



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

ESTUDO DA MICROESTRUTURA DE TERPOLÍMEROS DE ETILENO, PROPILENO E 1-DECENO POR ^{13}C -NMR



Márcio Ferreira, Fernanda Nunes Escher, Griselda Barrera Galland*

Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 91501-970, Porto Alegre/RS – griselda@if.ufrgs.br

Microstructure study of ethylene, propylene and 1-decene terpolymers by ^{13}C -NMR

Terpolymers of ethylene-propylene-1-decene with different composition of monomers were obtained using the metallocene catalyst *rac*-EtInd₂ZrCl₂. The complete ^{13}C -NMR characterization of these terpolymers was done qualitatively and quantitatively. Chemical shifts, carbon assignments and corresponding integrals for each triad sequence are presented.

Introdução

As poliolefinas representam uma parte importante no comércio mundial de plásticos, quase 60 milhões de toneladas são produzidas anualmente no mundo, o que significa aproximadamente 50 % da produção de plásticos. Estes materiais apresentam uma grande versatilidade de propriedades químicas, físicas, mecânicas e óticas,¹ o que justifica o interesse no seu estudo.

Os catalisadores metalocênicos, surgidos nos anos oitenta permitem a obtenção de poliolefinas com altas atividades catalíticas e com estrutura definida devido à presença de um único sítio catalítico.²

A Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (^{13}C -NMR) é a melhor técnica para o estudo da microestrutura das poliolefinas, isto é, das seqüências de monômeros nos copolímeros e terpolímeros, assim como da taticidade nas poli- α -olefinas. Os espectros de ^{13}C -NMR dos copolímeros E/P, E/B, E/H, E/O,³ tem sido amplamente estudados porém existem poucos trabalhos sobre terpolímeros.

O objetivo deste trabalho é a determinação qualitativa e quantitativa por ^{13}C -NMR da microestrutura de terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno. Com este fim foram sintetizados terpolímeros com diferente composição de eteno, propeno e 1-deceno utilizando o catalisador metalocênico *rac*-EtInd₂ZrCl₂.

Experimental

Reações de Polimerização

As condições das terpolimerizações foram: co-catalisador: TMA/MAO ou só MAO, [Al]/[Zr] = 1500 (Al do MAO), [Zr]= 2×10^{-6} mol, pressão total= 1,6 atm, temperatura = 60 °C, tempo = 0,5 h.

Foram utilizadas diferentes razões de P/E e o 1-deceno foi mantido constante em 0,5 M. Para fins de estudo na reação MF15 não foi colocado 1-deceno.

Caracterização dos Polímeros

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (^{13}C -NMR) foi realizada em um espectrômetro Varian Inova 300, operando a 75 MHz. O solvente utilizado para a preparação das amostras foi o o-diclorobenzeno e benzeno deuterado (20 % v/v). As amostras foram analisadas em tubo de 5mm a temperatura de 90 °C, um ângulo de pulso de 74 °, um tempo de aquisição de 1,5 s e um tempo de relaxação de 4 s. Nestas condições os espectros são 90 % quantitativos se somente carbonos com tempos de relaxação (T_1) menores de 2,0 s são utilizados nos cálculos quantitativos⁴.

Resultados e Discussão

Exemplos de espectros de ^{13}C -NMR dos terpolímeros obtidos com diferentes teores de monômeros são mostrados na Figura 1.

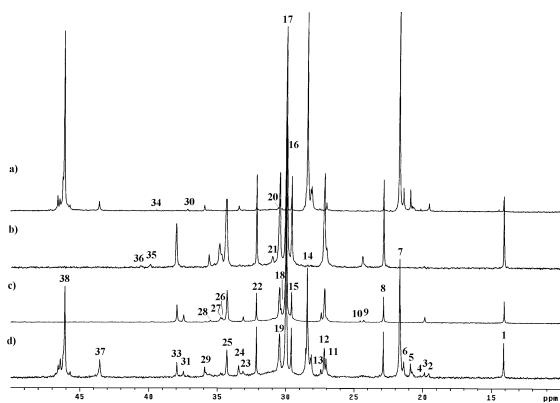


Figura 1 – Espectros de ^{13}C -NMR de terpolímeros:
a)MF13: [E]=1,2mol%, [P]=96,7mol%, [D]=2,2mol%;
b)MF02:[E]=93,3mol%, [P]=0mol%, [D]=6,7mol%;
c)MF08:[E]=79,3mol%, [P]=4,3mol%, [D]=16,4mol%;
d)MF10:[E]=30,9mol%, [P]=55,5mol%, [D]=13,6mol%;

Os deslocamentos químicos teóricos foram obtidos utilizando as regras de Liderman and Adams.⁵ A partir destes e da diferente composição de cada terpolímero foram atribuídos os assinalamentos de cada pico o que é mostrado na Tabela 1.

