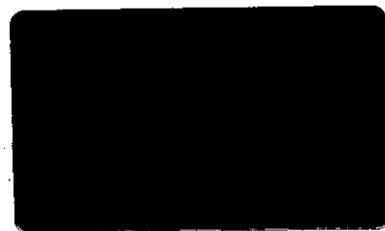


**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química**



**Estudo da Cinética de Cristalização de Polietileno Linear de Baixa  
Densidade: Influência da Microestrutura**

**Dissertação de Mestrado**

**Aluna: Lilian Satomi Hanamoto**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti**

200108116

**Campinas  
Outubro/2000**

## **AGRADECIMENTOS**

**Agradeço:**

**Ao meu pai**

**À minha irmã, Luciana, pelo incentivo à pesquisa.**

**À professora Maria Isabel Felisberti pela excelente orientação.**

**À FAPESP pelo suporte financeiro.**

**À professora Inez Valéria Pagotto Yoshida pelo uso do equipamento GPC-HT.**

**À Dow Chemical Company pela doação dos materiais utilizados neste trabalho.**

**Aos amigos do laboratório I-102 pela convivência agradável no dia-a-dia.**

**À Cássia, à Renata e à Sônia pela ajuda nas análises.**

**Ao pessoal da biblioteca, das oficinas, do desenho e do xerox.**

**À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.**

**Dedico esta dissertação ao Marcelo pelo apoio,  
paciência, amizade e amor, que me deram  
tranquilidade para realizar este trabalho.**

## RESUMO

Os polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) são copolímeros de etileno com  $\alpha$ -olefinas que apresentam algumas propriedades intermediárias em relação aos polietilenos de alta densidade e os de baixa densidade. Como os PELBD são uma classe de poliolefinas relativamente recentes, ainda existem poucos estudos na literatura sobre o seu comportamento em relação a cinética de cristalização. Sabe-se que dependendo do tipo de catalisador utilizado na sua fabricação ocorre a formação de diferentes tipos de microestruturas em relação a massa molar e sua distribuição, bem como a distribuição das ramificações na cadeia polimérica. Isto leva os PELBD a apresentarem diferentes características físicas e mecânicas entre si. Por isso faz-se necessário uma caracterização completa da microestrutura para entender a sua influência na cinética de cristalização.

Os objetivos deste trabalho foram a caracterização dos PELBD, copolímeros de etileno e 1-octeno, o desenvolvimento de uma metodologia de fracionamento de PELBD em solução por cristalização isotérmica e o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica pelo método de Ozawa e pelo método de Chuah/Guan/Chee para os PELBD não fracionados com diferentes microestruturas e suas frações. O aumento da concentração do comonômero resulta na diminuição da taxa de nucleação e também da taxa de cristalização global. Com relação à massa molar, a taxa de cristalização aumenta com a massa molar atingindo um valor máximo e, então, diminui com o aumento da massa molar. Este efeito é explicado pelo aumento da viscosidade e pelos efeitos de entrelaçamento.

## ABSTRACT

Linear low density polyethylene (LLDPE), an ethene and  $\alpha$ -olefin copolymer, shows intermediate properties between those characteristic of the high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE).

The crystallization kinetic of the LLDPE is not perfectly understood, but it is recognized that its microstructure plays an important role in this process.

The molecular weight, the molecular weight distribution and the comonomer distribution greatly depend on the catalytic system of the polymerization process. Consequently, a large range of the LLDPE polymers, with different physical and mechanical characteristics, can be found so, a complete characterization of the microstructure is necessary to understand its influence on the kinetic of the crystallization process.

The aims of this work are the characterization of the LLDPE, the development of a methodology of the polymer fractionation by isothermic crystallization in solution, and the study of the crystallization kinetic by non-isothermic methods, using differential scanning calorimetry. The kinetic data were analysed by Ozawa and Chuah/Guan/Chee methods. The results showed that the increase of the comonomer concentration in the LLDPE chain leads to a decrease of the nucleation and of the global crystallization rates. The increase of the molecular weight associated to the lower comonomer concentration in the polymer chain, gave rise to higher crystallization rate, that reaches a maximum value and then decrease. This behaviour was attributed to the increase of the viscosity and to the chain entanglements in the melt state.

