c"

Figura 5.87 - Modelos obtidos por SALS do copolímero etileno/1-deceno com 1,6 % em mol de 1-deceno, cristalizados isotermicamente em duas temperaturas diferentes: 95°C e 62°C .

A fim de analisar a influência do tipo de comonômero nos modelos de SALS obtidos para copolímeros com teores semelhantes de comonômero, amostras dos copolímeros etileno/1-buteno, etileno/4-metil-1-penteno e etileno/diciclopentadieno com 3,5 - 3,7 % em mol de comonômero foram isotermicamente cristalizadas à 62°C. Analisando os modelos obtidos (Figura 5.88), é possível observar claramente uma degeneração gradual da estrutura esferulítica do copolímero com ramificação menor (etileno/1-buteno) para aquele com ramificação mais volumosa (EDCP). Embora exista uma clara evidência da influência do tipo de ramificação no ordenamento da estrutura supermolecular observada, é importante lembrar que o copolímero EDCP apresenta distribuição menos homogênea do comonômero na cadeia polimérica em relação aos demais copolímeros e esta deve influenciar significativamente na formação destas estruturas cristalinas.

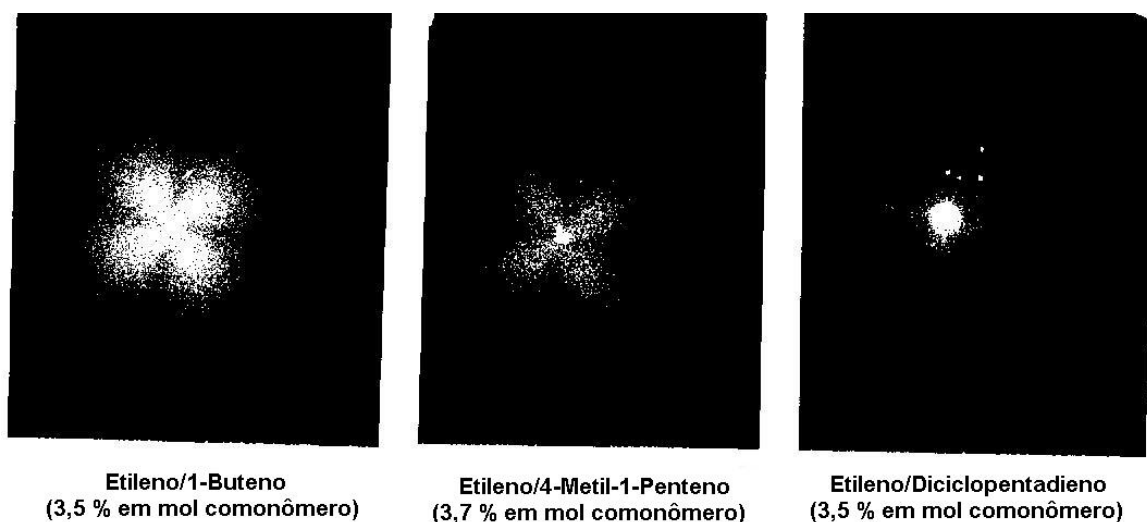


Figura 5.88 - Modelos obtidos por SALS de copolímeros de etileno com 3,5-3,7 % em mol de comonômero, cristalizados isotermicamente à 62°C.

6. CONCLUSÕES

Reações de copolimerização de etileno com ciclodienos e cicloolefinas:

- As maiores atividades catalíticas foram obtidas nas reações conduzidas à 60°C. Pouca diferença foi observada na atividade catalítica entre as reações conduzidas à 30°C e à 40°C. Entre as copolimerizações de etileno com ciclodienos, as maiores atividades catalíticas foram obtidas quando o comonômero DCP puro foi utilizado. No caso das copolimerizações de

etileno com cicloolefinas, as maiores atividades catalíticas foram obtidas com o comonômero norborneno.

- Parte do comonômero CP dimeriza no meio reacional durante as reações de polimerização. Assim, durante as reações de copolimerização, tem-se uma mistura dos comonômeros CP e DCP no meio reacional. Os copolímeros E/CP são, na realidade, terpolímeros de etileno, ciclopentadieno e dicitlopentadieno, nos quais de 20 à 30 % do ciclodieno incorporado se deve ao CP e 70 à 80 % ao DCP.
- A temperatura de polimerização não exerce influência significativa na incorporação de ciclodienos nos terpolímeros E/CP/DCP. No entanto, para os copolímeros DCP, incorporações um pouco mais elevadas foram obtidas nas reações conduzidas à 30°C.
- Os copolímeros EDCP com teores de comonômero superiores a 9 % em mol são amorfos, apresentando Tg em torno de 15 °C. Os terpolímeros E/CP/DCP com teores de comonômero acima de 2,5 % em mol apresentaram duas temperaturas de fusão, indicando uma distribuição não homogênea do comonômero na cadeia polimérica. Análises de TREF de alguns copolímeros etileno/ciclodienos confirmaram que os copolímeros EDCP e os terpolímeros E/CP/DCP não apresentam distribuição muito homogênea do comonômero na cadeia polimérica. Esta heterogeneidade aumenta com o aumento do teor de ciclodieno incorporado no copolímero.
- Alguns copolímeros de EDCP, principalmente aqueles com teores elevados de comonômero, apresentaram insolubilidade em TCB em temperaturas elevadas. Esta insolubilidade se deve, provavelmente, à ocorrência de reticulação através das ligações duplas do comonômero.
- Foi observado o efeito do comonômero (a atividade catalítica aumenta com o aumento da concentração de comonômero no meio reacional, em baixas concentrações) nas copolimerizações de etileno com DCP, etileno com VCH e etileno com NB. Na copolimerização de etileno com VCH, teores extremamente baixos de comonômero foram incorporados nos copolímeros.
- Copolímeros de etileno/NB com incorporação de comonômero bastante elevadas foram sintetizados. Copolímeros com teores de NB mais elevados apresentaram seqüências alternadas de NB, bem como a presença de pequena quantidade de díades NN (norborneno-norborneno). Copolímeros ENB com teores de comonômero acima de 19,3 % em mol não apresentaram endotermas de fusão, indicando o caráter amorfo destas amostras. A temperatura de transição vítrea destes copolímeros com elevado teor de

comonômero foi observada entre 18°C e 57 °C. Copolímeros de ENB com teores semelhantes de comonômero, porém sintetizados em temperaturas diferentes (30°C e 60°C) apresentaram valores de Tg diferentes, indicando a influência da temperatura de polimerização na estrutura e morfologia destes copolímeros.

- A copolimerização de etileno com as cicloolefinas ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno e vinilciclohexano foram pouco conclusivas. Copolímeros com teores extremamente baixos (< 1% em mol) ou nulos de cicloolefinas foram obtidos.

Propriedades Mecânicas e Termo-Dinâmico- Mecânicas dos Copolímeros de Etileno

- O teor de comonômero exerce forte influência nas propriedades mecânicas e termo-dinâmico-mecânicas de todos os copolímeros de etileno estudados. À medida que aumenta o teor de comonômero nos copolímeros etileno/ α -olefinas é observado um decréscimo na tensão de deformação que está associada a um decréscimo na cristalinidade dos copolímeros, causada pelo aumento do teor de comonômero.
- O tipo de comonômero exerce pouca influência nas propriedades mecânicas de copolímeros etileno/ α -olefinas. Em copolímeros com teores de comonômero em torno de 5 % em mol, algumas diferenças nos valores de tensão são observadas de acordo com o tamanho da ramificação. Para os copolímeros com teores de comonômero mais elevados (10 e 15 % em mol), o tamanho da ramificação não exerce nenhum efeito no comportamento mecânico. Este comportamento provavelmente se deve ao fato destes copolímeros apresentarem cristalinidades muito baixas (a ponto de sua influência nas propriedades serem desprezíveis) e pesos moleculares semelhantes.
- Em geral, à medida que aumenta o teor de comonômero (e diminui a cristalinidade) é observado um aumento na intensidade e na temperatura da transição β dos copolímeros etileno/ α -olefinas e etileno/ciclodienos estudados, enquanto é observado um decréscimo na intensidade e temperatura da transição α . Para os copolímeros etileno/ α -olefinas foi observado que à medida que aumenta o teor de comonômero ocorre um aumento no conteúdo interfacial e uma diminuição na temperatura de fusão e cristalinidade destes copolímeros. A determinação das temperaturas de

transição vítrea de uma série de copolímeros etileno/1-octeno através de DSC indicaram que os valores de T_g para estes copolímeros são bastante semelhantes aos valores de T_γ observados através do DMTA. Estes resultados indicam que a transição β destes copolímeros está relacionada aos movimentos dos segmentos de cadeia localizados na região interfacial e não diretamente à transição vítrea.

- O tipo de comonômero não exerce forte influência no comportamento termo-dinâmico-mecânico de copolímeros etileno/ α -olefinas.
- A observação da transição α em copolímeros etileno/ α -olefinas com elevado teor de comonômero, como no caso do copolímero etileno/1-hexeno com 11% em mol de 1-hexeno, se deve à distribuição não homogênea do comonômero na cadeia polimérica.
- Nos copolímeros etileno/norborneno, foi observado um aumento na intensidade e na temperatura da transição β , com o aumento da concentração de norborneno nos copolímeros. As temperaturas de transição vítrea determinadas por DSC para alguns copolímeros etileno/norborneno são bastante próximas dos valores de T_β observadas por DMTA para estes copolímeros. O aumento da temperatura de transição β com o aumento da concentração de norborneno nos copolímeros, diferentemente do que foi observado para os outros copolímeros de etileno (onde a T_β diminui com o aumento do teor de comonômero) pode ser explicado considerando-se que estes copolímeros apresentam ramificações com grupos volumosos rígidos que, em concentrações mais elevadas, provavelmente alteram a conformação da cadeia na região amorfa, tornando-a mais rígida.

Propriedades Térmicas, Estruturais e Morfológicas dos Copolímeros de Etileno

- Análise por WAXS de copolímeros de etileno (com distribuição aleatória do comonômero na cadeia) mostraram que a posição angular dos picos das reflexões cristalinas [110] e [200] se deslocam para valores angulares mais baixos à medida que aumenta o teor de comonômero nos copolímeros. Também é observado um decréscimo na intensidade dos mesmos, o que indica um decréscimo na cristalinidade dos copolímeros com o aumento da concentração de comonômero.

- A posição angular do halo amorfo diminui à medida que aumenta a concentração de comonômero na cadeia. A posição angular e a forma do halo amorfo variam com a concentração de comonômero no copolímero, bem como variam com a temperatura do experimento, devido à variação das distâncias intermoleculares médias entre os carbonos da cadeia principal.
- Em geral, copolímeros etileno/cicloolefinas e etileno/ciclodienos com elevada concentração de comonômero apresentaram temperaturas de fusão e cristalinidade mais elevadas do que os valores esperados para copolímeros com distribuição aleatória de comonômero (segundo o comportamento apresentado por copolímeros de etileno com distribuição aleatória de comonômero na cadeia polimérica), indicando que os mesmos não apresentam distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica. Em alguns casos, esta afirmação foi comprovada através de análises de ^{13}C -NMR onde foram observadas a presença de seqüências alternadas de comonômero ou a presença de duas unidades consecutivas de comonômero na cadeia polimérica. Esta distribuição não aleatória do comonômero na cadeia polimérica faz com que o polímero apresente seqüências (cristalizáveis) de etileno mais longas, justificando as temperaturas de fusão e cristalinidade observadas.
- As propriedades termodinâmicas e estruturais dos copolímeros de etileno (com diversos tipos e teores de comonômero) com distribuição aleatória de comonômero na cadeia polimérica podem ser explicadas com base na teoria do equilíbrio de fases postulada por Flory. As temperaturas de fusão observadas para estes copolímeros são independentes da natureza química do comonômero. O decréscimo da temperatura de fusão é função do teor de unidades não cristalizáveis (comonômero) nos copolímeros. A entropia de fusão molar não é afetada significativamente pelo tipo de comonômero.
- Foi observado o desenvolvimento de uma endoterma à baixa temperatura nas amostras de copolímeros de etileno que foram recozidas à temperatura ambiente. Esta endoterma está associada à formação de estruturas cristalinas menos ordenadas na região interlamelar. Foi observado um aumento na magnitude e na temperatura destas endotermas com o aumento do tempo de recozimento. Nenhuma variação foi observada na endoterma principal (de temperatura elevada, T_{m2}).
- Análise da evolução da temperatura de fusão (T_{m1}) e da magnitude da endoterma (cristalinidade) de baixa temperatura com o tempo de recozimento mostrou que todos os copolímeros de etileno, com exceção do copolímero

etileno/1-buteno, apresentaram comportamentos semelhantes. A maior taxa de aumento da temperatura de fusão (T_{m1}) com o tempo de recozimento apresentada pelo copolímero etileno/1-buteno se deve provavelmente à maior difusão molecular das cadeias na região interlamelar deste copolímero em relação aos demais copolímeros de etileno.

