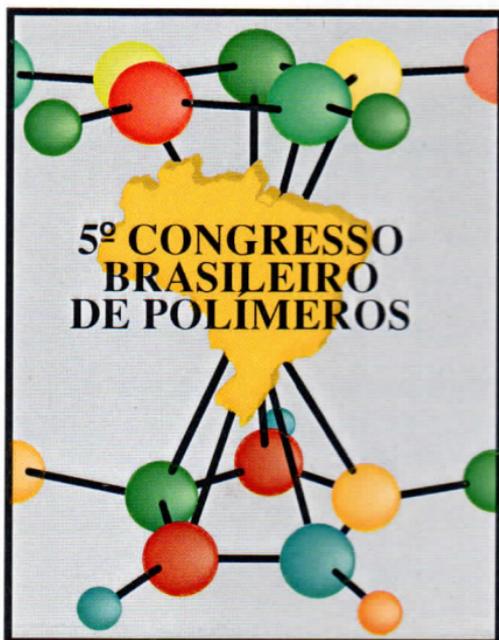


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Júlio Harada (BASF S/A)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)

Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)

Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)

Luiz Henrique C. Mattoso (CNPq/EMBRAPA)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)

Maria Zanin (DEMa/UFSCar)

Hélio Wiebeck (EPUSP)

Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)

João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)

Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)

José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)



## ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DE COPOLÍMEROS ETILENO/CICLOPENTADIENO E ETILENO/DICICLOPENTADIENO OBTIDOS COM CATALISADOR METALOCÊNICO.

Adriane G. Simanke, Griselda B. Galland, Raquel S. Mauler  
Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

**Abstract :** Some ethylene/cyclopentadiene and ethylene/dicyclopentadiene copolymers prepared with a metallocene catalyst were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , GPC, DSC and DMTA. It was observed that the comonomer content has an influence on the melting temperature and crystallinity of these copolymers. As the comonomer content increases, it was observed a broadening of the melting endotherms. The influence of comonomer content on the dynamic-mechanical behaviour of these copolymers were also studied.  $\alpha$ - and  $\beta$ -transitions were influenced by the comonomer content, but no difference was observed in  $\gamma$ -transition.

**PALAVRAS –CHAVE:** etileno, ciclopentadieno, diciticlopentadieno, cristalinidade, transições secundárias

### INTRODUÇÃO

A utilização de catalisadores metallocênicos na obtenção de poliolefinas permite a síntese de materiais com estruturas e propriedades bem diversificadas, visto que permite a copolimerização de monômeros e comonômeros anteriormente considerados incompatíveis. Em copolímeros de etileno, o número e comprimento das ramificações curtas presentes dependem da concentração e tipo de comonômero utilizado, enquanto a distribuição das ramificações na cadeia polimérica depende das condições de polimerização e do tipo de catalisador.<sup>1,2</sup> Copolímeros de etileno podem apresentar propriedades bem distintas de acordo o teor de comonômero incorporado. Em copolímeros de etileno com dienos, o teor de comonômero incorporado afeta o processo de cristalização, influenciando as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos mesmos. Neste trabalho, foram estudadas as propriedades de copolímeros de etileno/ciclopentadieno (CP) e etileno/diciclopentadieno (DCP) em função do teor de dieno presente nos mesmos.

Os copolímeros de etileno/ciclopentadieno e etileno/diciclopentadieno foram sintetizados utilizando o sistema catalítico metallocênico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Os copolímeros foram caracterizados através de  $^1\text{H-NMR}$ , GPC, DSC e DMTA. O teor de comonômero incorporado foi obtido através de  $^1\text{H-NMR}$  e as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) foram obtidas através de um DSC-PL da Polymer Laboratories. Para a determinação da  $T_m$  e do calor de fusão foi utilizada uma velocidade de aquecimento/resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A figura 1 apresenta os termogramas de fusão obtidos para alguns copolímeros etileno/diciclopentadieno e etileno/ciclopentadieno. Em geral, à medida

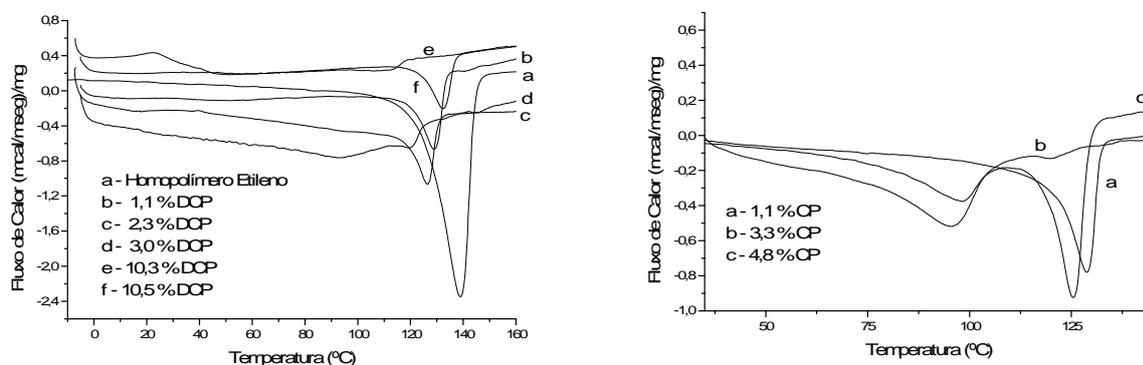


Figura 1 - Termogramas de Fusão de Copolímeros Etileno/Diciclopentadieno (E/DCP) e Etileno/Ciclopentadieno (E/CP), com diferentes teores de dieno.