**CURRICULUM VITAE****LILIAN SATOMI HANAMOTO**

Brasileira, casada, data de nascimento: 07/09/1973

**I. FORMAÇÃO**

- **MESTRADO EM QUÍMICA**  
Conclusão: Outubro/2000  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Título da Dissertação: "Estudo da Cinética de Cristalização de Polietileno Linear de Baixa Densidade: Influência da Microestrutura"  
Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti
- **BACHARELADO EM QUÍMICA**  
Conclusão: Julho/1998  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
- **LICENCIATURA EM QUÍMICA**  
Conclusão: Dezembro/1999  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
- **SEGUNDO GRAU**  
Conclusão: DEZEMBRO/1992  
EESG Ministro Costa Manso – São Paulo

**II. ATIVIDADES ACADÊMICAS****A. INICIAÇÃO CIENTÍFICA**

Título do projeto: "Determinação Fotométrica de Sulfeto por Análise em Fluxo Monossegmentado"

Orientador: Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Junior

**B. PARTICIPAÇÃO E APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO**

- **5º Congresso Brasileiro de Polímeros – ABPol**  
Título do trabalho: "Cristalização de Polietileno de Baixa Densidade Linear: Fracionamento em Solução por Cristalização Isotérmica"
- **2º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – CBRATEC**  
Título do trabalho: "Estudo da Cinética de Cristalização não-isotérmica de PELBD por DSC"
- **14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMaT**  
Título do trabalho: "Caracterização de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos diferentes tipos de Microestruturas"

**ABREVIATURAS**

CGC	Chuah/Gan/Chee
DMM	Distribuição da Massa Molar
DC	Distribuição de Comonomeros
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> - Infravermelho com transformada de Fourier
FCIEF	Fracionamento por Cristalização Isotérmica a partir do Estado Fundido
FCIS	Fracionamento por Cristalização Isotérmica a partir de Solução
FA	Fração do Affinity
FE	Fração do Elite 5400
FD	Fração do Dowlex 2045
GPC-HT	<i>Gel Permeation Chromatography – High Temperature</i> - Cromatografia de permeação a gel a alta temperatura
LCB	<i>Long Chain Branching</i> - Ramificações de cadeias longas
PE	Poliétileno
PELBD	Poliétileno Linear de Baixa Densidade
PEBD	Poliétileno de Alta Densidade
PEAD	Poliétileno de Baixa Densidade
RMN- <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
SCB	<i>Short Chian Branching</i> - Ramificações de cadeias curtas
TREF	<i>Temperature Rising Elution Fractionation</i> – Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura
TCB	Triclorobenzeno
ZN	Ziegler-Natta

**SÍMBOLOS**

$\alpha$	Grau de cristalização
C	Conversão (ou grau de cristalização)
$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão
$E_a$	Energia de ativação aparente
$\Phi$	Taxa de resfriamento
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar média ponderada

<b>Mw/Mn</b>	<b>Polidispersidade</b>
<b>n</b>	<b>Expoente de Avrami</b>
<b>T<sub>f</sub></b>	<b>Temperatura de fusão</b>
<b>T<sub>c</sub></b>	<b>Temperatura de cristalização</b>
<b>χ</b>	<b>Grau de cristalinidade</b>
<b>χ<sub>c</sub></b>	<b>Parâmetro de Ozawa</b>

**ÍNDICE GERAL**

**I. INTRODUÇÃO..... 1**

**2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS ..... 15**

**3. EXPERIMENTAL..... 16**

3.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)..... 16

    3.1.1. *Fusão e Cristalização*..... 16

    3.1.2. *Cristalização Não-Isotérmica*..... 16

3.2. FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO (FCIEF). .... 17

3.3. FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA A PARTIR DE SOLUÇÃO (FCIS) ..... 17

3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>13</sup>C (RMN - <sup>13</sup>C)..... 19