Após a análise qualitativa procedeu-se a realizar a análise quantitativa atribuindo a cada tríade as integrais correspondentes tratando de evitar a utilização de integrais de picos de carbonos terminais que normalmente apresentam maiores tempos de relaxação que os da cadeia.

Tabela 1 – Deslocamentos químicos experimentais e teóricos e assinalamentos dos diferentes carbonos de terpolímeros etileno-propileno-1-deceno.

Nº Sinal	Deslocamento experimental	Deslocamento teórico	Triádes	Carbono*
1	14,13	13,86	EDE EDD+DDE DDD PDP PDD+DDP DDD	1B8
2	18,70-19,70 19,54	20,61	PPP(rr) PPP(mrrm)	1B1
3	19,87	19,63	EPE	1B1
4	20,18	20,12	EPP+PPE	1B1
5	19,7-21,0 20,90	20,61	PPP(mr+rm) PPP(mmrr)	1B1
6	21,39	20,61	PPP(mmmr+rmmm)	1B1
7	21,71	20,61	PPP(mmmm) DPD PPD+DPP	1B1 1B1
8	22,88	22,65	DDP+PDD PDP DDD EDE EDD+DDE	2B8 2B8
9	24,33	25,08	DED	βB8
10	24,59	24,58	PEP	βB1
11	27,05	27,52	PDP PDD+DDP	7B8
12	27,18	27,52	EDE EDD+DDE DDD DEE+EED	7B8 βB8
13	27,43	27,27	EPP+PEE	βB1
14	28,13 28,44 28,55	28,38	PPP	brB1
15	29,61	29,71	DPD DPP+PPD EDE EDD+DDE DDD PDP PDD+DDP	brB1 4B8 4B8
16	29,91	29,96	PDP PDD+DDP	5B8
17	30,00	29,96	EEE DDD EDE EDD+DDE	δδ 5B8
18	30,36	30,21	EPP	γ B1
19	30,48	30,21	EDE EDD+DDE DDD EED+DEE PDD+DDP PDP DDD	6B8 γ B8 6B8
20	30,57	30,45	EPP+PPE	brB1
21	30,72	30,46	DEED PEEP	γγ B8 γγ B1
22	32,15	32,4	EDE EDD+DDE DDD PDP PDD+DDP	3B8 3B8
23	33,13	32,52	EPE	brB1
24	33,44	32,91	DDD PDP PDD+DDP	BrB8 BrB8
25	34,30	34,47	EDE EDE DEE	8B8 αB8
26	34,66	34,98	EDD+DDE	BrB8
27	34,78	34,72	DED EDD EDD+DDE	αγ B8 αB8 8B8
28	35,54	34,97	DDED	αγ B8
29	35,93	34,00	PDP PDD+DDP DDD	8B8
30	37,14	37,41	PPEPP PEPP(EP)	αγ B1 αγ B1
31	37,47	36,91	EPE PEE	αB1
32	37,8	37,16	EPEPE EPP	αγ B1 αB1
33	37,96	37,05	EDE	BrB8
34	39,36	39,48	PDD+DDP	ααB8
35	39,78	38,98	DDE+DDE	ααB8
36	41,00	39,48	DDD	ααB8
37	43,54	41,92	PDP PDD+DDP DPD DPP+PPD	ααB8 ααB1
38	45,6-46,5	43,86 44,11 44,36	EEPPPE EPPPE PPPPP (E)PPD (P)PPD	ααB1 ααB1 ααB1 ααB1 ααB1

*A nomenclatura utilizada neste trabalho para os diferentes carbonos é a da referência 6. A relação entre as tríades e as integrais utilizadas é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação entre as seqüências de tríades e as integrais do espectro de ^{13}C -NMR de terpolímeros etileno-propileno-1-deceno.

