



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Lima, Aline F.; Borges, Grazielle R.; Candeco, Lauriane M.; Pinto, José C.; Nele, Márcio; Liberman, Susana

Síntese e caracterização de copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 22, núm. 3, 2012, pp. 253-259

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47024663008>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Síntese e Caracterização de Copolímeros de Propeno com 1-Hexeno e 1,5-Hexadieno

Aline F. Lima, Grazielle R. Borges, Lauriane M. Candeco, José C. Pinto
Programa de Engenharia Química, UFRJ

Márcio Nele
Departamento de Engenharia Química, UFRJ

Susana Liberman
Centro de Tecnologia, Braskem - RS

Resumo: Copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno, contendo diferentes teores de comonômeros, foram obtidos utilizando técnicas de polimerização em lama e em massa com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos de alta atividade. Foram avaliadas densidade, propriedades térmicas e mecânicas finais e estrutura do polímero. Os estudos mostraram que a densidade dos polímeros, temperaturas de transição (fusão e cristalização), módulo de rigidez, massa molar média e a cristalinidade diminuem com a incorporação do comonômero, uma vez que as cadeias laterais reduzem a organização da estrutura do copolímero. Os efeitos de densidade são mais apreciáveis no material que contém 1,5-hexadieno, enquanto que a redução na solubilidade em xileno (XS) e os efeitos térmicos são mais evidentes nas amostras com 1-hexeno. Os resultados de ressonância nuclear magnética demonstram que a incorporação do 1,5-hexadieno leva à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e que o aumento dos teores de dieno levam à reticulação das cadeias, resultando na produção de material insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

Palavras-chave: *Propeno, hexeno, hexadieno, copolimerização, Ziegler-Natta.*

Synthesis and Characterization of Propylene/1-Hexene and Propylene/1,5-Hexadiene Copolymers

Abstract: 1-hexene/propene and 1,5-hexadiene/propene copolymers with different comonomer contents were produced through slurry and bulk polymerizations with high activity heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. The density, thermal and mechanical properties and molecular structure of the final resins were characterized and showed that the copolymer density, characteristic transition temperatures, modulus, average molecular weights and crystallinity decreased as the comonomer content increased. Density effects were more pronounced when 1,5-hexadiene was used as the comonomer, while variations of the xylene soluble contents and of the characteristic transition temperatures were more pronounced in the presence of 1-hexene. These results can be explained in terms of the smaller regularity of the chain structure when comonomer molecules are incorporated. Particularly, NMR analyses indicated that both double bonds were incorporated when 1,5-hexadiene was the comonomer, leading to formation of cyclic structures. When the diene content increased, reticulation caused the production of insoluble polymer resins.

Keywords: *Propylene, hexane, hexadiene, copolymerization, Ziegler-Natta.*

Introdução

Nos últimos 50 anos ocorreram inúmeras inovações na ciência dos polímeros e nos processos industriais de polimerização de olefinas, impulsionadas, sobretudo, pelo desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade^[1]. Em particular, o polipropileno hoje é o segundo plástico mais produzido no mundo, devido a seu baixo custo de produção, fácil processabilidade e capacidade de combinação com aditivos e outros polímeros, sendo largamente utilizado na indústrias de embalagens, autopeças, materiais hospitalares, utensílios domésticos, têxtil, móveis, etc. Atualmente a produção de poliolefinas ultrapassa os 100 milhões de toneladas anuais e, em 2011, o mercado mundial de polipropileno movimentou cerca de 40 milhões de toneladas de produto com uma taxa de crescimento de 8% em relação aos anos anteriores^[2].

A descoberta da polimerização por coordenação com tecnologia Ziegler-Natta e, mais recentemente, dos sistemas homogêneos metalocênicos tem provocado grandes avanços na produção de materiais poliméricos^[2]. Apesar do intenso interesse acadêmico e industrial nos catalisadores homogêneos, a maioria das poliolefinas produzidas comercialmente é sintetizada com catalisadores heterogêneos. Isso é particularmente verdadeiro

na indústria de polipropileno isotático^[3]. Os catalisadores heterogêneos modernos são normalmente suportados em materiais inertes para a polimerização, como sílica (SiO_2) e o cloreto de magnésio (MgCl_2), mas que interagem com o catalisador e modificam seu desempenho, levando ao aumento significativo da atividade dos sítios catalíticos, melhorando o desempenho destes catalisadores e tornando possível que polímeros com melhores propriedades possam ser produzidos. O desenvolvimento de catalisadores suportados com morfologia controlada, principalmente aqueles suportados em MgCl_2 , proporcionou uma revolução no desempenho dos sistemas catalíticos e dos processos empregados para polimerização, conduzindo a aumento de versatilidade e redução de custo e de impacto ambiental, uma vez que pequenas quantidades de catalisador extremamente ativo utilizado nas polimerizações podem ser deixadas no produto final^[3,4].