3.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... 19

3.6. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO A GEL A ALTA TEMPERATURA (GPC-HT) ..... 19

**4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 20**

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PELBD E SUAS FRAÇÕES..... 20

    4.1.1. *Caracterização por RMN-<sup>13</sup>C e espectroscopia de infravermelho (FTIR)* ..... 25

    4.1.2. *GPC-HT*..... 27

    4.1.3. *Comparação das propriedades físicas entre as frações das amostras do Affinity, Dowlex 2045 e Elite 5400.* ..... 56

    4.1.4. *Conclusão* ..... 57

4.2. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO ..... 58

    4.2.1. *PELBD não fracionados*..... 58

        4.2.1.1. *Aplicação do Modelo de Ozawa*..... 61

        4.2.1.2. *Aplicação do Modelo de Chuah, Gan e Chee (CGC)*..... 67

    4.2.2. *Cinética de Cristalização para as Frações*..... 71

    4.2.3. *Energia de ativação aparente* ..... 71

    4.2.4 *Aplicação do Modelo de Ozawa e o Modelo de CGC para as frações.* ..... 76

    4.2.5 *Influência da microestrutura na cinética de cristalização.*..... 81

**5. CONCLUSÃO..... 85**

**6. BIBLIOGRAFIA..... 86**

**APENDICE I ..... 88**

## I. INTRODUÇÃO

Os polietilenos (PE) são os polímeros sintéticos mais antigos e conhecidos da literatura, principalmente o polietileno de alta e o de baixa densidade (PEAD e PEBD, respectivamente). Com o desenvolvimento de novas tecnologias e catalisadores, surgiu talvez a mais importante classe: os polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD), que possui propriedades intermediárias com relação ao PEAD e PEBD.

Os PELBD são formados pela copolimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas (por exemplo: 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno). Ao contrário do PEBD convencional, que contém uma combinação aleatória de ramificações de cadeias curtas e longas, o PELBD tem quantidades controladas de ramificações de cadeias curtas (*short chain branching* - SCB) e comprimento constante, como ilustra a figura 1.

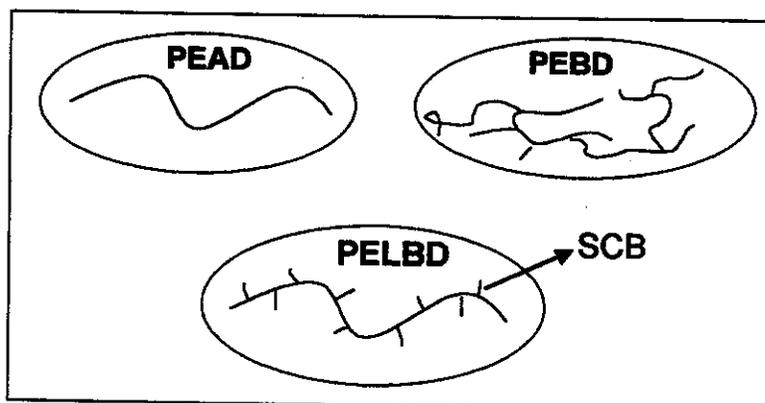


Figura 1. Ilustração da microestrutura dos diferentes polietilenos.

