



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



CORRELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES TERMO-DINÂMICO-MECÂNICAS DE COPOLÍMEROS DE ETILENO/NORBORNENO SINTETIZADOS COM CATALISADOR METALOCÊNICO

Adriane G. Simanke,^{1,2} Griselda B. Galland,¹ Raquel S. Mauler¹

1.Instituto de Química, 2.Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS
asimanke@portoweb.com.br, griselda@iq.ufrgs.br, mauler@iq.ufrgs.br

Correlation between the microstructure and the thermal dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/norbornene copolymers

The influence of the comonomer content and distribution on the thermal dynamic mechanical properties of a series of metallocene ethylene/norbornene copolymers with different comonomer contents (0 to 28.8 mol% norbornene) was investigated. As the norbornene content in the copolymers increases, it was observed an increase in the intensity and temperature of β -transition. The influence of the type of branch (cyclic or linear) on the β -transition was confirmed by comparing different ethylene copolymers with similar comonomer contents, but with different comonomer types.

Introdução

Copolímeros etileno/norborneno (ENB) apresentam propriedades interessantes tais como elevada temperatura de transição vítrea (T_g), boas propriedades ópticas, elevada resistência mecânica e boa estabilidade frente à maioria dos solventes comuns.^{1,2} Devido às suas boas propriedades, estes copolímeros apresentam uma larga faixa de aplicações seja como filmes, em aplicações óptico-eletrônicas, como fibras ópticas, plásticos de engenharia, etc. Em copolímeros etileno/norborneno, o grupo cíclico fornece rigidez aos segmentos de cadeia e as propriedades reológicas destes copolímeros devem ser diferentes das apresentadas por copolímeros de etileno com α -olefinas. Existe uma correlação direta entre a microestrutura de copolímeros ENB e a sua T_g . Copolímeros com teores semelhantes de norborneno podem apresentar diferentes T_g s, dependendo da maneira como o comonômero está distribuído na cadeia polimérica.^{3,4}

As propriedades termo-dinâmico-mecânicas de copolímeros de etileno são bastante influenciadas pela microestrutura e composição dos mesmos. Os copolímeros de etileno apresentam, em geral, três transições chamadas α , β e γ em ordem decrescente de temperatura.^{5,6} Neste trabalho, a relação entre o teor e a distribuição do comonômero na cadeia polimérica com as propriedades termo-dinâmico-mecânicas de uma série de copolímeros ENB sintetizados com catalisador metallocênico será estudada. Também será investigada a influência do tipo de comonômero na transição β . Existem poucos trabalhos na literatura envolvendo as propriedades termo-dinâmico-mecânicas de copolímeros de etileno/cicloolefinas,^{7,8} sendo que a maioria destes envolvem copolímeros sintetizados com catalisadores tradicionais e com faixa de comonômero diferente da utilizada no presente trabalho.

Experimental

Polimerização

Os copolímeros ENB foram sintetizados usando o sistema catalítico metallocênico $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$,

em tolueno à 30°C ou 60°C. Após 30 minutos de reação, os copolímeros foram precipitados em etanol acidificado, filtrados, lavados com etanol e água e secos sob vácuo até peso constante.

Caracterização

O peso molecular dos copolímeros foi determinado através de GPC (Waters 150CV-plus System) operando à 140°C e utilizando uma curva de calibração para polietileno linear. A composição e microestrutura dos copolímeros foi determinada através de ^{13}C -NMR em solução, à 120°C, em um espectômetro Varian Inova 300 operando à 75 MHz. As medidas de DSC foram realizadas em um instrumento da Polymer Laboratories, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram fundidas à 150°C, rapidamente resfriadas até -20°C e aquecidas de -20°C à 150°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea e cristalinidade dos copolímeros foram obtidas no segundo ciclo de aquecimento. Para o cálculo da cristalinidade dos copolímeros foi utilizado 290 J/g como valor da entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino. As medidas termo-dinâmico-mecânicas foram realizadas em um instrumento da Polymer Laboratories (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer MK II) no módulo de tensão, à 1 Hz, com velocidade de aquecimento de 2°C/min e faixa de temperatura utilizada entre -130°C e 180°C.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a caracterização molecular e térmica de uma série de copolímeros ENB com diferentes teores de comonômero. Em copolímeros com teores de norborneno de até 10,4 % em mol, a temperatura de fusão decresce com o aumento do teor de norborneno nos mesmos. Copolímeros com teores de norborneno maiores do que 19,3 % em mol são amorfos e apresentam T_g s relativamente elevadas.

Através de ^{13}C -NMR foi possível observar um aumento na concentração das triades [EEN+NEE], [ENE] e [NEN], com o aumento do teor de norborneno nos

copolímeros. Nenhuma evidência da presença de blocos longos de norborneno, [NNN], foi observada nos copolímeros estudados.

Tabela 1 – Caracterização molecular dos copolímeros etileno/norborneno.