- Com relação à evolução da cristalinidade da endoterma de baixa temperatura com o tempo de recozimento, para tempos de recozimento maiores que 150 minutos, foi observado que a velocidade de aumento da cristalinidade aumenta com o aumento do teor de comonômero. Não foi observada influência significativa do tipo de comonômero.
- O método de cristalização influencia as propriedades termo-dinâmico-mecânicas. Comparando-se amostras rapidamente resfriadas com as mesmas amostras submetidas ao recozimento, é possível observar o aparecimento de transições originárias do movimento de segmentos de cadeia localizados nas regiões cristalina e/ou interfacial nas amostras que foram previamente recozidas.
- Amostras rapidamente resfriadas ou recozidas por curto espaço de tempo (inferior a 6 meses) apresentaram modelos (por SALS) indicativos de estruturas cristalinas não ordenadas. Amostras cristalizadas isotermicamente em temperaturas elevadas apresentaram modelo indicativo da presença de esferulitas. Quanto maior a temperatura de cristalização isotérmica, mais ordenada a estrutura cristalina. Analisando a estrutura supermolecular (por SALS) de três copolímeros de etileno com teores semelhantes de comonômero (aproximadamente 3,5 % em mol), porém com diferentes tipos de comonômero (4-metil-1-penteno, 1-buteno e dicitoclopentadieno), cristalizados isotermicamente à 62°C, foi possível observar uma diminuição no ordenamento da estrutura esferulítica do copolímero com ramificação mais volumosa (DCP) em relação àquele com ramificação mais curta (1-buteno). A diferença pode ser consequência do tipo de comonômero, mas também deve ser levado em conta que o copolímero com o comonômero mais volumoso (DCP) também apresenta distribuição menos homogênea de comonômero na cadeia polimérica. Assim, a diferença na morfologia observada pode também ser decorrência da distribuição de comonômero na cadeia polimérica.

De uma maneira geral, é possível concluir que:

- A concentração de comonômero e a distribuição do mesmo na cadeia polimérica (ou em outras palavras, a distribuição de tamanho das seqüências de etileno na cadeia polimérica) exercem influência bastante significativa nas propriedades térmicas, estruturais e mecânicas dos copolímeros de etileno estudados.
- Para copolímeros de etileno que apresentam distribuição aleatória de comonômero na cadeia, o tipo de comonômero praticamente não exerce influência significativa na maioria das propriedades estudadas. As únicas diferenças foram observadas com relação à transição β , que parece ser influenciada pelo tipo de comonômero, e pelo comportamento diferenciado apresentado pelos copolímeros etileno/1-buteno quando submetidos ao recozimento.

7. REFERÊNCIAS

1. Vogl, O., *J. M. S. - Pure Appl. Chem.*, **A35(7&8)**, 1017 (1998).
2. Pöcksteiner, E., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **75**, 137 (1993).
3. Morse, P. M., *Chem. Eng. News*, May 24, 11 (1999).
4. Krentsel, B. A., Krissin, Y. V., Kleiner, V. I., Stotskaya, L. L., “*Polymer and Copolymers of Higher α -Olefins - Chemistry, Technology, Applications*”, Hanser/Gardner Publications, N. Y., 1997
5. Mathot, V. B. F., Scherrenberg, R. L., Pijpers, T. F. J., *Polymer*, **39 (19)**, 4541 (1998).

6. Brintzinger, H. H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
7. Kaminsky, W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1413 (1998).
8. *Brasil Plastics on the internet*, [http:// www. plasticos. com.br](http://www.plasticos.com.br)
9. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, vol. 6, 383-521, John Wiley & Sons, USA, 1986.
10. Koivumäki, J., *Polym. Bull.*, **36**, 7 (1996).
11. Quijada, R., Dupont, J., Miranda, M. S. L., Scipioni, R. B., Galland, G. B., *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3991 (1995).
12. Quijada, R., Rojas, R., Mauler, R. S., Galland, G. B., Scipioni, R. B., *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 2567 (1997).
13. Galland, G. B., “*Correlação da Microestrutura com as Propriedades dos Copolímeros de Etileno com α -Olefinas*”, Tese de Doutorado, PGCIMAT, UFRGS, Porto Alegre, 1996.
14. D’Agnillo, L., Soares, J. B. P., Penlidis, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 955 (1998).
15. Ward, I. M., Hadley, D. W., “*An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*”, John Wiley & Sons, England, 1993.
16. Adisson, E., Ribeiro, M., Deffieux, A., Fontanille, M., *Polymer*, **33(20)**, 4337 (1992).
17. Chowdhury, J., Moore, S., *Chem. Eng. News*, **34**, april (1993).
18. Batistini, A., *Macromol. Symp.*, **100**, 137 (1995).
19. Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H. J., Woldt, R., *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980).
20. Huang, J., Rempel, G. L., *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995).
21. Chien, J. C. W., He, D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1585 (1991).
22. Seymour, R. B., Chien, T., “*Advance in Polyolefins*”, Plenum Press, 3 (1987).
23. Tait, P. J. T., “*Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*”, vol 4, cap. 1 e 2, Pergamon Press Inc., UK ,1989.
24. Boor Jr., John, “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*”, Academic Press Inc., N. Y., 1979.
25. Breslow, D. S., Newburg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
26. Kaminsky, W., Miri, M., Sinu, H., Woldt, R., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 417 (1983).

27. Kaminsky, W., Kulper, K., Brintzinger, H. H., Wild, F. R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985).
28. Gupta, V. K., Satish, S., Bhardwaj, I. S., *J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C34(3)**, 439 (1994).
29. Swogger, K. W., “*Expanding Polymer Structure Control and Design Capabilities*”, Dow Chemical Co, SPO’ 1994.
30. Notícias Dow, Ano XVI, **70**, Agosto/Setembro 1994.
31. Marques, M. F. V., Junior, P. A. C., Guimarães, M. J. C., Coutinho, F. M. B., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **26**, Jul/Set (1998).
32. Soga, K., Shiono, T., Kim, H.J., *Makromol. Chem.*, **194**, 3499 (1993).
33. Sacchi, M. C., Zucchi, D., Tritto, I. Locatelli, P., Dall’Occo, T., *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 581 (1995).
34. Chu, K.-J., Soares, J. B. P., Penlidis, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 552 (2000).
35. Johnson, L. K., Killian, C. M., Brookhardt, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
36. Johnson, L. K., Brookhardt, M., Mecking, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
37. Nunes, F. F., “*Dissertação de Mestrado*”, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 1998.
38. Souza, R. F., Mauler, R. S., Nunes, F. F., Simon, L. C., Vescia, D. V. S., Cavagnolli, A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 795 (1997).
39. Mauler, R. S., de Souza, R. F., Vescia, D. V., Simon, L. C., *Macromol. Rapid Comm.*, **21(8)**, 458 (2000).
40. (a) Gil, M. P., dos Santos, J. H. Z., Casagrande, O. L., *Macromol. Chem. Phys.*, **202(2)**, 319 (2001); (b) Furlan, L. G., Gil, M. P., Casagrande, O. L., *Macromol. Rapid Comm.*, **21(15)**, 1054 (2000).
41. Babushkin, D. E., Semikolenova, N. V., Zakharov, E. P. T., *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 558 (2000).
42. Sehanobish, K., Patel, R. M., Croft, B. A., Chum, S. P., Kao, C. I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 887 (1994).
43. Ewen, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
44. Kaminsky, W., Steiger, R., *Polyhedron*, **7**, 23 (1988).
45. Kaminsky, W., Bark, A., Steiger, R., *J. Mol. Catal.*, **74**, 109 (1992).
46. Reddy, S. S., Sivaram, S., *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995).
47. Giannetti, E., Nicoletti, G., Mazzochi, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2117 (1985).

48. Corradini, P., Guerra, G., *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 239 (1991).
49. Kaminsky, W., Engehausen, R., Kopf, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34(20)**, 2773 (1995).
50. Kaminsky, W., Noll, A., *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
51. Kaminsky, W., Bark, A., Däke, I., "Catalytic Olefin Polymerization", capítulo 31, 425, Kodansha Elsevier (Eds.: Keii, T., Soga, K.), Tóquio, 1986.
52. Zhao, C., Ribeiro, M. R., de Pinho, M. N., Subrahmanyam, V. S., Gill, C. L., Lima, A. P., *Polymer*, **42**, 2455 (2001).
53. Kelly, W. M., Wang, S., Collins, S., *Macromolecules*, **30**, 3151 (1997).
54. Collins, S., Kelly, W. M., *Macromolecules*, **25**, 233 (1992).
55. Herfert, N., Montag, P., Fink, G., *Makromol. Chem.*, **194**, 3167 (1993).
56. Bergström, C. H., Väänänen, Seppälä, J. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **63(8)**, 1071 (1997).
57. Rische, T., Waddon, A. J., Dickinson, L. L., MacKnight, W. J., *Macromolecules*, **31**, 1871 (1998).
58. Ruchatz, D., Fink, G., *Macromolecules*, **31(15)**, 4669 (1998).
59. (a) Ruchatz, D., Fink, G., *Macromolecules*, **31(15)**, 4674 (1998), (b) Wendt, R. A., Mynott, R., Hauschild, K., Ruchatz, D., Fink, G., *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1340 (1999).
60. Ruchatz, D., Fink, G., *Macromolecules*, **31(15)**, 4681 (1998).
61. Ruchatz, D., Fink, G., *Macromolecules*, **31(15)**, 4684 (1998).
62. Arndt-Rosenau, M., Beulich, I., *Macromolecules*, **32(22)**, 7335 (1999).
63. Schulze, U., Arndt, M., Freidanck, F., Beulich, I., Pompe, G., Meyer, E., Jehnichen, D., Pionteck, J., Kaminsky, W., *J. M. S. – Pure Appl. Chem.*, **A35(7&8)**, 1037 (1998).
64. Forsyth, J., Pereña, J. M., Benavente, R., Pérez, E., Tritto, I., Boggioni, L., Brintzinger, H.-H., *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 614 (2001).
65. Chu, P. P., Huang, W. J., Chang, F. C., Fan, S. Y., *Polymer*, **41**, 401 (2000).
66. Chu, P. P. -J., Huang, W. -J., Chang, F. -C., *Polymer*, **42**, 2185 (2001).
67. Hackmann, M., Repo, T., Jany, G., Rieger, B., *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1511 (1998).
68. (a) Moad, G., *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999); (b) Ruggeri, G., Aglietto, M., Petraghani, A., Ciardelli, F., *European Polymer Journal*, **19**, 863 (1983).
69. Marathe, S., Sivaram, S., *Macromolecules*, **27**, 1083 (1994).
70. Suzuki, J., Kino, Y., Uozumi, T., Sano, T., Teranishi, T., Jin, J., Soga, K., Shiono, T., *J. Applied Polymer Sci.*, **72**, 103 (1999).