As SCB nos PEBD são geradas por iniciadores radiculares em reatores a alta pressão, enquanto que nos PELBD as SCB resultam da copolimerização de etileno com outra  $\alpha$ -olefina por um mecanismo de coordenação aniônica com o catalisadores de metais de transição, a baixa pressão e a temperatura ambiente. Essas propriedades levam o PELBD a ter alta cristalinidade, alto ponto de fusão e melhores propriedades mecânicas que o PEBD. Devido a essas propriedades, o PELBD tem tido um sucesso comercial nas últimas décadas. A sua maior aplicação tem sido na produção de filmes. Além disso, a exigência de novos filmes diferenciados capacita o PELBD a disputar continuamente o mercado. Por exemplo, os avanços tecnológicos para a produção de PELBD possibilita a produção de materiais capazes de formar filmes mais

transparentes. A alta transparência é necessária para numerosas aplicações de embalagens. Esse material também é muito utilizado na fabricação de sacos de lixos, recobrimentos industriais e agrícolas, entre outros, e principalmente na produção de embalagens alimentícias. Os filmes de PELBD freqüentemente apresentam uma alta resistência a deformação, a rasgos, a furos, maior alongamento e tenacidade que o PEBD. Os PELBD começaram a ser produzidos comercialmente no Brasil a partir de 1993 <sup>[1-4]</sup>.

O desenvolvimento de catalisadores de Ziegler-Natta (ZN) durante os últimos 40 anos é, sem dúvida, o principal responsável pelo crescimento do volume produzido e utilizado de plásticos poliolefinicos, apesar do desenvolvimento de iniciadores de radicais livres e da tecnologia de alta pressão para polimerizar o PE ainda serem as bases das indústrias de poliolefinas <sup>[3,4]</sup>. Com o desenvolvimento do catalisador de um único sítio, os catalisadores coordenados metalocênicos tem-se tornado igualmente importantes nas indústrias <sup>[3,4]</sup>.

A história dos PE se inicia com os de cadeias ramificadas, também conhecidos como PEBD. Esta classe de polímeros foi produzida pela Indústria Química Imperial Ltda., em 1933, utilizando-se o processo de polimerização de etileno sob altas pressões (>124 MPa), altas temperaturas (100°C - 300°C) e iniciador radicalar. Com a descoberta dos catalisadores ZN foi possível polimerizar etileno à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Novos catalisadores de polimerização que resultaram em polietilenos lineares, também conhecidos como PEAD, foram desenvolvidos independentemente pela Petróleo Phillips e pela Hoechst em meados de 1950, enquanto que o procedimento de polimerização para PE ramificados sofreu uma drástica mudança a partir de 1970 <sup>[5]</sup>.

Na década de 70, a Union Carbide desenvolveu um processo baseado em baixa pressão, fase gasosa e catalisador de leito fluído do tipo ZN para produzir um polietileno ramificado com cadeias curtas (PELBD) <sup>[5]</sup>. O catalisador de ZN possui um centro metálico ativo que pode ocupar uma grande variedade de sítios na estrutura cristalina, desse modo tem-se sítios catalíticos com diferentes reatividades (catalisador "multisítio"). Como consequência os produtos apresentam ampla distribuição de massa molar (DMM) e de outras características moleculares (concentração e tipo de comonômero ou tacticidade de poliolefinas) e um pobre controle da incorporação do

comonômero, comparativamente aos produtos obtidos por catalisadores de único sítio <sup>[3,4,6]</sup>. Como resultado, os primeiros PELBD eram basicamente uma mistura de diferentes polímeros, com diferentes massas molares e seqüências de distribuição de comonômero (DC) <sup>[5]</sup>.

Mitsui Petrochemical, Exxon Chemical, Dow Chemical e outras companhias concentraram seus esforços no desenvolvimento de catalisadores metalocênicos com um único sítio catalítico, e como resultado, uma nova geração de PELBD foi introduzida.

Em contraste com os catalisadores ZN, os metalocênicos possuem uma única espécie ativa com um tipo de coordenação bem definido (único sítio), que possibilita a obtenção de resinas com DMM estreita e uniforme e alto teor de comonômeros incorporado com distribuição homogênea, como ilustra a figura 2. Esses catalisadores têm sido usados industrialmente em reatores de alta pressão pela Exxon (tecnologia Exxpol) e em processos em solução pela Dow Chemical (tecnologia Insite) <sup>[3-8]</sup>. A Dow, recentemente, introduziu um outro tipo de PELBD que, além das SCB, possuem também pequenas quantidades controladas de ramificações de cadeias longas (*long chain branching* – LCB) na cadeia principal utilizando um catalisador de geometria tensionada <sup>[5,9,10]</sup>.