que aumenta o teor de dieno incorporado nos copolímeros, observa-se um alargamento das endotermas de fusão e redução da temperatura de fusão e cristalinidade dos mesmos. Alguns copolímeros etileno/ciclopentadieno (3,3 e 4,8 % CP) apresentaram duas temperaturas de fusão, indicando a presença de cristais de tamanhos diferentes.

Através de ensaios dinâmico-mecânicos é possível determinar transições secundárias ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) apresentadas pelos copolímeros de etileno, que podem estar relacionadas a relaxações de segmentos da cadeia principal ou de grupos laterais (ramificações).<sup>3-5</sup> A fim de estudar a influência do teor de dieno nas transições secundárias, foram realizados ensaios dinâmico-mecânicos em um DMTA-MKII da Polymer Laboratories, no módulo de tensão. As medidas foram realizadas em três frequências diferentes: 1, 3 e 10 Hz, em uma faixa de temperatura de -150 °C até temperatura próxima do ponto de fusão de cada copolímero (100 à 135 °C, dependendo da amostra utilizada). Foi utilizada uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min. A figura 2 apresenta curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura obtidas para alguns copolímeros de etileno/diciclopentadieno.

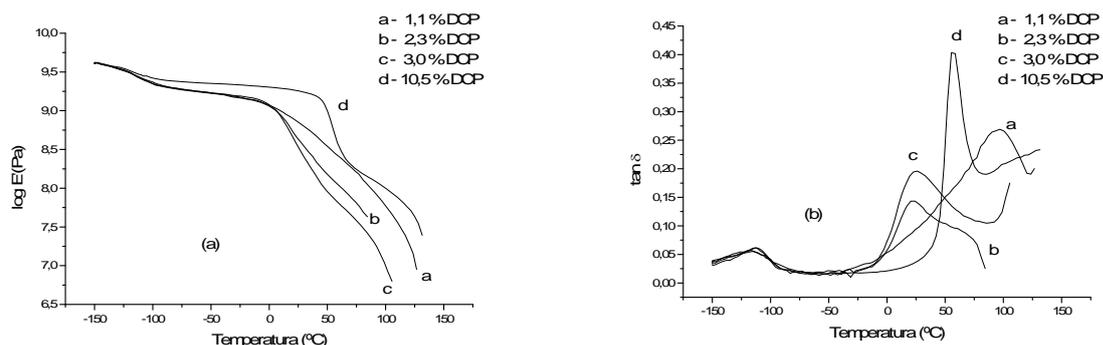


Figura 2 - Curvas  $\log E'$  x Temperatura e  $\tan \delta$  x Temperatura, à 1 Hz, de copolímeros Etileno/Diciclopentadieno com diferentes teores de dieno

Analisando-se a figura 2(b), observa-se que o copolímero etileno/diciclopentadieno com menor teor de dieno incorporado (1,1 %) apresenta uma transição bem intensa (em torno de 100 °C), região característica da transição  $\alpha$ . Os copolímeros com teores de diciclopentadieno de 2,3 e 3,0 % apresentam transições largas deslocadas para temperaturas mais baixas, indicando a presença de duas transições sobrepostas a  $\alpha$  e a  $\beta$  (que é observada em faixa de temperatura mais baixa). Todos os copolímeros estudados apresentaram transição  $\gamma$  (entre -150 e -75 °C) semelhante, não havendo variação na intensidade desta com o teor de dieno presente no copolímero. Os copolímeros de etileno/ciclopentadieno apresentaram comportamento semelhante ao observado para os copolímeros etileno/diciclopentadieno.

## CONCLUSÃO

O teor de dieno presente nos copolímeros de etileno/ciclopentadieno e etileno/diciclopentadieno influencia as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos mesmos. À medida que aumenta o teor de dieno incorporado, observa-se redução da cristalinidade dos copolímeros. O teor de dieno presente nos copolímeros influencia as transições  $\alpha$  e  $\beta$ , porém praticamente não influencia a transição  $\gamma$ .

## REFERÊNCIAS:

1. Krentsel, B. A., Krissin, Y. V., Kleiner, V. I., Stotskaya, L. L., *Polymer and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins - Chemistry, Technology, Applications*, Hanser/Gardner Publications, N.Y., 1997.
2. Brintzinger, H.H., Fischer, D., Müllhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
3. McCrum, N.G., Read, B. E., Williams, G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover Publications, N.Y., 1967.
4. Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **22**, 407 (1984).
5. Simanke, A. G., Galland, G. B., Freitas, L., Jornada, J. A. H., Quijada, R., Mauler, R. S., *Polymer*, **40**(20), 5489 (1999).

**AGRADECIMENTOS:** CAPES, CNPq, PADCT-NM