71. Chung, T. C., Lu, H. L., Li, C. L., *Macromolecules*, **27**, 7533 (1994).
72. Kaminsky, W., Arrowsmith, D., Winkelbach, H. R., *Polym. Bull.*, **36**, 577 (1996).
73. Pietikäinen, P., Starck, P., Seppälä, J. V., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 2379 (1999).
74. Naga, N., Shiono, T., Ikeda, T., *Macromolecules*, **32**, 1348 (1999).
75. Velden, G. V. D., *Macromolecules*, **16**, 85 (1983).
76. Kaminsky, W., Miri, M., *J. Polym. Sci.. Polym. Chemistry Ed.*, **23**, 2151 (1985).
77. Exxon Chemical. Patent WO 88/04 674 (1987).
78. Exxon Chemical. Patent WO 88/04 673 (1988).
79. Galimberti, M., Albizzati, E., Abis, L., Bacchilega, G., *Makromol. Chem. Phys.*, **192**, 2591 (1991).
80. Malmberg, A., Löfgren, B., *J. Applied Polym. Sci.*, **86**, 35 (1997).
81. Bergström, C. H., Seppälä, J. V., *J. Applied Polym. Sci.*, **63**, 1063 (1997).
82. Maier, R.-D., *Plástico Industrial*, **17**, 28 (2000).
83. Kolbert, A.C., Didier, J. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 523 (1999).
84. (a) Marques, M. M., Yu, Z., Rausch, M. D., Chien, J. C. W., *J. Polym. Sci.: Pol. Chem.*, **33**, 2787 (1995); (b) Longo, P., Grassi, A., Grisi, F., Milione, S., *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 224 (1998).
85. Mandelkern, L., The Crystalline State, em “*Physical Properties of Polymers*”, 145-200, American Chemical Society Professional Reference Book, 2ª edição, 1993.
86. Mandelkern, L., Crystallization and Melting of Polymers, em “*Comprehensive Polymer Science*”, Vol. 2: Polymer Properties, Cap. 11, Booth, C. e Price, C. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, 1989.
87. Flory, J. P., *J. Chem. Phys.*, **17(3)**, 223 (1949).
88. Flory, J. P., *J. Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).
89. Richardson, M. J., Flory, P. J., Jackson, J. B., *Polymer*, **4**, 221 (1963).
90. Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I., em “*Treatise on Solid State Chemistry*”, Vol. 3, Cap. 7, 497-614, Hannay, N. B., Ed., Plenum Press, New York, 1976.
91. Fatou, J. G., em “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Volume suplementar, págs. 231-296, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Ed., John Wiley & Sons, USA, 1989.
92. (a) Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939); (b) Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940); Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
93. Mandelkern, L., “*Crystallization of Polymers*”, McGraw-Hill, New York, 1964.

94. (a) Keith, H. D., Padden Jr., F. J., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270 (1964); (b) *ibidi*, **35**, 1286 (1964).
95. (a) Lauritzen Jr., J. I., Hoffman, J. D., *J. Appl. Phys.*, **44(10)**, 4340 (1973); (b) Hoffman, J. D., *Polymer*, **24**, 3 (1983); (c) Hoffman, J. D., *Polymer*, **23**, 656 (1982); (d) Guttman, C. M., Hoffman, J. D., DiMarzio, E. A., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **68**, 297 (1979); (e) Hoffman, J. D., Miller, R. L., *Polymer*, **38**, 3151 (1997).
96. Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962).
97. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Thermochim. Acta*, **238**, 113 (1994).
98. Alamo, R., Domszy, R., Mandelkern, L., *J. Phys. Chem.*, **88**, 6587 (1984).
99. Hosoda, S., *Polym. J.*, **20**, 383 (1988).
100. Bassett, D. C., “*Principles of Polymer Morphology*”, Cahn, R. W., Thompson, M. W., Ward, I. M., (Ed.), Cambridge University Press, Oxford, Great Britain, 1981.
101. Maxfield, J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **10(5)**, 1141 (1977).
102. Mandelkern, L., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A15(6), 1211 (1981).
103. Sperling, L. H., “*Introduction to Physical Polymer Science*”, John Wiley & Sons, USA, 1986.
104. Flory, P. J., Yoon, D. Y., *Macromolecules*, **17**, 862 (1984).
105. Mandelkern, L., *J. Phys. Chem.*, **75**, 3909 (1971).
106. Voigt-Martin, I. G., Fischer, E. W., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2347 (1980).
107. Voigt-Martin, I. G., Alamo, R., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1283 (1986).
108. Peeters, M., Goderis, B., Reynaers, H., Mathot, V., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 83 (1999).
109. Mandelkern, L., em “*Polymer Characterization – Physical Property, Spectroscopic, and Chromatographic Methods*”, cap. 22, 377-395, Craver, C. D., Provder, T., (Ed.), *Advance in Chemistry Series 227*, ACS, Washington DC, 1990.
110. Strobl, G. R., Hagedorn, W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1181 (1978).
111. Mutter, R., Stille, W., Strobl, G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 99 (1993).
112. Glotin, M., Mandelkern, L., *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 182 (1982).
113. Glotin, M., Domszy, R., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 285 (1983).
114. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **22**, 1273 (1989).
115. Alamo, R. G., Biers, B. D., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **26**, 5740 (1993).
116. Alamo, R. G., Chan, E. K. M., Mandelkern, L., Voigt-Martin, I., *Macromolecules*, **25(24)**, 6381(1992).

117. Janimak, J. J., Markey, L., Stevens, G. C., *Polymer*, **42**, 4675 (2001).
118. Fu, Q., Heck, B., Strobl, G., Thomann, Y., *Macromolecules*, **34**, 2502 (2001).
119. Stein, R. S., Rhodes, M. B., *J. Appl. Phys.*, **31(11)**, 1873 (1960).
120. Stein, R. S., *J. Chem. Ed.*, **50(11)**, 748 (1973).
121. Bodor, G., "Structural Investigation of Polymers", cap.5, p. 184, Kemp, T. J., Kennedy, J. F., (Ed.). Ellis Horwood Series, England, 1991.
122. Mandelkern, L., Glotin, M., Benson, R. A., *Macromolecules*, **14**, 22 (1981).
123. Mandelkern, L., Maxfield, J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1913 (1979).
124. Okada, T., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 239 (1967).
125. Shirayama, K., Kita, S. I., Watabe, H., *Makromol. Chem.*, **151**, 97 (1972).
126. Brown, M. E., "Introduction to Thermal Analysis – Techniques and applications", Chapman and Hall Ltd., London, 1988.
127. Quinn Jr., F. A., Mandelkern, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3178 (1958).
128. Alexander, L. E., "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, New York, 1969.
129. Baltá-Calleja, F. J., Vonk, C. G., "X-Ray Scattering of Synthetic Polymers", Polymer Science Library 8, Elsevier, Amsterdam, 1989.
130. Murthy, N. S., Minor, H., *Polymer*, **31**, 996 (1990).
131. McFaddin, D. C., Russell, K. E., Wu, G., Heyding, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 175 (1993).
132. Shen, C. Peacock, A. J., Alamo, R. G., Vickers, T. J., Mandelkern, L., Mann, C. K., *Appl. Spectrosc.*, **46(8)**, 1226 (1992).
133. Failla, M. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Polym. Testing*, **11**, 151 (1992).
134. Naylor, C. C., Meier, R. J., Kip, B. J., Williams, K. P. J., Mason, S. M., Conroy, N., Gerrard, D. L., *Macromolecules*, **28**, 2969 (1995).
135. Mandelkern, L., Peacock, A. J., *Polym. Bull.*, **16**, 529 (1986).
136. Mandelkern, L., Alamo, R. G., *Macromolecules*, **28**, 2988 (1995).
137. Chiang, R., Flory, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857 (1961).
138. Clas, S.D., Heyding, R. D., McFaddin, D. C., Russell, K. E., Scammell-Bullock, M. V., Kelusky, E. C., St-Cyr, D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1271 (1988).
139. Zhang, M., Lynch, Wanke, S. E., *Polymer*, **42**, 3067 (2001).
140. (a) Peeters, M., Goderis, B., Vonk, C., Reynaers, H., Mathot, V., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2713 (1997); (b) Goderis, B., Peeters, M., Mathot, V. B. F., Koch, M. H. J., Bras, W., Ryan, A. J., Reynaers, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1975 (2000).

141. Bensason, S., Minick, J., Moet, A., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 1301 (1996).
142. Minick, J., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E., Chum, S. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1371 (1995).
143. Haigh, J. A., Nguyen, C., Alamo, R. G., Mandelkern, L., *J. Therm. Anal. Cal.*, **59**, 435 (2000)
144. Mathot, V. B., Scherrenberg, R. L., Pijpers, T. F. J., *Polymer*, **39(19)**, 4541(1998).
145. Liu, J., Xie, F., Du, B., Zhang, F., Fu, Q., He, T., *Polymer*, **41**, 8573 (2000).
146. Kim, M.-H., Phillips, P. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1893 (1998).
147. Defoor, F., Groeninckx, G., Schouterden, P., Van der Heijden, B., *Polymer*, **33(24)**, 5186 (1992).
148. Vanden Eyden, S., Mathot, V. B. F., Koch, M. H. J., Koch, M. H. J., Reynaers, H., *Polymer*, **41**, 4889 (2000).
149. Keating, M. Y., Lee, I.-H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B38(4)**, 378 (1999).
150. Jokela, K., Väänänen, Torkkeli, M., Starck, P., Scrimaa, R., Löfgren, B., Seppälä, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39(16)**, 1860 (2001).
151. Ferry, J. D., “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, John Wiley & Sons, 3^a edição, USA, 1980.
152. Termonia, Y., Meakin, P., Smith, P., *Macromolecules*, **19**, 154 (1986).
153. Peacock, A. J., Mandelken, L., Alamo, R. G., Fatou, J. G., *J. Mat. Sci.*, **33**, 2255 (1998).
154. Haward, R. N., *Macromolecules*, **26**, 5860 (1993).
155. Sperati, C. A., Franta, W. A., Starkweather Jr., H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6127 (1953).
156. Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **27**, 5297 (1994).
157. Bensason, S., Stepanov, E. V., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E., *Macromolecules*, **30**, 2436 (1997).
158. Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Failla, M. D., Lucas, J. C., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **28**, 1407 (1995).
159. Peacock, A. J., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1917 (1990).
160. Popli, R., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 441 (1987).
161. Flory, P. J., Yoon, D. Y., *Nature*, **272**, 226 (1978).
162. Wu, W., Wignall, G. D., Mandelkern, L., *Polymer*, **33**, 4137 (1992).

163. Liu, T., Harrison, I. R., *Polymer*, **28**, 1861 (1987).
164. Graham, J. T., Alamo, R. G., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 213 (1997).
165. Brooks, N. W., Ghazali, M., Duckett, R. A., Unwin, A. P., Ward, I. M., *Polymer*, **40**, 821 (1999).
166. Brooks, N. W., Duckett, R. A., Ward, I. M., *Polymer*, **33(9)**, 1872 (1992).
167. Sabbagh, A. B., Lesser, A. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 2651 (1999).
168. Van Krevelen, D. W., "*Properties of Polymers*", Elsevier Science Publication B. V., Netherlands, 1990.
169. Seguela, R., Rietsch, F., *Polymer*, **27**, 532 (1986).
170. McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., "*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*", Dover Publications, New York, 1991.
171. Menard, D., "Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction", CRC Press LCC, USA, 1999.
172. Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L., Benson, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 407 (1994).
173. Meier, D., "*Molecular Basis of Transitions and Relaxations*", Gordon and Breach Science Publishers, N. Y., 1978.
174. Rault, J., J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., **C37(2)**, 335 (1997).
175. Alberola, N., Cavaille, J. Y., Perez, J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 569 (1990).
176. Pereña, J. M., Fatou, J. G., Guzmán, J., *Makromol. Chem.*, **181**, 1349 (1980).
177. Boyd, R. H., *Macromolecules*, **17**, 903 (1984).
178. Boyd, R. H. *Polymer*, **26**, 1123 (1985).
179. Boyd, R. H. *Polymer*, **26**, 323 (1985).
180. Khanna, Y. P., Turi, E. A., Taylor, T. J., Vickroy, V. V., Abbott, R. F., *Macromolecules*, **18**, 1302 (1985).
181. Reneker, D. H., Mazur, J., *Polymer*, **23**, 401 (1982).
182. Pereña, J. M., Benavente, R., Fatou, J. M. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 687 (1982).
183. Hu, W.-G., Schmidt-Rohr, K., *Acta Polym.*, **50**, 271 (1999).
184. Benavente, R. Pereña, J. M., Bello, A., Pérez, E., Aguilar, C., Martinez, M. C., *J. Mater. Sci.*, **25**, 4162 (1990).
185. Matthews, R. G., Ward, I. M., Capaccio, G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 51 (1999).