Os catalisadores metalocênicos são baseados em compostos ciclopentadiênicos de metais de transição, como titânio, zircônio e háfnio, e polimerizam eficientemente etileno e propileno, além de outras  $\alpha$ -olefinas lineares e cíclicas. Esses sistemas são capazes de polimerizar também o estireno e monômeros funcionalizados como cloreto de vinila, acrilonitrila e outros. O centro ativo de um catalisador metalocênico está localizado entre os dois anéis ciclopentadienila, formando um sanduíche. Desta forma, o centro ativo encontra-se protegido da influência imediata a sua volta, resultando em um único sítio catalítico. Este tipo de catalisador produz polímeros com estreita distribuição de todas as características moleculares e um mínimo de subprodutos indesejáveis: copolímeros altamente amorfos e de baixa massa molar no caso de PELBD e polipropileno atáctico (aPP) no caso de polipropileno isotáctico (iPP). Embora os produtos com estreita DMM possam não ser o produto desejado para uma aplicação em particular, vários catalisadores diferentes podem ser combinados para controlar essa distribuição e a tacticidade <sup>[4]</sup>. Além disso, atualmente a pesquisa sobre os catalisadores de ZN tem focalizado principalmente a redução dos multisítios e a mistura

desse catalisador com outros. As combinações de propriedades dessa nova geração de poliolefinas deverão ultrapassar em desempenho algumas das propriedades de materiais disponíveis no mercado, com grande potencial de aplicações em filmes, cabos e em plásticos de engenharia.

Desta forma a microestrutura dos diferentes PELBD em termos da DMM e da DC depende muito do sistema catalítico e das condições de polimerização [1-8,11].

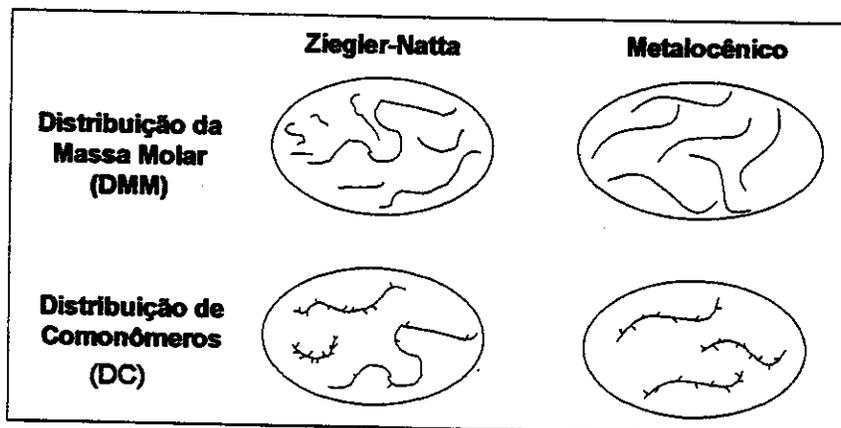


Figura 2. Ilustração comparativa das microestruturas dos PELBD produzidos por diferentes sistemas catalíticos.

Como ilustra a figura 3, a cristalinidade do PELBD, que influencia as suas propriedades mecânicas e óticas e, portanto, as suas aplicações, são afetadas pela massa molar e sua distribuição e pelo tipo de comonômero, sua concentração e distribuição ao longo da cadeia polimérica. O número e o comprimento dessas ramificações estão diretamente relacionadas com a concentração e a massa molar dessas  $\alpha$ -olefinas. Por exemplo, o propileno forma SCB de um átomo de carbono (grupo metila), o 1-buteno e o 1-hexeno formam SCB etila ou butila, respectivamente. A seleção de um comonômero para PELBD, em geral, é baseada na compatibilidade, no custo e nas propriedades do produto final.