As técnicas empregadas para a produção de poliolefinas são muito variadas. As resinas podem ser produzidas em lama, em massa e em fase gasosa, combinadas ou não entre si. Dentre os diversos processos comerciais usados na produção de polipropileno, os

processos em lama e em massa se destacam. O processo em lama é caracterizado por utilizar um hidrocarboneto inerte como fase contínua da reação, na qual os monômeros são solúveis. Como as partículas ficam suspensas no hidrocarboneto, trata-se de um processo heterogêneo em relação ao polímero e apresenta como vantagens a elevada capacidade de troca térmica (mais efetiva do que em fase gasosa), a possibilidade de manter a concentração de sólidos elevada na lama polimérica e a flexibilidade de operação do reator. Esta característica permite alta produtividade por unidade de volume útil do reator, com tempos de residências relativamente curtos, entre 30 minutos e 1 hora. As polimerizações em lama que utilizam catalisadores de alta atividade e estereoespecificidade de última geração são capazes de produzir polímero com alto grau de isotaticidade, quando comparados aos processos que empregam catalisadores Ziegler-Natta convencionais^[5].

O processo em massa é similar ao processo em lama, exceto pela ausência do solvente. Neste caso, a polimerização é conduzida em monômero líquido, sendo que o polímero é insolúvel no próprio monômero e as partículas de catalisador encontram-se suspensas no meio reacional. Com objetivo de manter o propeno na fase líquida, estes processos são geralmente operados sob alta pressão, em uma faixa de temperatura em torno de 60-80 °C. As polimerizações em massa apresentam como características principais as elevadas taxas de reação (devido à alta concentração de monômero no reator) e a boa capacidade de transferência de calor entre as partículas de polímero e o meio reacional, quando comparada à polimerização em fase gasosa^[6]. Como as reações são extremamente exotérmicas, é necessária também a disponibilidade de um excelente controle de temperatura.

Poucos materiais encontram tantas aplicações como as resinas de polipropileno, porém sua versatilidade pode ser ampliada através da copolimerização com outros monômeros. Por isso, comonômeros são usados para modificar as propriedades do homopolímero, com objetivo de reduzir a cristalinidade do polímero isotático e, conseqüentemente, a dureza, a resistência à tração, a rigidez, a densidade e o ponto de fusão da material, aumentando simultaneamente a resistência ao impacto e a transparência da resina^[4].

Apesar de polímeros à base de propeno e dienos já terem sido desenvolvidos em estudos anteriores, os catalisadores utilizados na síntese destes materiais foram do tipo metalocênicos, o que permitiu maior controle da estrutura molecular do polímero, resultando na disponibilização das insaturações laterais^[7-11]. O copolímero de propeno e 1,5-hexadieno, em particular, foi sintetizado com cloreto de titânio suportado em hidreto de magnésio e apresentou estruturas cíclicas na cadeia principal^[12].

O principal objetivo deste trabalho é investigar as propriedades de copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno, contendo diferentes teores de comonômeros, produzidos em lama e em massa com catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade, para a obtenção de novos *grades* poliméricos. Foram avaliadas a

densidade, as propriedades térmicas e mecânicas finais e a estrutura dos copolímeros obtidos. Os estudos mostraram que a densidade dos polímeros, temperaturas de transição, módulo de rigidez, massa molar média e a cristalinidade diminuem com a incorporação do comonômero, uma vez que as cadeias laterais reduzem a organização da estrutura do copolímero. Os efeitos de densidade são mais apreciáveis no material que contém 1,5-hexadieno, enquanto que a redução dos valores de solúveis em xileno (XS) e os efeitos térmicos são mais evidentes nas amostras com 1-hexeno. Os resultados obtidos demonstram que a incorporação do 1,5-hexadieno leva à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e que o aumento dos teores de dieno levam à reticulação das cadeias, resultando na produção de material insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

Experimental

Reação de polimerização

As reações foram realizadas em reator Parr da série 4560 com capacidade de 450 mL equipado com serpentina de refrigeração e manta de aquecimento para controle de temperatura. A quantidade de propeno adicionada ao reator para manter a pressão constante é monitorada através de um sistema de aquisição de dados constituído pelo medidor de fluxo mássico Brooks 5860S e microcomputador equipado com placa de aquisição de dados e o software LMSCP Flow Meter 1.0^[13].

Antes de iniciar a reação, o reator inicialmente mantido a 200 °C foi inertizado com nitrogênio (99.999% White Martins) e resfriado sob atmosfera inerte. Todos os reagentes foram manipulados em atmosfera inerte e os gases utilizados passaram por colunas de purificação contendo peneira molecular e cobre metálico.

Para o processo em lama, após a inertização o cocatalisador trietilalumínio (15% em heptano Albemarle), o diluente (isododecano, fornecido gentilmente pela Quattor) e o comonômero (1-hexeno, 99.8% Sigma Aldrich, ou 1,5-hexadieno, 95% Sigma Aldrich) foram adicionados nesta ordem. O isododecano e o comonômero foram secos com peneira molecular sob fluxo de nitrogênio e a quantidade utilizada variou de acordo com o volume do comonômero, conforme pode ser observado na Tabela 1, em seguida a suspensão de catalisador ($\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$) 1:2 em isododecano seco foi adicionada. A temperatura da reação foi mantida durante 1 hora a 70 °C e a pressão total do reator em 7 bar.

Para o processo em massa, após a inertização o reator foi carregado com propeno e resfriado com nitrogênio líquido, a fim de condensar a quantidade especificada de monômero. As condições de polimerização em massa estão resumidas na Tabela 2. Após a condensação do propeno, 4 mL da solução de cocatalisador foi adicionado, seguido de 1 mL de doador de elétrons (ciclohexilmetildimetoxisilano/Polibrasil) e 1 mL da suspensão de catalisador ($\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$), ambos diluídos em isododecano seco na proporção 1:9, e do hidrogênio (99.5% White Martins). O sistema foi aquecido até 70 °C por 60 minutos.