186. Matthews, R. G., Unwin, A. P., Ward, I. M., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B38 (1&2)**, 123 (1999).
187. Boiko, Y. M., Sherman, M. Ya., *Polym. Sci., Ser. A*, **40(2)**, 143 (1998).
188. Compañ, V., Ribes, A., Díaz-Calleja, R., Riande, E., *Polymer*, **36(2)**, 323 (1995).
189. Ribes-Greus, A., Diaz-Calleja, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2819 (1987).
190. Popli, R., Mandelkern, L., *Polym. Bull.*, **9**, 260 (1983).
191. Kline, D. E., Sauer, J. A., Woodward, A. E., *J. Polym. Sci.*, **22**, 455 (1956).
192. Dechter, J. J., Axelson, D. E., Dekmezian, A., Glotin, M., Mandelkern, L. J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 641 (1982).
193. Clas, S.-D., McFaddin, D. C., Russell, K. E., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1057 (1987).
194. Cerrada, M. L., Benavente, R., Pérez, E., Moniz-Santos, J., Ribeiro, M. R., *Polymer*, **42**, 7191 (2001).
195. Choy, C. L., Leung, W. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5883 (1986).
196. Mandelkern, L., Glotin, M., Popli, R., *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, **19**, 435 (1981).
197. Cerrada, M. L., Benavente, R., Peña, B., Pérez, E., *Polymer*, **41**, 5957 (2000).
198. Gaur, U., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **13**, 445 (1980).
199. Mäder, D., Heinemann, J., Walter, P., Mülhaupt, R., *Macromolecules*, **33**, 1254 (2000).
200. Fakirov, S., Krasteva, B., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B39(2)**, 297 (2000).
201. Beatty, C. L., Karasz, F. E., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C17(1)**, 37 (1979).
202. Stehling, F. C., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **3**, 242 (1970).
203. Lam, R., Geil, P. H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B20(1)**, 37 (1981).
204. Boyer, R. F., *Macromolecules*, **6**, 288 (1973).
205. Gonzalez Orozco, J. A., Rego, J. M., Katime, I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2219 (1990).
206. Nitta, K.-H., Tanaka, A., *Polymer*, **42**, 1219 (2001).
207. Razavi-Nouri, M., Hay, J. N., *Polymer*, **42**, 8621 (2001).
208. Miyata, H., Yamaguchi, M., Akashi, M., *Polymer*, **42**, 5763 (2001).
209. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *"Purification of Laboratory Chemicals"*, 3^a Ed., Pergamon Press, New York, 1988.
210. Kuntz, I., em *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 4, págs. 537-542, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Ed., John Wiley & Sons, USA, 1986.

211. Valores de “K” e “a” fornecidos pela empresa Ipiranga Petroquímica (Pólo Petroquímico de Triunfo, RS)
212. Quijada, R., Scipioni, R., Mauler, R. S., Galland, G. B., Miranda, M., *Polym. Bull.*, **35**, 299 (1995).
213. Chien, J. C. W., Nozaki, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 227 (1993).
214. Ramey, K. C., Lini, D. C., *J. Magnetic. Resonance*, **3**, 94 (1970).
215. Randall, J.C., *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29(2&3)**, 201 (1989).
216. Quijada, R., Galland, G. B., Mauler, R. S., *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3091(1996)
217. Baumhardt Neto, R., Galland, G. B., Mauler, R. S., Quijada, R., *Polymer Bull.*, **40**, 103(1998).
218. Galland, G. B., Mauler, R. S., Da Silva, L. P., Liberman, S., Da Silva Filho, A. A., Quijada, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, submetido.
219. Wild, L., Ryle, T. R., *Adv. in Polym. Sci.*, **98**, 1 (1990).
220. Amostras de polietileno linear comercial (Marlex) e d-HPBD pertencentes ao grupo da Prof. Alamo.
221. Davis, G. T., Weeks, J. J., Martin, G. M., Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **45**, 4175 (1974).
222. Pérez, E., Benavente, R., Quijada, R., Narváez, A., Galland, G. B. , *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1440 (2000).
223. Quijada, R., Narváez, A., Rojas, R., Rabagliati, F. M., Galland, G. B., Mauler, R. S., Benavente, R., Pérez, E., Pereña, J. M., Bello, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1306 (1999).
224. Baker, A. M. E., Windle, A. H., *Polymer*, **42**, 667 (2001).
225. Monar, K., Habenschuss, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 3401 (1999).
226. Turner-Jones, A., *Makromol. Chem.*, **71**, 1 (1964).
227. Fetters, L. J., Lohse, D. J., Colby, R. H., em “*Physical Properties of Polymers Handbook*”, Mark, J. F., Ed., American Institute of Physics, Cap.24, p. 332, New York, 1996.
228. Haselwander, T. F. A., Heitz, W., Krügel, S. A., Wendorff, J.H., *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996).
229. Kim, M.-H., Londono, J. D., Habenschuss, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 2480 (2000).
230. Alamo, R.G. R. Krishnamoorti, D.J. Lohse, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling, G.D. Wignall, *Macromolecules*, **30**, 561 (1997).

231. Russell, K. E., McFaddin, D. C., Hunter, B. K., Heyding, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 2447 (1996).
232. Androsch, R., Blackwell, J., Chvalun, S. N., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **32**, 3740 (1999).
233. Crist, B., Williams, D. N., *J. Macromol. Sci. Phys.*, (2000).
234. Crist, B., Claudio, E. S., *Macromolecules*, **32**, 8945 (1999).
235. Alizadeh, A., Richardson, L., Xu, J., McCartney, S., Marand, H., Cheung, Y. W., Chum, S., *Macromolecules*, **32**, 6221 (1999).
236. (a) Androsch, R., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **32**, 7238 (1999), (b) Androsch, R., *Polymer*, **40**, 2805 (1999).
237. Marand, H., Alizadeh, A., Farmer, R., Desai, R., Velikov, V., *Macromolecules*, **33**, 3392 (2000)
238. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **24**, 6480 (1991).
239. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 72^a edição, 1991-1992.

ANEXO 1

Cálculo da Solubilidade do Etileno em Tolueno

A concentração de etileno na solução foi calculada a partir da lei de Henry¹³

$$C = K_H^{\circ} \exp (E/RT) P$$

Onde: K_H° constante de Henry ($9,18 \times 10^{-3}$ mol/l.atm) para etileno solubilizado em benzeno

E = energia de solubilização = 1300 cal/mol de etileno em benzeno

R = constante dos gases

T = temperatura em Kelvin

P = pressão de etileno

C = concentração de etileno na solução

Foram utilizados os valores de K_H° e E do benzeno, visto que não são encontrados na literatura os valores destas constantes para o tolueno.^{clv}

Para a pressão de etileno de 1,6 bar, a concentração de etileno nas temperaturas de polimerização utilizadas são:

Temperatura de Polimerização

30°C	0,127 mol/L
40°C	0,119 mol/L
60°C	0,105 mol/L

ANEXO 2

Análises de TREF¹

As Figuras 8.1 e 8.2 apresentam as curvas de TREF obtidas para dois copolímeros etileno/1-deceno com 1,0 % e 5,4 % em mol de comonômero, respectivamente. É possível observar que ambos copolímeros apresentam curvas de distribuição estreitas, indicando uma distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica. Comparando as curvas de TREF obtidas para o terpolímero etileno/CP/DCP (Figura 8.3) e para o copolímero etileno/DCP (Figura 8.4) com teores de comonômero de 1,5 e 1,2 % em mol de ciclodieno com a curva de TREF do copolímero etileno/1-deceno com teor semelhante de comonômero (Figura 8.1) é possível observar que as curvas obtidas para o terpolímero e o copolímero de etileno com ciclodienos são bem mais largas do que a curva apresentada pelo copolímero de etileno/1-deceno, indicando que estes polímeros de etileno com ciclodienos apresentam distribuição menos homogênea do comonômero na cadeia polimérica. O mesmo é observado quando se compara a curva obtida para o copolímero etileno/DCP (3,5 % em mol de DCP) com a curva do copolímero etileno/1-deceno (5,4 % em mol de 1-deceno): o copolímero etileno/DCP apresenta curva de distribuição bem larga, indicando distribuição heterogênea do mesmo na cadeia polimérica, diferentemente do copolímero etileno/1-deceno.

¹ Análises de TREF realizadas em um laboratório independente dos EUA sob solicitação da Prof. Rufina Alamo.

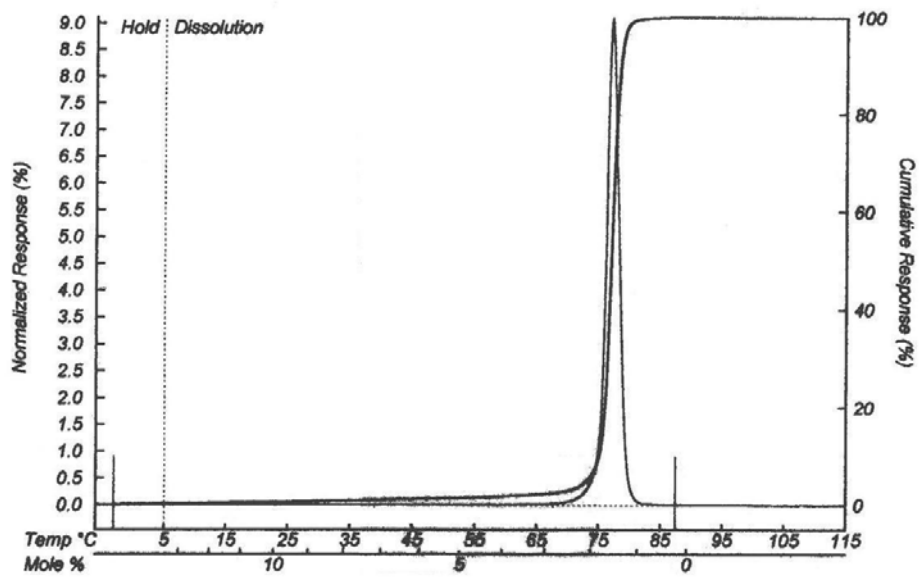


Figura 8.1 – TREF do copolímero etileno/1-deceno com 1,0 % em mol de 1-deceno.

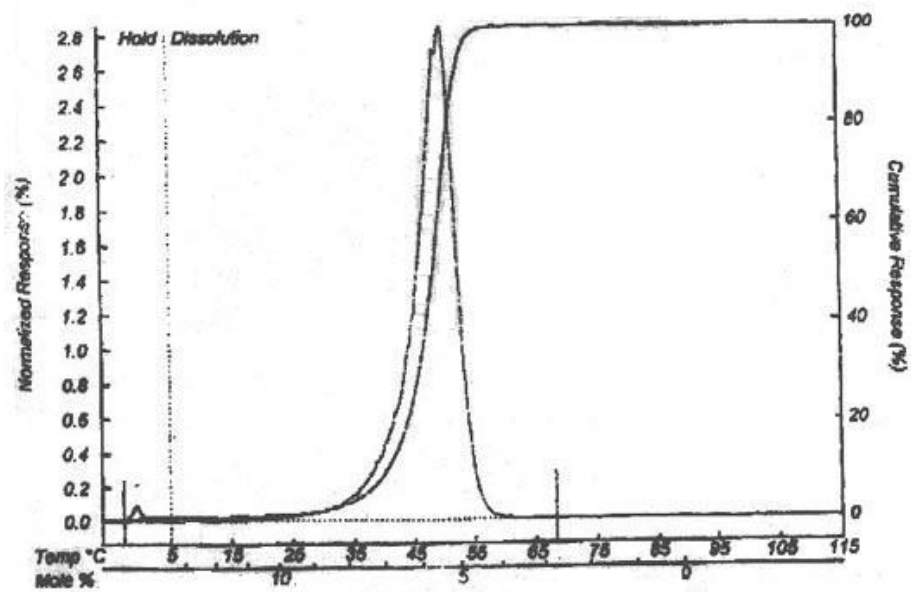


Figura 8.2 – TREF do copolímero etileno/1-deceno com 5,4 % em mol de 1-deceno.