De um modo geral, os PELBD têm como características o fato da massa molar média numérica ( $M_n$ ) ter uma relação inversa com o grau de SCB, como ilustra a figura 2, e uma relação direta com a temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ). Além disso, as frações ricas em etileno cristalizam-se independentemente das frações ricas em  $\alpha$ -olefinas, conforme verificado por Wilfong e Knight [12] para copolímeros etileno-1-

octeno. A densidade do PELBD está diretamente relacionada com a cristalinidade e seu aumento acarreta melhora das propriedades mecânicas <sup>[13]</sup>.

Cady <sup>[2]</sup> estudou a influência do tamanho do comonômero sobre algumas propriedades do PELBD com diferentes  $\alpha$ -olefinas (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno) verificando que quanto maior o tamanho da SCB, menor a concentração de  $\alpha$ -olefinas necessária para abaixar a  $T_f$  em relação a uma ramificação menor. Para um mesmo comonômero constatou-se que a  $T_f$  é menor para o PELBD com distribuição homogênea em relação ao PELBD com distribuição heterogênea da  $\alpha$ -olefina.

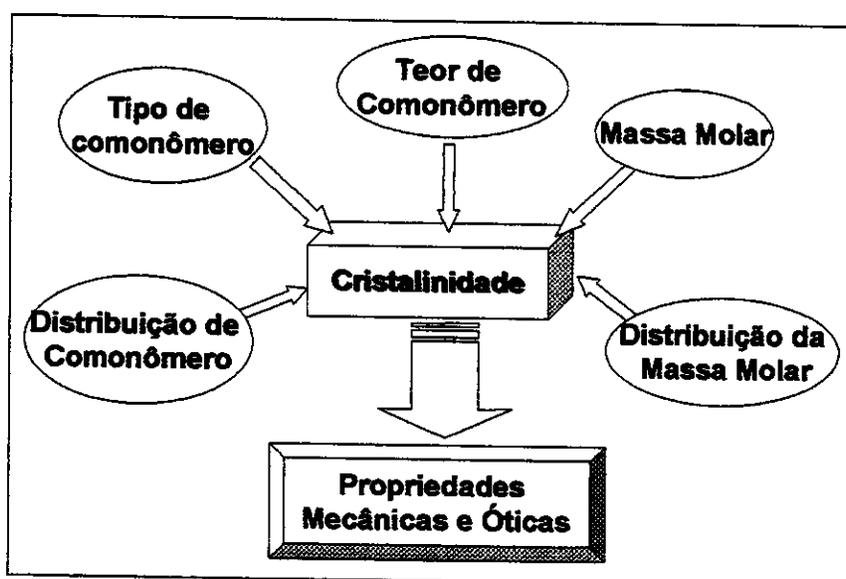


Figura 3. Fatores que influenciam a cristalinidade do material e, consequentemente, suas propriedades físicas, mecânicas e óticas.

O tipo e o teor de comonômero influencia também na formação de supraestruturas cristalinas (esferulitos e lamelas). Ao analisar a influência do comonômero na formação de supraestruturas, Failla e colaboradores <sup>[14]</sup> verificaram, através de medidas de espalhamento de luz de baixo ângulo (SALS), que a ordem estrutural de PELBD com uma dada massa molar e teor de comonômero, diminui com a seguinte ordem de comonômeros: buteno > hexeno > octeno. Além disso, observaram que as condições de cristalização influenciam na ordem supramolecular, como por exemplo no caso do poli(etileno-co-1-octeno), para o qual se observa a formação de esferulitos, somente a taxas de resfriamento baixas. Constatou-se ainda, através de difração de raio-X, que a espessura das lamelas no copolímero etileno-1-octeno é maior

comparativamente aos demais PELBD. Este resultado pode ser entendido com base no trabalho de Zhou e Hay <sup>[15]</sup>, que constataram que a energia superficial lateral de cristalitos depende do comonômero e está relacionada com a rejeição da SCB pela fase cristalina. Ou seja, quanto maior o comonômero, maior a sua rejeição da estrutura cristalina, o que acarreta o abaixamento da energia superficial lateral e, conseqüentemente, o aumento da espessura da lamela.