Tabela 1. Condições de polimerização em lama.

Código	Hexadieno (mL)	Hexeno (mL)	Catalisador (mL)	Cocatalisador (mL)	Diluente (mL)
PP L	0	-	1	31	200
PP 5HD L	5	-	1	31	190
PP 10HD L	10	-	1	31	180
PP 20HD L	20	-	1	31	160
PP 5H L	-	5	5	20	95
PP 10H L	-	10	5	20	90
PP 20H L	-	20	5	20	80

Tabela 2. Condições de polimerização em massa.

Código	Hexadieno (g)	Hexeno (mL)	Propeno (g)
PP M	-	-	200
PP 5HD M	10	-	190
PP 10HD M	20	-	180
HD M	200	-	-
PP 5H M	-	10	190
PP 20H M	-	40	160

Os polímeros obtidos foram lavados com etanol e filtrados sob vácuo. O álcool remanescente foi evaporado em estufa de circulação a 50 °C durante 24 horas.

Picnometria

Em todas as análises foi utilizado um picnômetro de vidro (Roni Alzi vidros) de 50 mL. O solvente selecionado para análise foi ciclohexano (99% Vetec), por ser menos denso que o material produzido.

Para calibração do picnômetro, o solvente foi colocado em um bécher, até que sua temperatura se mantivesse constante. O picnômetro vazio e seco foi então pesado em balança analítica, com precisão de 1.0×10^{-4} g. A temperatura do solvente foi anotada. Em seguida, o picnômetro foi preenchido cuidadosamente com o solvente, evitando-se a formação de bolhas. O picnômetro foi tampado, para que o excesso de solvente escorresse pelo capilar. A parte externa foi seca com papel poroso e foi feita a pesagem do picnômetro com solvente. Para medir a variação de massa, o solvente foi descartado, o picnômetro foi seco e pesado novamente. A amostra seca em estufa a vácuo foi então colocada no interior do picnômetro e o conjunto pesado. O picnômetro foi preenchido com o solvente do bécher, evitando-se cuidadosamente a formação de bolhas. Finalmente, a pesagem do conjunto picnômetro, amostra e solvente foi feita. Todas as pesagens foram realizadas pelo menos três vezes. Admitindo-se que a densidade do solvente é conhecida como uma função da temperatura da análise, a densidade real do material foi calculada com a Equação 1.

$$d_a = \frac{d_s (m_3 - m_2)}{m_1 - m_2 + m_3 - m_4} \quad (1)$$

m_1 = massa do picnômetro vazio e seco no início da primeira etapa (g); m_2 = massa do picnômetro + solvente no final da primeira etapa (g); m_3 = massa do picnômetro no início da segunda etapa (g); m_4 = massa do picnômetro + amostra na segunda etapa (g); d_a = densidade da amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); d_s = densidade do solvente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

As temperaturas de fusão e cristalização foram determinadas em um equipamento DSC7 Perkin Elmer, PAM/COPPE-UFRJ, com aquecimento de -20 °C até 200 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min. A primeira rampa de aquecimento e resfriamento foi descartada, para eliminar a história térmica do polímero. Os dados analisados são aqueles referentes à segunda rampa de aquecimento e resfriamento.

XS (Solúveis em Xileno)

As amostras de polímero sintetizadas foram acondicionadas em cartuchos de papel de filtro contendo aproximadamente 1 g de material. A unidade usada para conduzir a extração contínua consiste em balão de vidro com fundo redondo de 1 L, Extrator

de Soxlet, condensador de bolas e uma manta de aquecimento. Foram utilizados 500 mL de xileno (99.8% Vetec) e os cartuchos colocados no extrator Soxlet sob refluxo constante de xileno durante 90 minutos. Após o resfriamento do sistema os cartuchos foram secos em estufa de circulação a temperatura de 60 °C até peso constante. A massa de polímero restante no cartucho foi pesada para posterior comparação.

RMN-13C (Ressonância Magnética Nuclear de Carbono)

As amostras foram dissolvidas em 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) e as análises foram realizadas no espectrômetro Varian modelo Mercury DX 300/Varian Analytical Instruments, IMA-UFRJ. O equipamento operava a 75.4 MHz com intervalo de tempo de 1 segundo e pulso de 90°.

Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As amostras foram preparadas de acordo com as normas exigidas pelo fabricante do equipamento Rheometric Scientific MKIII, IMA-UFRJ, na frequência de 1 Hz. As dimensões dos corpos de prova utilizados nestes ensaios foram de $3 \times 1 \times 0,3 \text{ cm}^3$ e a faixa de temperatura analisada de -30 °C a 110 °C.

Cromatografia de permeação em gel

As massas molares médias em número e o índice de polidispersão (IDP) foram determinados em um cromatógrafo Waters modelo 150C, LMSCP/COPPE-UFRJ, equipado com três colunas Waters Styragel HT6E, com um detector refratométrico. A curva de calibração foi construída usando amostras de poliestireno da Shodex Standard. Para análises das resinas utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) como fase móvel. Todas as análises foram conduzidas a 140 °C.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para investigar as modificações causadas pela copolimerização, as amostras foram analisadas no espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA), LADEQ/EQ-UFRJ, com detector MCT/B Smart Orbit, resolução 4 e 128 varreduras (64 varreduras de fundo).