Amostra	Norborneno (%mol)	T _m (°C)	X _c (%)	T _g (°C)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
PE	0	131	58	-	356000	2,9
ENB 5	1,5	124,5	43,7	-	183000	2,6
ENB 4	2,3	119,6	36,7	-	262000	2,5
ENB 2	7,7	115	17,0	-	167000	2,4
ENB35	10,4	56,7	16,0	-	n.d. ^a	n.d. ^a
ENB21	12,6	63	11,0	-	115000	2,5
ENB30	19,3	105/30	< 2	-	106000	2,9
ENB25	25,0	n.o. ^c	n.o. ^c	37,0	108000	4,6 ^b
ENB33	28,7	n.o. ^c	n.o. ^c	43,6	65000	4,0 ^b
ENB32	28,8	n.o. ^c	n.o. ^c	18,5	n.d. ^a	n.d. ^a

a - n.d.: não determinado

b - bimodal

c - n. o. : não observado

Analisando a Figura 1, é possível observar que os copolímeros ENB apresentam curvas distintas de acordo com o teor de norborneno presente em cada copolímero. O homopolímero de etileno e os copolímeros com baixos teores de norborneno (1,5 e 2,3 % em mol) apresentam uma transição larga em temperatura elevada (entre 0°C e 150°C), a transição α .

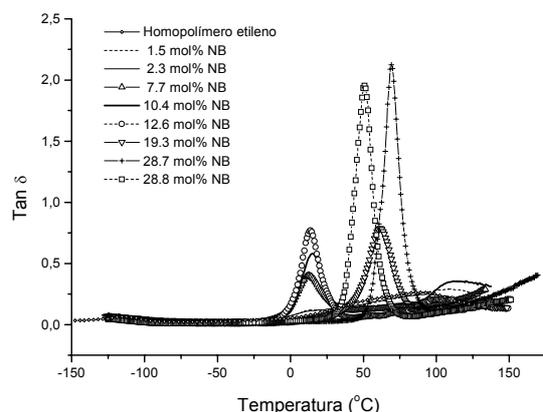


Figura 1- Curvas tan δ x temperatura de copolímeros etileno/norborneno com diferentes teores de comonômero.

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 . Esta transição se torna mais intensa à medida que aumenta o teor de norborneno. Em copolímeros com teores de norborneno maiores do que 19 % em mol, à medida que aumenta o teor de comonômero, é observado um aumento na intensidade e na temperatura da transição β . Copolímeros com teores semelhantes de norborneno podem apresentar diferentes T_gs e diferentes T _{β} , sugerindo diferenças na distribuição de comonômero nos copolímeros.

O tipo de comonômero tem influência na transição β , conforme pode ser observado na Figura 2, onde são apresentadas as curvas de tan δ versus temperatura de

alguns copolímeros de etileno com teores semelhantes de comonômero, porém com diferentes tipos. Os copolímeros de etileno com comonômeros cíclicos (diciclopentadieno e norborneno) apresentam transição β mais intensa e localizada em temperaturas mais elevadas do que as apresentadas pelos copolímeros de etileno com α -olefinas

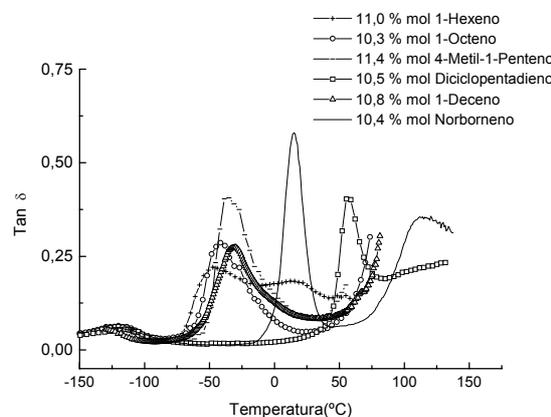


Figura 2 – Curvas tan δ versus temperatura de copolímeros de etileno com diferentes tipos de comonômero.

Conclusões

Com relação à transição β , os copolímeros ENB comportam-se diferentemente dos copolímeros etileno/ α -olefinas. Nestes, a transição β é fortemente influenciada pelas variações na cristalinidade dos copolímeros e sua temperatura decresce com o aumento do teor de comonômero. Nos copolímeros ENB, o teor e a distribuição de unidades de norborneno na cadeia polimérica exercem forte influência na T _{β} , a qual aumenta com o aumento do teor de norborneno.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS, CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. Kaminsky, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 9,1413.
2. Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R. *J. Mol. Catal.* 1992, 74(1-3), 109.
3. Forsyth, J.; Pereña, J. M.; Benavente, R.; Pérez, E.; Tritto, I.; Boggioni, L.; Brintzinger, H.H. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202(5), 614.
4. Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* 1998, 31, 4669-4683.
5. Popli, R.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; Benson, R. *S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1984, 22, 407.
6. McCrum, N.G.; Read, B. E.; Williams, G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover Publications, New York, 1991.
7. Wilson, T. P.; Von Dohlen; W. C.; Koleske, J. V. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1974, 12, 1607.
8. Forsyth, J. F.; Scrivani, T.; Benavente, R.; Marestin, C.; Pereña, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 2159.