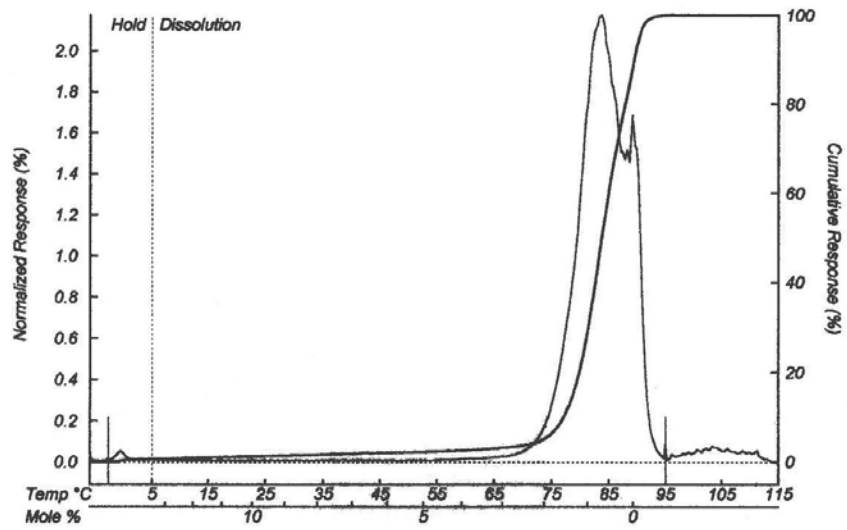


Figura 8.3 – TREF do terpolímero etileno/CP/DCP com 1,5 % em mol de ciclodieno.

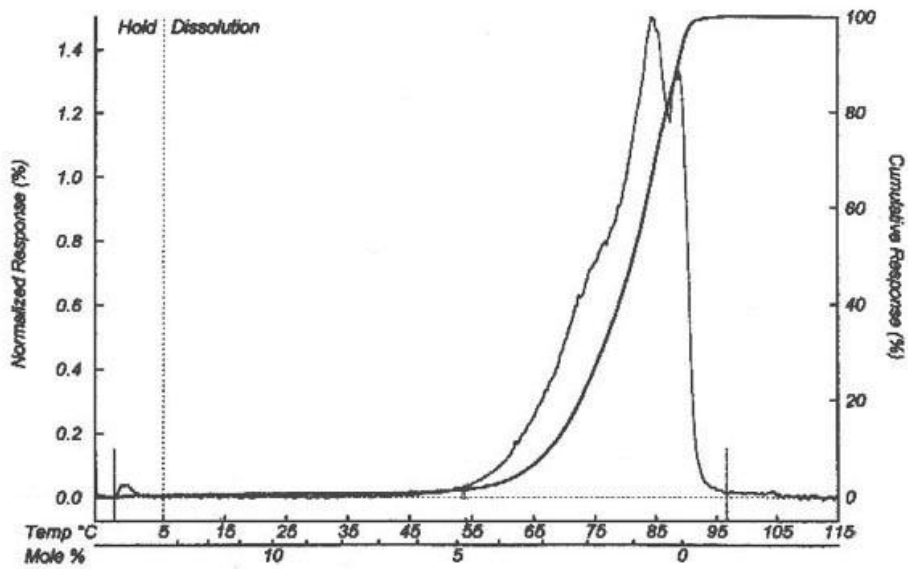


Figura 8.4 – TREF do copolímero etileno/DCP com 1,2 % em mol de DCP.

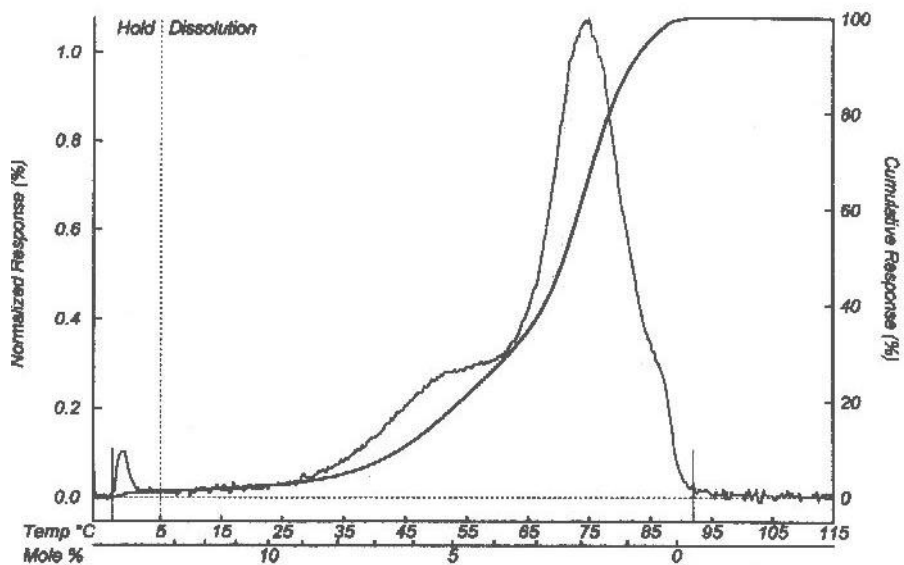


Figura 8.5 – TREF do copolímero etileno/DCP com 3,5 % em mol de DCP.

ANEXO 3

Normalização do grau de cristalinidade

Para normalizar o grau de cristalinidade de cada copolímero, a cristalinidade calculada a partir do calor de fusão $(1-\lambda)_{\Delta H}$, foi dividida pela fração mássica de etileno no mesmo:

$$X_C \text{ normalizada} = (1-\lambda)_{\Delta H} / X_{me}$$

Onde: X_{me} - fração mássica de etileno no copolímer.

Para calcular a fração mássica de etileno:

$$X_{me} = 1 - \{ (M \times X_{fc}) / [28 (1-X_{fc}) + (M \times X_{fc})] \}$$

Onde: M = massa molar do comonômero

X_{fc} = fração molar do comonômero

ANEXO 4

Cálculo da energia livre interfacial utilizando a equação de Gibbs-Thomson^{vi}

$$T_m = T_m^0 - 2 \sigma_e T_m^0 / l \Delta H_u$$

Onde:

T_m : temperatura de fusão observada

T_m^0 : temperatura de fusão no equilíbrio

σ_e : energia livre interfacial

l : espessura do cristal

ΔH_u : entalpia de fusão por unidade de volume do cristal

Os valores utilizados para cada variável da equação de Gibbs-Thomson (acima) foram:

T_m : valor de T_{m1} observado para cada tempo de recozimento (indicado nas tabelas abaixo)

$\Delta H_u = 2,80 \times 10^9$ ergs/cm³ (valor obtido a partir da entalpia de fusão do polietileno 100 % cristalino: 290 J/g e considerando valores tabelados referentes às dimensões do cristal de polietileno)^{xi}

A T_m^0 para cada copolímero foi obtida através da equação:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -R/\Delta H_u \cdot \ln X_A$$

onde:

X_A : fração molar de unidades cristalizáveis (etileno)

Os cálculos de σ_e foram realizados considerando-se duas diferentes espessuras de cristal 10Å e 25 Å.

Tabela 8.1 - Energia livre interfacial dos copolímeros etileno/ α -olefinas com teor de comonômero aproximadamente 3,5 % em mol para cada tempo de recozimento.

Copolímero	Tempo recozimento (min)	T _{m1} (°C)	σ_e (erg/cm ²)	
			l=10A	l=25A
Comonômero (% mol)				
E/1-Buteno 3,56	5	25	37.30	93.23
	20	27.8	36.32	90.82
	60	30.2	35.50	88.75
	150	31	35.22	88.06
	4710	36.6	33.29	83.23
	11726	37.4	33.02	82.54
	24800	39	32.47	81.16
	64800	40.6	31.91	79.80
	100800	40.6	31.91	79.79
	129600	40.6	31.91	79.79
E/DCP 3,5	5	27.0	36.60	91.50
	10	27.8	36.37	90.82
	20	27.5	36.43	91.07
	60	28.8	35.98	89.95
	150	30.6	35.37	88.40
	1470	32.5	34.70	86.77
	21300	35.8	33.57	83.93
	34710	38.7	32.57	81.42
	64800	38.5	32.649	81.60
	100800	38.5	32.649	81.60

E/4MP 3,7	5	29.4	35.57	88.92
	10	29.4	35.57	88.92
	20	29.4	35.57	88.92
	60	32.9	34.36	85.90
	150	31	35.02	87.54
	540	31	35.02	87.54
	1920	37.4	32.80	82.02
	3420	37.1	32.91	82.28
	4335	35.8	33.36	83.40
	8835	37.4	32.80	82.01
100800	40.6	31.70	79.256	

Tabela 8.2 - Energia livre interfacial dos copolímeros etileno/1-deceno com diferentes teores de comonômero para cada tempo de recozimento.

Copolímero	Tempo recozimento (min)	T _{m1} (°C)	σ _e (erg/cm ²)	
			I=10A	I=25A
Comonômero (% mol)				
E/1-Deceno 5,4	5	24.6	35.73	89.344
	10	29.4	34.05	85.13
	20	27.8	34.61	86.53
	150	31	33.49	83.73
	4620	35.8	31.81	79.53
	7500	35.8	31.81	79.53
	100800	39	30.69	76.723
E/1-Deceno 10,8	10	27.0	29.79	74.48
	20	28.0	29.42	73.56
	60	29.4	28.91	72.28
	150	31.0	28.32	70.80
	3085	33.9	27.25	68.14
	9120	34.9	26.89	67.22
	100800	38.4	25.60	64.01
E/1-Deceno 15,2	10	29.8	24.49	61.22
	20	30.2	24.34	60.84
	60	31	24.03	60.08
	2890	34	22.89	57.22
	5760	33.4	23.12	57.79
	65055	37.8	21.43	53.60
	100800	38.2	21.29	53.21

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE).....	12
2.2 Evolução dos Sistemas Catalíticos para Síntese de Poliolefinas.....	13
2.3 Catalisadores Metalocênicos.....	17
2.3.1 Mecanismo.....	18
2.3.2 Homo e Copolímeros de Cicloolefinas.....	22
2.3.3 Co- e Terpolímeros de Ciclodienos.....	27
2.4 Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos dos Processos de Cristalização de Polímeros.....	30
2.4.1 Temperatura de Fusão de Copolímeros.....	32
2.5 Estrutura Molecular e Morfologia.....	34
2.5.1 Estrutura Cristalina.....	38
2.5.2 Estrutura Interlamelar (Região Amorfa).....	39
2.5.3 Estrutura Interfacial (Região Interfacial).....	39
2.5.4 Estruturas Supermoleculares.....	40
2.5.4.1 Espalhamento de Luz de Baixo Ângulo (SALS).....	41
2.6 Grau de Cristalinidade.....	43
2.6.1 Técnicas para Determinação do Grau de Cristalinidade.....	43
2.6.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	44
2.6.1.2 Difração de Raios-X (WAXS).....	44
2.6.1.3 Espectroscopia Raman.....	44
2.6.1.4 Densidade.....	47
2.7 Cristalização de Copolímeros de Etileno.....	48
2.8 Propriedades Mecânicas.....	49
2.8.1 Conceitos Básicos.....	49
2.8.2 Ensaio de Tensão/Deformação em Polietilenos.....	50
2.8.3 Análise Termo-Dinâmico-Mecânica.....	54
2.8.4 Propriedades Termo-Dinâmico-Mecânicas de Polietilenos.....	56
3. OBJETIVOS.....	63
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	63
4.1 Reagentes e Solventes Utilizados.....	63
4.2 Gases Utilizados.....	64
4.3 Purificação de Reagentes e Solventes.....	65
4.3.1 Vinilciclohexeno.....	65
4.3.2 Ciclopentadieno.....	65