Resultados e Discussão

O rendimento do processo em lama é usualmente inferior ao do processo em massa. De forma geral, cerca de 15 g de polímero são sintetizados em cada reação de polimerização em lama, enquanto na polimerização em massa são produzidos em média 150 g, descartando-se efeitos de inibição por comonomero ou por eventuais contaminantes. Na Tabela 3 é possível observar que os comonomeros exercem um efeito inibitório sobre a polimerização, seja ela conduzida em massa ou em lama, exceto para a polimerização em lama com 5% de hexeno (PP 5H L). A razão para esta redução

Tabela 3. Rendimentos das polimerizações.

Código	Massa (g)	Código	Massa (g)
PP M	148.00	PP L	13.00
PP 5HD M	122.00	PP 5HD L	8.00
PP 10HD M	103.25	PP 10HD L	5.00
HD M	3.56	PP 20HD L	2.50
PP 5H M	128.17	PP 5H L	20.96
PP 20H M	102.91	PP 10H L	6.51
		PP 20H L	7.14

na massa de polímero obtida é a menor reatividade do monômero. É importante perceber, no entanto, que as mudanças de propriedades são muito expressivas na presença de pequenas quantidades de monômero, embora a queda de atividade não seja tão significativa, incentivando o desenvolvimento do processo.

Os resultados obtidos nos ensaios de densidade mostram uma redução nos valores à medida que aumenta a quantidade de comonômero alimentado no reator, como mostrado na Tabela 4. Esse fato evidencia a incorporação de 1-hexeno e 1,5-hexadieno tanto nas reações em lama quanto nas reações em massa. Ainda mais importante, observa-se a redução bastante apreciável da densidade, o que pode também incentivar o desenvolvimento de novos *grades* para aplicações especiais, dado que o peso das peças produzidas é bastante relevante em aplicações na indústria automobilística e de eletroeletrônicos.

A análise do comportamento térmico foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão e cristalização do material polimérico. As entalpias de transição de fase forneceram informações sobre a cristalinidade e estrutura do polímero. Na Figura 1 é possível observar que a incorporação de comonômero resultou na diminuição das temperaturas de fusão e de cristalização e simultânea redução das entalpias associadas a essas transições. O efeito mais pronunciado ocorreu nas polimerizações em lama. Nestas condições a razão molar comonômero/propeno é maior devido à limitada solubilidade do propeno no solvente. Na amostra sintetizada em massa com 10% de 1,5-hexadieno não houve redução da temperatura de fusão devido à baixa incorporação do comonômero; no entanto, com o polímero produzido em lama com 20% do dieno ocorreu total destruição da fase cristalina, não aparecendo picos de fusão ou cristalização, sugerindo reticulação do material. A redução das temperaturas características das transições térmicas é também muito importante para muitas aplicações, já que o processamento do material pode ser feito a temperaturas mais baixas.

A análise de XS fornece informações sobre os teores de solúveis das amostras, que podem ser tomados como medidas indiretas da estrutura molecular do polímero. Como apresentado na Tabela 5, o

aumento do teor de comonômero provocou aumento da solubilidade, porque as cadeias laterais desorganizam a estrutura cristalina do copolímero em relação ao homopolímero isotático, permitindo a melhor penetração e interação com o solvente. Particularmente, no caso das amostras HD M e PP 20HD L houve redução dos valores de XS, o que evidencia maior incorporação do dieno e a formação de ligações covalentes entre as cadeias. A solubilidade em xileno é uma evidência experimental de que ocorre reticulação das cadeias do copolímero, confirmando as observações feitas através das análises térmicas.

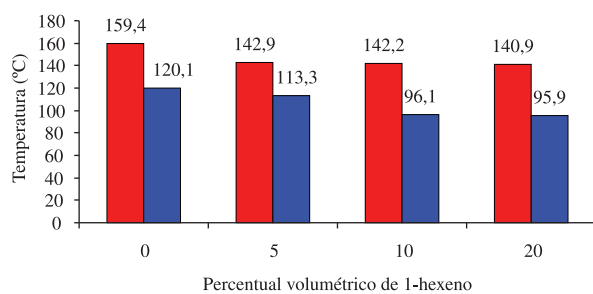
Através da ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C) foi possível compreender a estrutura do polímero final (a região do espectro que caracteriza o solvente TCE é

Tabela 4. Densidade dos polímeros.

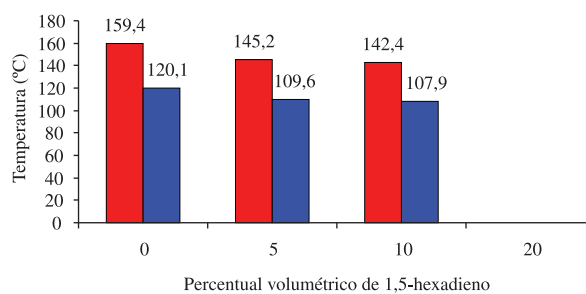
Código	Densidade (g.mL ⁻¹)	Código	Densidade (g.mL ⁻¹)
PP M	0.918	PP L	0.920
PP 5HD M	0.841	PP 5HD L	0.920
PP 10HD M	0.832	PP 10HD L	0.875
PP 5H M	0.918	PP 20HD L	0.803
PP 20H M	0.872	PP 5H L	0.920
		PP 10H L	0.864
		PP 20H L	0.838

Tabela 5. Solubilidade em xileno.