Tríades	Integral
[DED]	I_9
[DEE+EED]	$2(I_{34}+2I_{33})$
[PEP]	I_{10}
[PEE+EEP]	I_{13}
[EEE]	$(I_{16}+I_{17}+I_{22})/2$
[EFE]	I_{23}
[EPP+PPE]	I_{20}
[PPP]	$I_{14}+I_{37}+I_{29}+I_{36}$
[EDE]	I_{33}
[EDD+DDE]	$(I_{26}+I_{27}+I_9) 2/3$
[DDD]	I_{36}
[DDP+PDD]	I_{34}
[PDP]	$I_{29}+I_{37}+I_{36}$
[DPD]+[DPP+PPD]	$I_{37}+I_{29}+I_{36}$

Conclusões

A Tabela 3 mostra o resultado da análise quantitativa das tríades e da composição total de cada monômero nas terpolimerizações estudadas utilizando as equações desenvolvidas.

Tabela 3 – Percentuais de tríades e composição de monômeros nos terpolímeros etileno-propileno-1-deceno sintetizados.

A estrutura de terpolímeros de etileno-propileno-1-deceno foi detalhadamente estudada por ^{13}C -NMR. Foram assinalados todos os picos encontrados em todos os espectros e foi desenvolvido um método quantitativo com o fim de calcular a composição de monômeros e os teores das diferentes tríades.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPERGS pelo auxílio financeiro e à COPESUL, OPP e a IPIRANGA pelo fornecimento de gases, solventes e reagentes.

Referências Bibliográficas

1. W. Kaminsky. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 1413.
2. R. Maier. Plástico, 2000, Ano II, N° 17, 28.
3. J.C. Randall. Rev. Macromol. Chem. Phys., 1989, C29 (2&3), 201.
4. D. Traficante, L.R. Steward. Concepts in Magnetic Resonance, 1994, 6, 131.
5. L.P. Lindeman, J.Q. Adams. Anal. Chem., 1971, 43, 1245.
6. T.Usami, S. Takayama. Macromolecules, 1984, 17, 1756

Tríades	MF01	MF02	MF05	MF08	MF09	MF10	MF11	MF12	MF13	MF15
[EEE]	53,3%	32,3%	22,6%	63,8%	67,5%	25,8%	49,2%	13,1%	0,9%	0,0%
[PEE+EEP]	7,0%	0,0%	3,5%	5,8%	4,7%	1,8%	17,3%	2,9%	0,3%	0,0%
[PEP]	2,1%	0,3%	0,0%	0,8%	0,9%	0,0%	3,7%	1,1%	0,0%	0,0%
[DEE+EED]	7,9%	57,0%	3,5%	7,4%	7,6%	3,3%	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%
[DED]	3,5%	3,7%	0,0%	1,5%	1,4%	0,0%	2,1%	0,0%	0,0%	0,0%
[EPP+PPE]	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	4,8%	2,2%	0,9%	0,1%
[EFE]	6,6%	0,0%	0,0%	4,3%	3,7%	4,2%	14,9%	2,2%	0,0%	0,0%
[DPP+ PPD DPD]	0,0%	0,0%	11,0%	0,0%	0,0%	1,5%	0,4%	2,4%	2,2%	0,0%
[PPP]	0,0%	0,0%	43,9%	0,0%	0,0%	49,8%	3,6%	73,6%	93,5%	99,9%
[EDD+DDE]	7,3%	6,7%	0,0%	4,3%	3,5%	2,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
[EDE]	12,4%	0,0%	0,4%	12,1%	10,7%	4,3%	3,7%	0,6%	0,0%	0,0%
[PDP]	0,0%	0,0%	11,5%	0,0%	0,0%	6,9%	0,0%	2,0%	2,2%	0,0%
[PDD+DDP]	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
[DDD]	0,0%	0,0%	3,5%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
[E]	73,8%	93,3%	29,7%	79,3%	82,1%	30,9%	72,6%	17,1%	1,2%	0,0%
[P]	6,6%	0,0%	54,9%	4,3%	3,7%	55,5%	23,8%	80,4%	96,7%	100,0%
[D]	19,7%	6,7%	15,4%	16,4%	14,2%	13,6%	3,7%	2,5%	2,2%	0,0%

Todos os percentuais são em mol %.
MF01, MF02, etc. são os códigos das amostras.