4.3.3 Diciclopentadieno.....	65
4.4 Reações de Polimerização	65
4.5 Caracterização	66
4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹ H-NMR) e de Carbono(¹³ C-NMR).....	67
4.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	67
4.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	67
4.5.4 Difração de Raios-X.....	68
4.5.5 Espectroscopia Raman.....	69
4.5.6 Ensaio de Tensão/Deformação.....	69
4.5.7 Ensaio Termo-dinâmico-mecânicos.....	70
4.5.8 Densidade	70
4.5.9 Espalhamento de Luz de Baixo Ângulo (SALS).....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
5.1 Síntese dos Copolímeros de Etileno	71
5.1.1 Copolímeros de Etileno/Ciclodienos	71
5.1.1.1 Caracterização dos copolímeros por ¹ H-NMR e ¹³ C-NMR.....	74
5.1.1.1.1 Copolímeros EDCP e ECP	74
5.1.1.1.2 Copolímeros Etileno/ 4-Vinil-1-Ciclohexeno (EVCH)	83
5.1.1.2 Efeito da temperatura de polimerização, concentração e tipo de ciclodieno na incorporação de comonômero.	84
5.1.1.3 Efeito da temperatura de polimerização, concentração e tipo de ciclodieno no peso molecular, temperatura de fusão e cristalinidade.....	85
5.1.2 Copolímeros de Etileno/Cicloolefinas.....	92
5.1.2.1 Etileno/Norborneno	92
5.1.2.2 Copolímeros Etileno/Ciclopenteno, Etileno/Ciclohexeno, Etileno/Cicloocteno e Etileno/Vinilciclohexano	100
5.2 Propriedades dos Copolímeros de Etileno.....	102
5.2.1 Propriedades Mecânicas	102
5.2.1.1 Caracterização de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas	102
5.2.1.2 Ensaio Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas	107
5.2.2 Propriedades Dinâmico-Mecânicas	118
5.2.2.1 Influência do Teor de Comonômero.....	118
5.2.2.1.1 Copolímeros Etileno/ α -Olefinas.....	118
5.2.2.1.2 Copolímeros Etileno/Ciclodienos e Etileno/Cicloolefinas	131
5.2.2.2 Influência do Tipo de Comonômero.....	140
5.3 Estudos de Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS) de Copolímeros de Etileno em função do teor e tipo de comonômero.	146
5.3.1 Copolímeros de Etileno Rapidamente Resfriados	147
5.3.2 Copolímeros Cristalizados à Temperatura Ambiente e Cristalizados Isotermicamente em Temperatures Elevadas.....	160
5.4 Propriedades Térmicas e Morfológicas dos Copolímeros de Etileno.....	166
5.4.1 Temperatura de Fusão e Cristalinidade de Copolímeros de Etileno Cristalizados sob Resfriamento Rápido	167
5.4.2 Estudo das Propriedades Termodinâmicas e Estruturais de Copolímeros de Etileno com Distribuição Aleatória de Comonômero.....	170
5.4.2.2 Copolímeros de Etileno Recozidas (annealed) à Temperatura Ambiente	175
5.4.3 Morfologia.....	191
6. CONCLUSÕES.....	194
7. REFERÊNCIAS	200
8. ANEXOS.....	212

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática das estruturas dos polietilenos.	11
Figura 2.2 - Formação do centro ativo. ⁴⁵	19
Figura 2.3 - Mecanismo de polimerização proposto para o etileno por Kaminsky. ⁴⁴	20
Figura 2.4 - Mecanismo de polimerização proposto por Corradini. ⁴⁸	21
Figura 2.5 - Rotas de polimerização para obtenção de polinorborno. ⁵²	23
Figura 2.6 - Mecanismo de polimerização do ciclopenteno, segundo Collins et al. ⁵⁴	24
Figura 2.7 - Modelo da Micela Franjada em Polímeros Semicristalinos. ¹⁰⁰	35
Figura 2.8 - Representação esquemática das estruturas de cadeia possíveis dentro do cristalito lamelar: (a) cristal lamelar regularmente dobrado; (b) cristal lamelar com dobras irregulares das cadeias moleculares. Comprimento das alças são variáveis. ⁹⁶	36
Figura 2.9 - Representação esquemática do cristalito. ¹⁰⁵	38
Figura 2.10 - Representação esquemática do sistema de medida por SALS.	41
Figura 2.11 - Tipos de modelos observados por espalhamento de luz de baixo ângulo (SALS) em polietilenos. ⁸⁵	42
Figura 2.12 - Representação esquemática de uma curva força/elongação para polímeros semicristalinos.	51
Figura 2.13 - Representação esquemática de um experimento dinâmico mecânico. ¹⁷¹	55
Figura 4.1 - Aparelhagem utilizada nas reações de copolimerização	66
Figura 5.1 - Estruturas dos ciclodienos utilizados	72
Figura 5.2 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de ciclopentadieno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.	72
Figura 5.3 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de dicitlopentadieno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.	73
Figura 5.4 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de 4-vinil-1-ciclohexeno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.	73
Figura 5.5 - Representação esquemática dos copolímeros (a) ECP, (b) EDCP.	75
Figura 5.6 - Espectros de ¹ H-NMR dos Copolímeros (a) ECP e (b) EDCP.	76
Figura 5.7 - Espectros de ¹³ C-NMR dos Copolímeros (a) ECP e (b) EDCP.	77
Figura 5.8 - Espectro de HETCOR (Heteronuclear Chemical Shift Correlation) do copolímero EDCP com 9,7 % em mol de DCP.	78
Figura 5.9 - Espectros de ¹³ C-NMR de copolímeros EDCP: (a) 1,6 % mol ; (b) 3,3 % mol; (c) 4,3% mol; (d) 9,7 % mol.	82
Figura 5.10 - Espectro ¹ H-NMR típico de um copolímero EVCH.	84
Figura 5.11 - Curvas de GPC de dois copolímeros etileno/4-vinil-1-ciclohexeno.	86
Figura 5.12 - Termogramas de fusão de dois terpolímeros E/CP/DCP com diferentes teores de ciclodienos.	89
Figura 5.13 - Estruturas das cicloolefinas utilizadas nas reações de copolimerização.	92

Figura 5.14 - Variação da atividade catalítica em função da concentração inicial de norborneno no meio reacional e da temperatura de copolimerização.	93
Figura 5.15 - Representação esquemática de um copolímero etileno/norborneno.	95
Figura 5.16 - Espectros de ¹³ C-NMR de copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de comonômero (IS= unidades isoladas de NB, ALT= seqüências alternadas NB-etileno-NB, BL= díades NB-NB).	99
Figura 5.17 - Espectro de Raman de Copolímeros Etileno/1-Octeno com diferentes teores de comonômero (5 e 10,3 % em mol). Janela na parte superior à direita apresenta o espectro de Raman de modo interno do copolímero etileno/1-octeno (10,3 % em mol) na faixa de 1200 à 1400 cm ⁻¹	105
Figura 5.18 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com diferentes teores de comonômero.	106
Figura 5.19 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Hexeno.	108
Figura 5.20 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/4-Metil-1-Penteno.	109
Figura 5.21 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Octeno.	109
Figura 5.22 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Deceno.	110
Figura 5.23 - Curvas Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/1-Octadeceno.	110
Figura 5.24 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 2 % em mol.	112
Figura 5.25 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 5 % em mol.	113
Figura 5.26 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 10-11 % em mol.	114
Figura 5.27 - Curvas de Tensão/Deformação de Copolímeros Etileno/ α -Olefinas com teor de comonômero em torno de 15 % em mol.	115
Figura 5.28 - Tensão (à 75 % de deformação) em função do teor de comonômero para copolímeros de etileno/ α -olefinas.	116
Figura 5.29 - Curvas de log E' versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, freqüência 1 Hz.	119
Figura 5.30 - Curvas de log E'' versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, freqüência 1 Hz.	119
Figura 5.31 - Curvas de tan δ versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, freqüência 1 Hz.	120
Figura 5.32 - Curvas tan δ versus temperatura de copolímeros etileno/1-octeno, na região da transição γ	122
Figura 5.33 - Curvas de log E' versus Temperatura de copolímeros etileno/1-hexeno, freqüência 1 Hz.	124
Figura 5.34 - Curvas de log E' versus Temperatura de copolímeros etileno/4-metil-1-penteno, freqüência 1 Hz.	124
Figura 5.35 - Curvas de log E' versus Temperatura de copolímeros etileno/1-deceno, freqüência 1 Hz.	125
Figura 5.36 - Curvas de log E' versus Temperatura de copolímeros etileno/1-octadeceno, freqüência 1 Hz.	125
Figura 5.37 - Curvas tan δ x temperatura de copolímeros etileno/1-hexeno, freqüência 1 Hz.	127
Figura 5.38 - Curvas tan δ x temperatura de copolímeros etileno/1-deceno, freqüência 1 Hz.	128
Figura 5.39 - Curvas tan δ x temperatura de copolímeros etileno/4-metil-1-penteno, freqüência 1 Hz.	128
Figura 5.40 - Curvas tan δ x temperatura de copolímeros etileno/1-octadeceno, freqüência 1 Hz. Parte superior à direita: termograma de fusão do copolímero com 4,8 % em mol de 1-octadeceno.	130

Figura 5.41 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura do copolímero etileno/1-octadeceno com 4,8 % em mol de comonômero, cristalizado com diferentes velocidades, freqüência 1 Hz.....	130
Figura 5.42 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de terpolímeros E/CP/DCP, freqüência 1 Hz.....	132
Figura 5.43 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/DCP, freqüência 1 Hz.....	133
Figura 5.44 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/cicloolefinas e etileno/vinilciclohexeno, freqüência 1 Hz.....	133
Figura 5.45 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros etileno/norborneno, freqüência 1 Hz.....	135
Figura 5.46 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura de terpolímeros E/CP/DCP, freqüência 1 Hz.....	135
Figura 5.47 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura do copolímero etileno/diciclopentadieno, freqüência 1 Hz.....	136
Figura 5.48 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura do copolímero etileno/cicloolefinas, freqüência 1 Hz.....	137
Figura 5.49 - Curvas $\tan \delta$ x temperatura dos copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de NB, freqüência 1 Hz. (a) Copolímeros etileno/norborneno com teores de comonômero variando de 1,5 à 10,4 % em mol; (b) Copolímeros etileno/norborneno com teores de comonômero variando de 1,5 à 28,8 % em mol.....	138
Figura 5.50 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.....	141
Figura 5.51 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.....	141
Figura 5.52 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.....	142
Figura 5.53 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.....	143
Figura 5.54 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.....	144
Figura 5.55 - Curvas de $\log E'$ versus Temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero, freqüência 1 Hz.....	146
Figura 5.56 - Difrátogramas de Raios-X (WAXS) de copolímeros etileno/1-deceno, com diferentes teores de 1-deceno, resfriados rapidamente.....	149
Figura 5.57 - Difrátogramas de raios-X obtidos à 150°C para um polietileno linear (LPE) e para o copolímero etileno/1-deceno com 16,6 % em mol de 1-deceno.....	150
Figura 5.58 - Comparação dos difratogramas de raios-X obtidos para o copolímero etileno/1-deceno com 16,6 % em mol de 1-deceno, à 25°C e 150°C.....	150
Figura 5.59 - Difrátogramas de Raios-X do copolímero etileno/1-deceno (1,6 % em mol 1-deceno), rapidamente resfriado e medido em três temperaturas diferentes.	151
Figura 5.60 - Difrátogramas de Raios-X do copolímero etileno/DCP (3,5 % em mol DCP), rapidamente resfriado e medido em três temperaturas diferentes.....	152
Figura 5.61 - Ajuste de curva para três picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 1,6 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.....	153
Figura 5.62 - Ajuste de curva para três picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 5,4 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.....	154
Figura 5.63 - Ajuste de curva para quatro picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 5,4 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.....	157
Figura 5.64 - Ajuste de curva para quatro picos do difratograma de WAXS do copolímero ED com 5,4 % em mol de 1-deceno, rapidamente resfriado.....	157
Figura 5.65 - Variação da posição angular (2θ) do halo, à temperatura ambiente, (a) em função do teor de 1-deceno no copolímero, (b) em função do teor de 1-deceno	