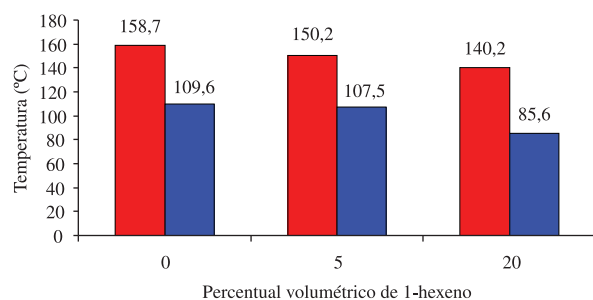
Código	XS %	Código	XS %
PP M	9.37	PP L	9.96
PP 5HD M	25.48	PP 5HD L	18.24
PP 10HD M	33.00	PP 10HD L	22.90
HD M	12.87	PP 20HD L	12.33
PP 5H M	9.27	PP 5H L	30.97
PP 20H M	15.7	PP 10H L	28.21
		PP 20H L	45.55



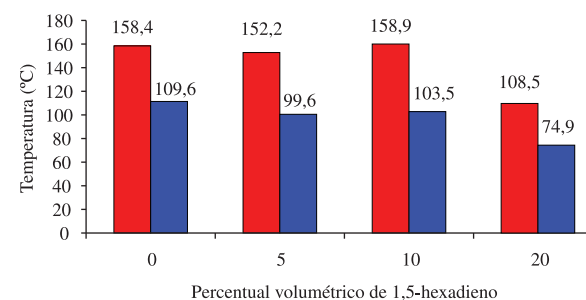
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1. Temperaturas de transição térmica dos polímeros: em vermelho temperatura de fusão e em azul a de cristalização. (a) poli(propileno 1-hexeno) em lama, (b) poli(propileno 1,5-hexadieno) em lama, (c) poli(propileno 1-hexeno) em massa, e (d) poli(propileno 1,5-hexadieno) em massa.

74 ppm). O material formado, em todos os casos, apresenta estrutura fundamentalmente isotática, já que os sinais referentes às metilas (CH_3), em torno de 22 ppm, são bem intensos. Os carbonos terciários (CH) do polipropileno podem ser identificados pelos sinais na região de 28 a 29 ppm do espectro. Já o carbono terciário da ramificação *i*-butila do comonômero hexeno aparece no espectro da Figura 2a em torno de 34 ppm. Ainda no espectro do poli(propileno-co-1-hexeno) foi identificada presença de picos próximos a 15 ppm e na região de 31 a 36 ppm, que caracterizam a incorporação do 1-hexeno. Não foi identificada em nenhuma das análises realizadas em amostras que continham 1,5-hexadieno o sinal característico da insaturação. Conforme observado nas Figuras 2b-c, os picos estão concentrados na região entre 33 e 42 ppm, indicando que a polimerização ocorreu através da reação simultânea das duas insaturações na cadeia, formando um anel que pode conter de 5 a 9 carbonos, a depender da incorporação de outras moléculas de propeno. Essa estrutura volumosa, formada ao longo da cadeia, explica os significativos efeitos de redução da densidade do produto final^[13]. Estruturas similares foram obtidas em polimerizações conduzidas com outros catalisadores, o que reforça a idéia de que as duas insaturações são incorporadas sequencialmente, levando à formação das estruturas cíclicas na cadeia^[12,14,15]. À medida que

aumenta o teor de 1,5-hexadieno, aumenta a probabilidade de reticulação, como confirmado através das análises de XS e de DSC.

Nas análises térmicas dinâmico-mecânicas (DMTA) dos polímeros PP M e PP 10HD M, ilustrada na Figura 3, observa-se que as propriedades mecânicas, δ e módulos, diminuem com a incorporação do 1,5-hexadieno, indicando um efeito negativo da incorporação do comonômero sobre a rigidez do material final. O copolímero de 1,5-hexadieno, apresenta redução do módulo de armazenamento, que se refere à energia não armazenada após uma tensão aplicada, assim o material possui menor rigidez quando comparado ao homopolímero.

As análises de GPC foram realizadas para os polímeros contendo 1,5-hexadieno sintetizados em lama e em massa. Entretanto, não foi possível computar as massas moleculares médias das amostras com maior grau de incorporação do comonômero em função da baixa solubilidade no solvente (TCB) usado como fase móvel. Esse fato indica claramente que parece ocorrer reticulação, à medida que aumenta o teor de 1,5-hexadieno no produto final. Nas amostras com baixo teor de incorporação do comonômero foi observada uma queda das massas moleculares em relação ao homopolímero, o que pode ser justificado pela menor reatividade do comonômero, como amplamente documentado na literatura^[16]. Como já poderia ser imaginado, o efeito é mais pronunciado na polimerização em lama

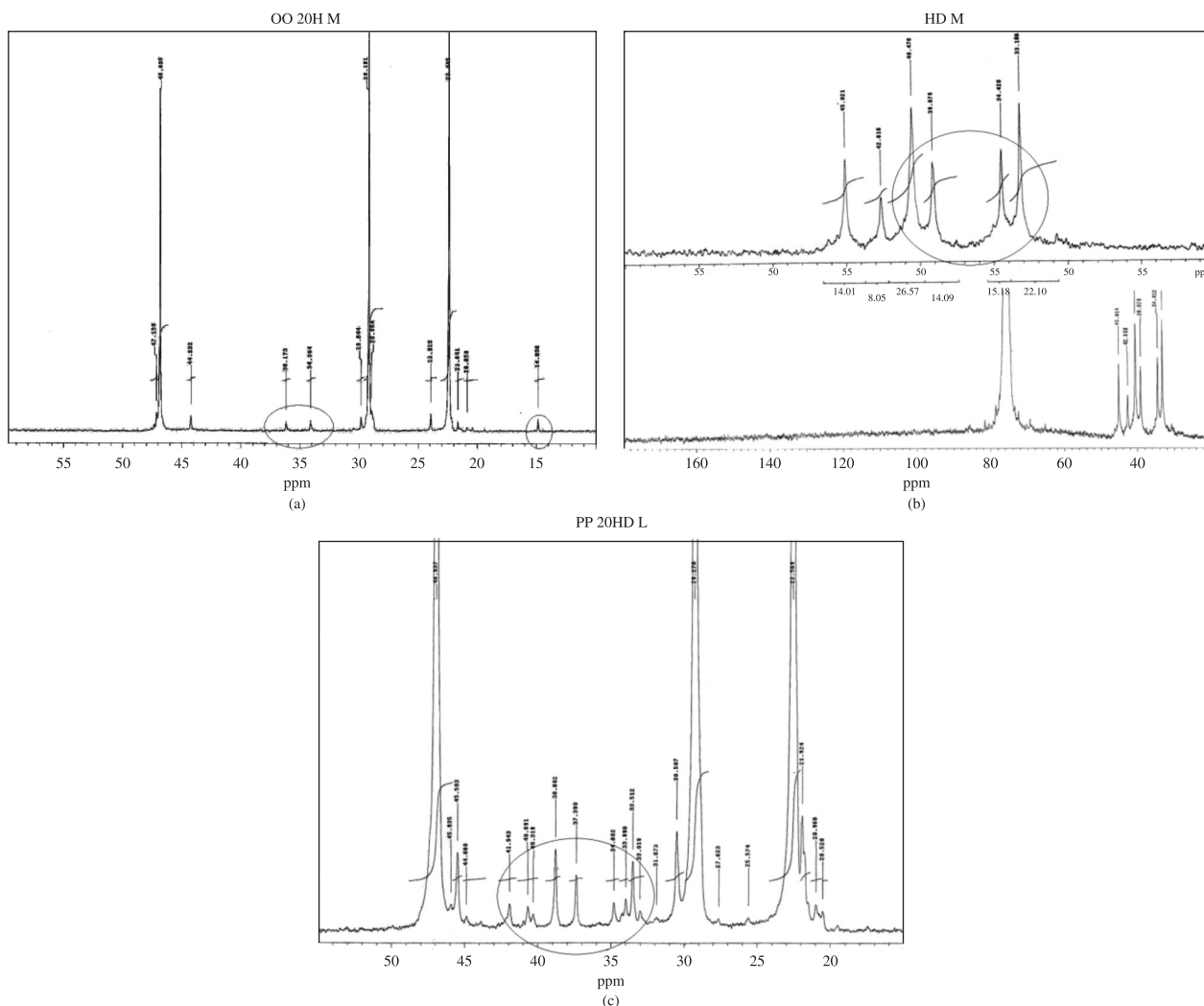


Figura 2. Espectros de RMN-C dos polímeros (a) poli(propileno 1-hexeno) em massa (PP 20H M), (b) polihexadieno em massa (HD M), e (c) poli(propileno 1,5-hexadieno) em lama (PP 20HD L).

que na polymerização em massa. A despeito disso, os valores obtidos são compatíveis com aqueles praticados em *grades* industriais.

A técnica de FT-IR foi utilizado para verificar a presença de ligações duplas nos copolímeros de propeno/1,5-hexadieno, já que a espectroscopia de infravermelho é um método extremamente sensível para a baixa concentração de ligações duplas, diferentemente da técnica de ressonância magnética nuclear. A

Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho dos copolímeros de propeno e 1,5-hexadieno, comparados ao do polipropileno. As bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no polipropileno se localizam entre 2850 e 2980 cm^{-1} . A deformação angular dos grupamentos metilas é encontrada na região de 1354 a 1460 cm^{-1} . A banda situada na região de 1167 cm^{-1} se refere ao estiramento das ligações C-C, enquanto a deformação angular dos