na região intercrystalina, para copolímeros ED rapidamente resfriados (q), cristalizados à temperatura ambiente (a) ou cristalizados isotermicamente (ic).....	159
Figura 5.66 - Difractogramas de WAXS obtidos para copolímeros de etileno com elevado teor de comonômero, rapidamente resfriados.....	161
Figura 5.67 - Valores de $2\theta_{\text{halo}}$ em função do teor de ramificação para copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero. Letras entre parênteses na legenda: (a) amostra cristalizada à temperatura ambiente (annealed), (q) amostra rapidamente resfriada.	163
Figura 5.68 - Termogramas de fusão de amostras rapidamente resfriadas.....	165
Figura 5.69 - Variação do pico $2\theta_{\text{halo}}$ para diferentes copolímeros de etileno à 25 °C e à 150°C em função do teor de ramificação.....	166
Figura 5.70 - Temperatura de fusão em função do teor de comonômero em copolímeros de etileno (filmes rapidamente resfriados).	168
Figura 5.71 - Grau de Cristalinidade em função do teor de comonômero em copolímeros de etileno (filmes rapidamente resfriados).	170
Figura 5.72 - Temperaturas de fusão em função do teor de comonômero para copolímeros de etileno rapidamente resfriados.	174
Figura 5.73 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 1,6 % em mol de 1-deceno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).	177
Figura 5.74 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 5,4 % em mol de 1-deceno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).	178
Figura 5.75 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 10,8 % em mol de 1-deceno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).....	179
Figura 5.76 - Termogramas de fusão de copolímeros etileno/1-deceno com 15,2 % em mol de 1-deceno, recozimento à 20°C, em função do tempo de recozimento (indicado em cada curva).....	179
Figura 5.77 - Termogramas de fusão do copolímero de etileno/1-buteno com 3,5 % em mol de 1-buteno, recozidas à 20°C, em função do tempo de recozimento.....	180
Figura 5.78 - Termogramas de fusão do copolímero de etileno/DCP com 3,5 % em mol de DCP, recozidas à 20°C, em função do tempo de recozimento.	181
Figura 5.79 - Termogramas de fusão do copolímero de etileno/4-metil-1-penteno com 3,7 % em mol de 4-metil-1-penteno, recozidos à 20°C, em função do tempo de recozimento.....	181
Figura 5.80 - Evolução da Tm_1 em função do tempo de recozimento para diferentes copolímeros de etileno, com diferentes tipos e teores de comonômero.....	183
Figura 5.81 - Procedimento adotado para calcular a área da endoterma de baixa temperatura (ΔH_1).	186
Figura 5.82 - Evolução da entalpia de fusão (ΔH_1) em função do tempo de recozimento em copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno.	187
Figura 5.83 - Difractogramas de WAXS de copolímeros de etileno/1-deceno com 1,6 % em mol (ED1,6) e 10,8 % em mol de 1-deceno (ED10,8), rapidamente resfriados e recozidos à temperatura ambiente.....	188
Figura 5.84 - Curvas $\tan \delta$ em função da temperatura de copolímeros de etileno com diferentes teores de 1-deceno, à 1Hz. Legenda: (q) rapidamente resfriado; (a) recozido à temperatura ambiente.	189
Figura 5.85 - Modelos de SALS obtidos para copolímeros etileno/1-deceno com diferentes teores de comonômero e recozidos à temperatura ambiente: (a) recozido por 6 meses, (b) recozido por 1 mês.	191
Figura 5.86 - Termogramas de fusão do copolímero etileno/1-deceno (5,4 % em mol de 1-deceno) em três diferentes modos de cristalização: rapidamente resfriado (quenched) do estado fundido até -20°C, recozido à 23°C por um mês e cristalizado isotermicamente à 70°C.....	192

Figura 5.87 - Modelos obtidos por SALS do copolímero etileno/1-deceno com 1,6 % em mol de 1-deceno, cristalizados isotermicamente em duas temperaturas diferentes: 95°C e 62°C.....	193
Figura 5.88 - Modelos obtidos por SALS de copolímeros de etileno com 3,5-3,7 % em mol de comonômero, cristalizados isotermicamente à 62°C.	194
Figura 8.1 – TREF do copolímero etileno/1-deceno com 1,0 % em mol de 1-deceno.	214
Figura 8.2 – TREF do copolímero etileno/1-deceno com 5,4 % em mol de 1-deceno.	214
Figura 8.3 – TREF do terpolímero etileno/CP/DCP com 1,5 % em mol de ciclodieno.	215
Figura 8.4 – TREF do copolímero etileno/DCP com 1,2 % em mol de DCP.	215
Figura 8.5 – TREF do copolímero etileno/DCP com 3,5 % em mol de DCP.	216

-
- i. Mandelken, L., The Crystalline State, em “*Physical Properties of Polymers*”, 145-200, American Chemical Society Professional Reference Book, 2ª edição, 1993.
- ii. Mandelkern, L., Crystallization and Melting of Polymers, em “*Comprehensive Polymer Science*”, Vol. 2: Polymer Properties, Cap. 11, C. Booth e C. Price (Ed.), Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, 1989.
- iii. Flory, J. P., *J. Chem. Phys.*, **17(3)**, 223 (1949).
- iv. Flory, J. P., *J. Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).
- v. Richardson, M. J., Flory, P. J., Jackson, J. B., *Polymer*, **4**, 221 (1963).
- vi. Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I., em “*Treatise on Solid State Chemistry*”, Vol. 3, Cap. 7, 497-614, Hannay, N. B., Ed., Plenum Press, New York, 1976.
- vii. Fatou, J. G., em “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, vol. , Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Ed., John Wiley & Sons, USA, 1986.
- viii. (a) Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939); (b) Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940); Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
- ix. Mandelkern, L., “*Crystallization of Polymers*”, McGraw-Hill, New York, 1964.
- x. (a) Keith, H. D., Padden Jr., F. J., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270 (1964); (b) *ibid*, **35**, 1286 (1964).
- xi. (a) Lauritzen Jr., J. I., Hoffman, J. D., *J. Appl. Phys.*, **44(10)**, 4340 (1973); (b) Hoffman, J. D., *Polymer*, **24**, 3 (1983); (c) Hoffman, J. D., *Polymer*, **23**, 656 (1982); (d) Guttman, C. M., Hoffman, J. D., DiMarzio, E. A., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **68**, 297 (1979); (e) Hoffman, J. D., Miller, R. L., *Polymer*, **38**, 3151 (1997).
- xii. Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962).
- xiii. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Thermochim. Acta*, **238**, 113 (1994).
- xiv. Alamo, R., Domszy, R., Mandelkern, L., *J. Phys. Chem.*, **88**, 6587 (1984).
- xv. Hosoda, S., *Polym. J.*, **20**, 383 (1988).
- xvi. Bassett, D. C., “*Principles of Polymer Morphology*”, Cahn, R. W., Thompson, M. W., Ward, I. M., (Ed.), Cambridge University Press, Oxford, Great Britain, 1981.
- xvii. Maxfield, J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **10(5)**, 1141 (1977).
- xviii. Mandelkern, L., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A15(6), 1211 (1981).
- xix. Sperling, L. H., “*Introduction to Physical Polymer Science*”, John Wiley & Sons, USA, 1986.
- xx. Flory, P. J., Yoon, D. Y., *Macromolecules*, **17**, 862 (1984).
- xxi. Mandelkern, L., *J. Phys. Chem.*, **75**, 3909 (1971).
- xxii. Voigt-Martin, I. G., Fischer, E. W., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2347 (1980).
- xxiii. Voigt-Martin, I. G., Alamo, R., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1283 (1986).
- xxiv. Peeters, M., Goderis, B., Reynaers, H., Mathot, V., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 83 (1999);

-
- xxv. Mandelkern, L., em "Polymer Characterization – Physical Property, Spectroscopic, and Chromatographic Methods", cap. 22, 377-395, Craver, C. D., Provder, T., (Ed.), *Advance in Chemistry Series 227*, ACS, Washington DC, 1990.
- xxvi. Strobl, G. R., Hagedorn, W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1181 (1978).
- xxvii. Mutter, R., Stille, W., Strobl, G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 99 (1993).
- xxviii. Glotin, M., Mandelkern, L., *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 182 (1982).
- xxix. Glotin, M., Domszy, R., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 285 (1983).
- xxx. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **22**, 1273 (1989).
- xxxi. Alamo, R. G., Biers, B. D., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **26**, 5740 (1993).
- xxxii. Alamo, R. G., Chan, E. K. M., Mandelkern, L., Voigt-Martin, I., *Macromolecules*, **25(24)**, 6381(1992)
- xxxiii. Janimak, J. J., Markey, L., Stevens, G. C., *Polymer*, **42**, 4675 (2001).
- xxxiv. Fu, Q., Heck, B., Strobl, G., Thomann, Y., *Macromolecules*, **34**, 2502 (2001).
- xxxv. Stein, R. S., Rhodes, M. B., *J. Appl. Phys.*, **31(11)**, 1873 (1960).
- xxxvi. Stein, R. S., *J. Chem. Ed.*, **50(11)**, 748 (1973).
- xxxvii. Bodor, G., "Structural Investigation of Polymers", cap.5, p. 184, Kemp, T. J., Kennedy, J. F., (Ed.) Ellis Horwood Series, England, 1991
- xxxviii. Mandelkern, L., Glotin, M., Benson, R. A., *Macromolecules*, **14**, 22 (1981).
- xxxix. Mandelkern, L., Maxfield, J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1913 (1979).
- xl. Okada, T., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 239 (1967).
- xli. Shirayama, K., Kita, S. I., Watabe, H., *Makromol. Chem.*, **151**, 97 (1972).
- xlii. Brown, M. E., "Introduction to Thermal Analysis – Techniques and applications", Cahpman and Hall Ltd., London, 1988.
- xliii. Quinn Jr., F. A., Mandelkern, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3178 (1958).
- xliv. Alexander, L. E., "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, New York, 1969.
- xlv. Baltá-Calleja, F. J., Vonk, C. G., "X-Ray Scattering of Synthetic Polymers", *Polymer Science Library 8*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- xlvi. Murthy, N. S., Minor, H., *Polymer*, **31**, 996 (1990).
- xlvii. McFaddin, D. C., Russell, K. E., Wu, G., Heyding, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 175 (1993).
- xlviii. Shen, C. Peacock, A. J., Alamo, R. G., Vickers, T. J., Mandelkern, L., Mann, C. K., *Appl. Spectrosc.*, **46(8)**, 1226 (1992).
- xlix. Failla, M. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Polym. Testing*, **11**, 151 (1992).
- I. Naylor, C. C., Meier, R. J., Kip, B. J., Williams, K. P. J., Mason, S. M., Conroy, N., Gerrard, D. L., *Macromolecules*, **28**, 2969 (1995).
- li. Mandelkern, L., Peacock, A. J., *Polym. Bull.*, **16**, 529 (1986).
- lii. Mandelkern, L., Alamo, R. G., *Macromolecules*, **28**, 2988 (1995).
- liii. Chiang, R., Flory, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857 (1961).
- liv. Clas, S.D., Heyding, R. D., McFaddin, D. C., Russell, K. E., Scammell-Bullock, M. V., Kelusky, E. C., St-Cyr, D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1271 (1988).
- lv. Zhang, M., Lynch, Wanke, S. E., *Polymer*, **42**, 3067 (2001).
- lvi. (a) Peeters, M., Goderis, B., Vonk, C., Reynaers, H., Mathot, V., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2713 (1997); (b) Goderis, B., Peeters, M., Mathot, V. B.