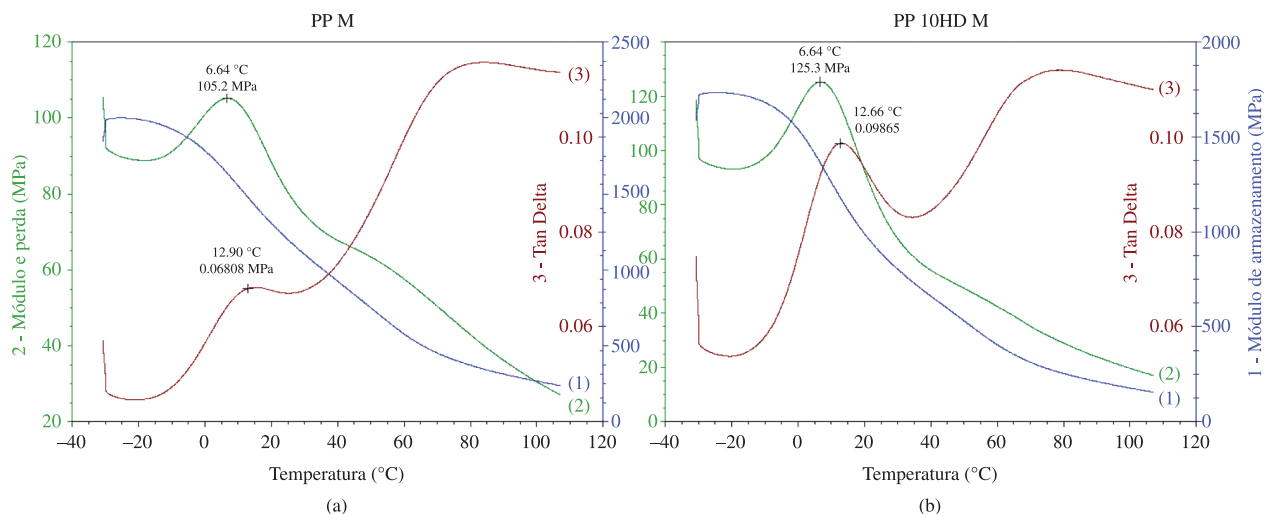


Figura 3. Comparação entre o módulo de rigidez do homopolímero (PP M) (a) do poli(propileno-co-1,5-hexadieno) (PP 10HD M) (b) em massa.

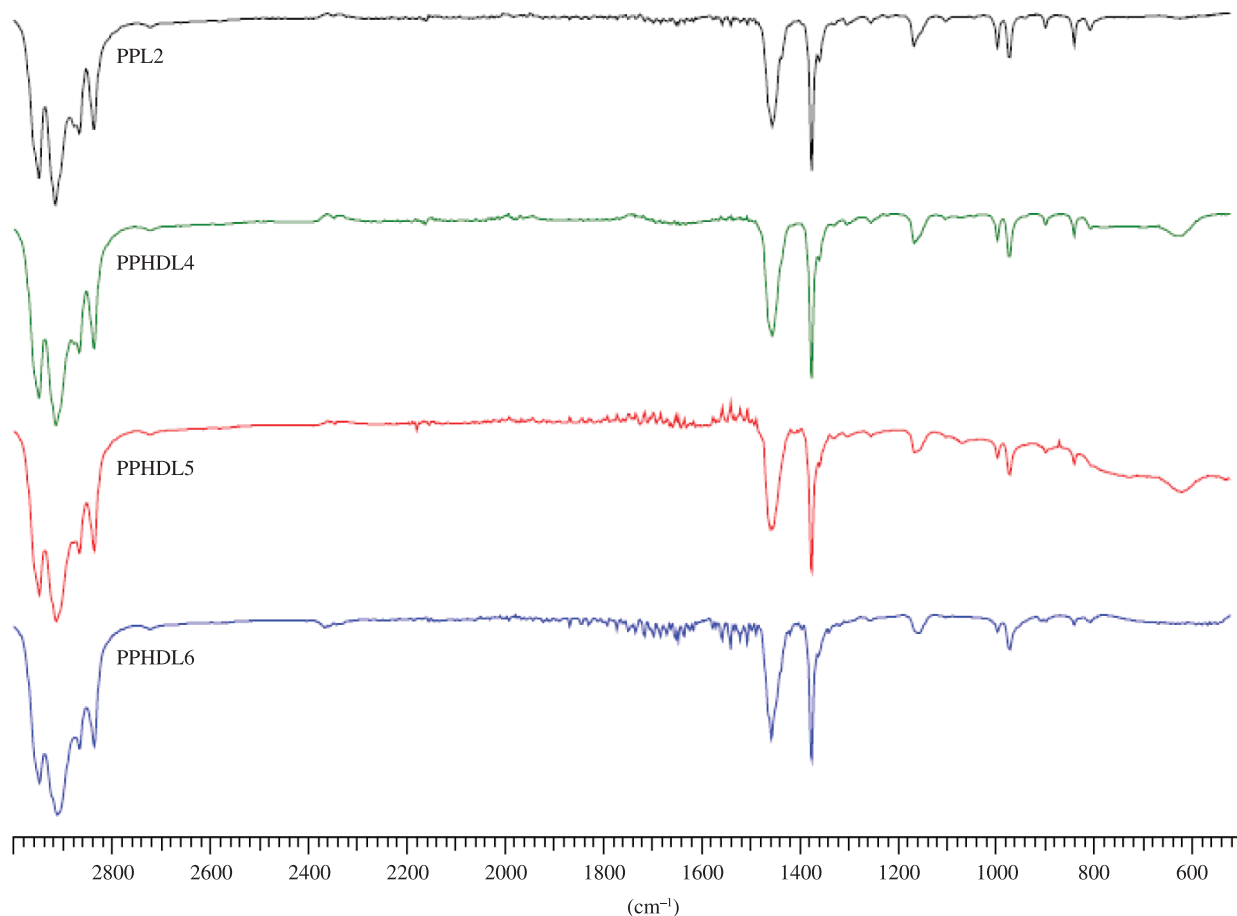


Figura 4. Espectro de FT-IR das amostras de polipropileno/1,5-hexadieno sintetizadas.