-
- F., Koch, M. H. J., Bras, W., Ryan, A. J., Reynaers, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1975 (2000).
- Ivii. Bensason, S., Minick, J., Moet, A., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 1301 (1996).
- Iviii. Minick, J., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E., Chum, S. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1371 (1995).
- Ilix. Haigh, J. A., Nguyen, C., Alamo, R. G., Mandelkern, L., *J. Therm. Anal. Cal.*, **59**, 435 (2000).
- Ix. Mathot, V. B., Scherrenberg, R. L., Pijpers, T. F. J., *Polymer*, **39(19)**, 4541(1998).
- Ixi. Liu, J., Xie, F., Du, B., Zhang, F., Fu, Q., He, T., *Polymer*, **41**, 8573 (2000).
- Ixii. Kim, M.-H., Phillips, P. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1893 (1998).
- Ixiii. Defoor, F., Groeninckx, G., Schouterden, P., Van der Heijden, B., *Polymer*, **33(24)**, 5186 (1992).
- Ixiv. Vanden Eyden, S., Mathot, V. B. F., Koch, M. H. J., Koch, M. H. J., Reynaers, H., *Polymer*, **41**, 4889 (2000).
- Ixv. Keating, M. Y., Lee, I.-H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B38(4)**, 378 (1999).
- Ixvi. Jokela, K., Väänänen, Torkkeli, M., Starck, P., Scrimaa, R., Löfgren, B., Seppälä, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39(16)**, 1860 (2001).
- Ixvii. Ferry, J. D., “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, John Wiley & Sons, 3^a edição, USA, 1980.
- Ixviii. Termonia, Y., Meakin, P., Smith, P., *Macromolecules*, **19**, 154 (1986).
- Ixix. Peacock, A. J., Mandelken, L., Alamo, R. G., Fatou, J. G., *J. Mat. Sci.*, **33**, 2255 (1998).
- Ixx. Haward, R. N., *Macromolecules*, **26**, 5860 (1993).
- Ixxi. Sperati, C. A., Franta, W. A., Starkweather Jr., H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6127 (1953).
- Ixxii. Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **27**, 5297 (1994).
- Ixxiii. Bensason, S., Stepanov, E. V., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E., *Macromolecules*, **30**, 2436 (1997).
- Ixxiv. Kennedy, M. A., Peacock, A. J., Failla, M. D., Lucas, J. C., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **28**, 1407 (1995).
- Ixxv. Peacock, A. J., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1917 (1990).
- Ixxvi. Popli, R., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 441 (1987).
- Ixxvii. Flory, P. J., Yoon, D. Y., *Nature*, **272**, 226 (1978).
- Ixxviii. Wu, W., Wignall, G. D., Mandelkern, L., *Polymer*, **33**, 4137 (1992).
- Ixxix. Liu, T., Harrison, I. R., *Polymer*, **28**, 1861 (1987).
- Ixxx. Graham, J. T., Alamo, R. G., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 213 (1997).
- Ixxxi. Brooks, N. W., Ghazali, M., Duckett, R. A., Unwin, A. P., Ward, I. M., *Polymer*, **40**, 821 (1999).
- Ixxxii. Brooks, N. W., Duckett, R. A., Ward, I. M., *Polymer*, **33(9)**, 1872 (1992).
- Ixxxiii. Sabbagh, A. B., Lesser, A. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 2651 (1999).
- Ixxxiv. Van Krevelen, D. W., “*Properties of Polymers*”, Elsevier Science Publication B. V., Netherlands, 1990.
- Ixxxv. Seguela, R., Rietsch, F., *Polymer*, **27**, 532 (1986).
- Ixxxvi. McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., “*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*”, Dover Publications, New York, 1991.

-
- lxxxvii. Menard, D., "Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction", CRC Press LCC, USA, 1999.
- lxxxviii. Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L., Benson, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 407 (1984).
- lxxxix. Meier, D., "Molecular Basis of Transitions and Relaxations", Gordon and Breach Science Publishers, N. Y., 1978.
- xc. Rault, J., *J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C37(2)**, 335 (1997).
- xc. Alberola, N., Cavaille, J. Y., Perez, J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 569 (1990).
- xcii. Pereña, J. M., Fatou, J. G., Guzmán, J., *Makromol. Chem.*, **181**, 1349 (1980).
- xciii. Boyd, R. H., *Macromolecules*, **17**, 903 (1984).
- xciv. Boyd, R. H. *Polymer*, **26**, 1123 (1985).
- xcv. Boyd, R. H. *Polymer*, **26**, 323 (1985).
- xcvi. Khanna, Y. P., Turi, E. A., Taylor, T. J., Vickroy, V. V., Abott, R. F., *Macromolecules*, **18**, 1302 (1985).
- xcvii. Reneker, D. H., Mazur, J., *Polymer*, **23**, 401 (1982).
- xcviii. Pereña, J. M., Benavente, R., Fatou, J. M. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 687 (1982).
- xcix. Hu, W.-G., Schmidt-Rohr, K., *Acta Polym.*, **50**, 271 (1999).
- c. Benavente, R. Pereña, J. M., Bello, A., Pérez, E., Aguilar, C., Martinez, M. C., *J. Mater. Sci.*, **25**, 4162 (1990).
- ci. Matthews, R. G., Ward, I. M., Capaccio, G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 51 (1999).
- cii. Matthews, R. G., Unwin, A. P., Ward, I. M., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B38(1&2)**, 123 (1999).
- ciii. Boiko, Y. M., Sherman, M. Ya., *Polym. Sci., Ser. A*, **40(2)**, 143 (1998).
- civ. Compañ, V., Ribes, A., Díaz-Calleja, R., Riande, E., *Polymer*, **36(2)**, 323 (1995).
- cv. Ribes-Greus, A., Diaz-Calleja, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2819 (1987).
- cvi. Popli, R., Mandelkern, L., *Polym. Bull.*, **9**, 260 (1983).
- cvi. Kline, D. E., Sauer, J. A., Woodward, A. E., *J. Polym. Sci.*, **22**, 455 (1956).
- cviii. Dechter, J. J., Axelson, D. E., Dekmezian, A., Glotin, M., Mandelkern, L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 641 (1982).
- cix. Clas, S.-D., McFaddin, D. C., Russell, K. E., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1057 (1987).
- cx. Cerrada, M. L., Benavente, R., Pérez, E., Moniz-Santos, J., Ribeiro, M. R., *Polymer*, **42**, 7191 (2001).
- cx. Choy, C. L., Leung, W. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5883 (1986).
- cxii. Mandelkern, L., Glotin, M., Popli, R., *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, **19**, 435 (1981).
- cxiii. Cerrada, M. L., Benavente, R., Peña, B., Pérez, E., *Polymer*, **41**, 5957 (2000).
- cxiv. Gaur, U., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **13**, 445 (1980).
- cxv. Mäder, D., Heinemann, J., Walter, P., Mülhaupt, R., *Macromolecules*, **33**, 1254 (2000).
- cxvi. Fakirov, S., Krasteva, B., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B39(2)**, 297 (2000).
- cxvii. Beatty, C. L., Karasz, F. E., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C17(1)**, 37 (1979).
- cxviii. Stehling, F. C., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **3**, 242 (1970).

-
- cxix. Lam, R., Geil, P. H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B20(1)**, 37 (1981).
- cxx. Boyer, R. F., *Macromolecules*, **6**, 288 (1973).
- cxxi. Gonzalez Orozco, J. A., Rego, J. M., Katime, I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2219 (1990).
- cxxii. Nitta, K.-H., Tanaka, A., *Polymer*, **42**, 1219 (2001).
- cxxiii. Razavi-Nouri, M., Hay, J. N., *Polymer*, **42**, 8621 (2001).
- cxxiv. Miyata, H., Yamaguchi, M., Akashi, M., *Polymer*, **42**, 5763 (2001).
- cxxv. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., "Purification of Laboratory Chemicals", 3^a Ed., Pergamon Press, New York, 1988.
- cxxvi. Kuntz, I., em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 4, págs. 537-542, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Ed., John Wiley & Sons, USA, 1986.
- cxxvii. Valores fornecidos pela empresa Ipiranga Petroquímica (Pólo Petroquímico de Triunfo, RS)
- cxxviii. Quijada, R., Scipioni, R., Mauler, R. S., Galland, G. B., Miranda, M., *Polym. Bull.*, **35**, 299 (1995).
- cxxix. Chien, J. C. W., Nozaki, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 227 (1993).
- cxxxi. Ramey, K. C., Lini, D. C., *J. Magnetic. Resonance*, **3**, 94 (1970).
- ccccxi. Randall, J.C., *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29(2&3)**, 201 (1989).
- ccccxii. Quijada, R., Galland, G. B., Mauler, R. S., *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3091(1996)
- ccccxiii. Baumhardt Neto, R., Galland, G. B., Mauler, R. S., Quijada, R., *Polymer Bull.*, **40**, 103(1998).
- ccccxiv. Galland, G. B., Mauler, R. S., Da Silva, L. P., Liberman, S., Da Silva Filho, A. A., Quijada, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, submetido.
- ccccxv. Wild, L., Ryle, T. R., *Adv. in Polym. Sci.*, **98**, 1 (1990)
- ccccxvi. Amostras de polietileno linear comercial (Marlex) e d-HPBD pertencentes ao grupo da Prof. Alamo.
- ccccxvii. Davis, G. T., Weeks, J. J., Martin, G. M., Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **45**, 4175 (1974).
- ccccxviii. Pérez, E., Benavente, R., Quijada, R., Narváez, A., Galland, G. B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1440 (2000).
- ccccxix. Quijada, R., Narváez, A., Rojas, R., Rabagliati, F. M., Galland, G. B., Mauler, R. S., Benavente, R., Pérez, E., Pereña, J. M., Bello, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1306 (1999).
- cxli. Baker, A. M. E., Windle, A. H., *Polymer*, **42**, 667 (2001).
- cxli. Monar, K., Habenschuss, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 3401 (1999).
- cxlii. Turner-Jones, A., *Makromol. Chem.*, **71**, 1 (1964).
- cxliii. Fetters, L. J., Lohse, D. J., Colby, R. H., em "Physical Properties of Polymers Handbook", Mark, J. F., Ed., American Institute of Physics, Cap.24, p. 332, New York, 1996.
- cxliv. Haselwander, T. F. A., Heitz, W., Krügel, S. A., Wendorff, J.H., *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996).
- cxlv. Kim, M.-H., Londono, J. D., Habenschuss, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 2480 (2000).
- cxlvi. Alamo, R.G. R. Krishnamoorti, D.J. Lohse, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling, G.D. Wignall, *Macromolecules*, **30**, 561 (1997).
- cxlvii. Russell, K. E., McFaddin, D. C., Hunter, B. K., Heyding, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 2447 (1996).

-
- cxlviii. Androsch, R., Blackwell, J., Chvalun, S. N., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **32**, 3740 (1999).
- ^{cxlix}. Crist, B., Williams, D. N., *J. Macromol. Sci. Phys.*, (2000).
- ^{cl}. Crist, B., Claudio, E. S., *Macromolecules*, **32**, 8945 (1999).
- ^{cli}. Alizadeh, A., Richardson, L., Xu, J., McCartney, S., Marand, H., Cheung, Y. W., Chum, S., *Macromolecules*, **32**, 6221 (1999).
- ^{clii}. (a) Androsch, R., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **32**, 7238 (1999), (b) Androsch, R., *Polymer*, **40**, 2805 (1999).
- ^{cliii}. Marand, H., Alizadeh, A., Farmer, R., Desai, R., Velikov, V., *Macromolecules*, **33**, 3392 (2000)
- ^{cliv}. Alamo, R. G., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **24**, 6480 (1991).
- ^{clv} Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 72^a edição, 1991-1992.