grupos CH se localizam em 890 cm^{-1} . A presença de uma estrutura cíclica de 5 carbonos é responsável pela banda a 850 cm^{-1} e pelo alargamento do pico em 1440 cm^{-1} . Admitindo-se que a presença de insaturação é devida apenas à ligação C=C na cadeia polimérica resultante da incorporação do dieno, como as análises não mostram a existência da banda de absorção em 910 e 1650 cm^{-1} , que é a região característica da insaturação, conclui-se que as duplas ligações insaturadas pendentes não existem, confirmando os resultados das análises de RMN- ^{13}C ^[17].

Conclusões

Foram produzidos copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno, contendo diferentes teores de comonômeros, em processos em lama e em massa com catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade. Foram avaliadas a densidade, as propriedades térmicas e mecânicas finais e a estrutura dos copolímeros obtidos.

A presença dos comonômeros causa redução das atividades dos catalisadores nas condições de teste realizadas e redução apreciável das propriedades térmicas e mecânicas do material final. Os estudos mostraram que a densidade dos polímeros, temperaturas de transição, módulo de rigidez, massa molar média e a cristalinidade diminuem com a incorporação do comonômero, uma vez que as cadeias laterais reduzem a organização da estrutura do copolímero. Os efeitos de densidade são mais apreciáveis no material que contém 1,5-hexadieno, enquanto que a redução dos valores de XS e os efeitos térmicos são mais evidentes nas amostras com 1-hexeno. Os resultados obtidos demonstram que a incorporação do 1,5-hexadieno leva à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e que o aumento dos teores de dieno levam à reticulação das cadeias, resultando na produção de material insolúvel nos solventes orgânicos usuais. As propriedades finais obtidas incentivam o desenvolvimento de novos grades para aplicações que requeiram menor peso e que não sejam criticamente afetadas pela redução da rigidez.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento), a FAPERJ (Fundação Carlos Chagas de Apoio a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) e a Quattor Petroquímica pelo apoio financeiro, PAM/COPPE pela realização das análises de DSC e Instituto de Macromoléculas/UFRJ pelas análises de RMN.

Referências Bibliográficas

1. Böhm, L. L. - Angew. Chem. Int. Ed., **42**, p.5010 (2003).
2. Chum, P. S. & Swogger, K. W. - Progr.Polym.Sci., **33**, p.797 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.003>
3. Matos, V.; Mattos, A. G. & Pinto, J. C. - J. Appl. Polym. Sci., **79**, p.2076 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20010314\)79:11%3C2076::AID-APP1017%3E3.0.CO;2-%23](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20010314)79:11%3C2076::AID-APP1017%3E3.0.CO;2-%23)
4. Silva, F. M. - "Estudo Sobre a Produção de Resinas Poliolefinicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno / 1-Butene", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2002).
5. Choi, K. Y. & Ray, W. H. - J. Macromol. Sci., **C25**, p.57 (1985).
6. Samson, J. J. C.; Weickert, G.; Heerze, A. E. & Westerterp, K. R. - AIChE J., **44**, p.1424 (1998). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690440620>
7. Tynys, A.; Eilertsen, J. L.; Seppala, J. V. & Rytter, E. - Polymer, **48**, p.2793 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.036>
8. Naga, N.; Shiono, T. & Ikeda, T. - Macromolecules, **32**, p.1348 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/ma9814144>
9. Lee, D.; Yoon, K.; Park, J. & Lee, B. - Eur. Polym. J., **33**, p.447 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00184-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00184-X)
10. Arnold, M.; Bornemann, S.; Schimmel, T. & Heinze, T. - Macromol. Symp., **181**, p.5 (2002). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900\(200205\)181:1%3C5::AID-MASY5%3E3.0.CO;2-E](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900(200205)181:1%3C5::AID-MASY5%3E3.0.CO;2-E)
11. Paavola, S.; Saarinen, T.; Lofgren, B. & Pitkanen, P. - Polymer, **45**, p.2099 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.053>
12. Marques, M. F. V. - "Estudo das Copolimerizações de α -Olefinas e Dienos com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2 ", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1995).
13. Soares, M. - "Flow Meter: Software para Aquisição de Dados das Reações de Polimerização", versão 1.0, Brasil (2007).
14. Brandolini, A. J. & Hillsborah, D. D. - "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", Marcel Dekker Inc., New York (2000).
15. Budavari, S.; O'Neil, M. J.; Smith, A. & Heckelman, P. E. - "The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals" (1989).
16. Odian, G. - "Principles of Polymerization" (2004).
17. Carvalho, G. M. X.; Mansur, H. S.; Vasconcelos, W. L. & Oréfice, R. L. - Polímeros, **17**, p.98 (2007).

Enviado: 21/04/11

Reenviado: 13/08/11

Aceito: 26/08/11