Utilizando-se as técnicas de espalhamento de raio-X de baixo e alto ângulo, SAXS e WAXS (*small- e wide-angle X-ray scattering*, respectivamente), Marigo e colaboradores <sup>[16]</sup> avaliaram a correlação entre a espessura da lamela e o teor de comonômeros. Para tanto utilizaram copolímeros de etileno e 1-hexeno, com diferentes teores de comonômeros, obtidos via catálise ZN, e com massas molares próximas. Através da análise por WAXS verificou-se que o aumento do teor de comonômero causa a expansão da cela unitária, indicando a inclusão parcial de cadeias laterais nas regiões cristalinas. Este efeito é similar ao observado por De Foor e colaboradores <sup>[17]</sup> para poli(etileno-co-1-octeno). O SAXS permite a estimativa da espessura das lamelas e, no caso dos PELBD estudados, constatou-se um aumento na distribuição de espessuras das lamelas e nos “defeitos” do cristal. Observou-se ainda um aumento da espessura da lamela com o aumento do teor de 1-hexeno.

Fu e colaboradores <sup>[5]</sup> demonstraram que a cristalização de frações de cadeias com diferentes teores de comonômero pode ocorrer de forma independente, uma vez que as cadeias com diferentes graus de SCB tendem a segregar fases. Neste caso, em um sistema resfriado a taxas suficientemente elevadas para evitar a segregação das cadeias, as frações de cadeias com diferentes teores de comonômero vão cristalizar uma após a outra, tendo sempre como núcleos para a cristalização os cristais já formados da fração de mais alta  $T_c$ , com exceção da primeira. No caso de haver segregação, cada fração sofrerá uma cristalização independente. Estas conclusões foram obtidas a partir de estudos de cinética de cristalização acompanhado por DSC e por microscopia ótica.

Como relatado, a cristalinidade é um fator importantíssimo na determinação das propriedades físicas, mecânicas e óticas de PELBD. Neste contexto, o estabelecimento do comportamento da cristalização com a microestrutura faz-se necessário. Na literatura, encontramos apenas o trabalho de Zhou e Hay <sup>[15]</sup>, que avalia a influência do

comonômero e sua distribuição sobre a  $T_f$ , a  $T_c$  e sobre a cinética de cristalização de PELBD com 1-buteno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno. Os PELBD estudados apresentavam diferentes características além do tipo do comonômero, tais como no índice de fluidez e no teor de comonômero. Com isto o estabelecimento de relações entre a microestrutura e a cinética de cristalização ficou comprometido. Apesar disto, algumas conclusões do trabalho são importantes e até previsíveis. Por exemplo, constatou-se que o aumento do teor de comonômero leva à diminuição da velocidade de cristalização e que os comonômeros 1-octeno e o 4-metil-penteno influenciam mais a cinética de cristalização do que o 1-buteno.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN- $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação a gel a alta temperatura (GPC-HT) e difração de raio-X são técnicas imprescindíveis para a caracterização de PELBD com relação a massa molar e sua distribuição, para a determinação do teor e distribuição de comonômeros e para a diferenciação de heterogeneidade inter- e intramolecular. A utilização destas técnicas está muito bem estabelecida na literatura [5,7,11-24].

A espectroscopia de RMN- $^{13}\text{C}$  e a espectroscopia de FTIR tem sido instrumentos básicos na determinação do teor e tipo de ramificação em PE [19-23].

O método de FTIR utiliza a banda de absorvância do grupo metila em torno de  $1378\text{ cm}^{-1}$  para a determinação do teor de SCB. Este método apresenta algumas limitações como, por exemplo, a absorvância deve ser corrigida devido a interferência dos grupos metilenos e de outras bandas. A frequência de absorção dos grupos metilas também são, em alguns casos, dependente do tipo de ramificação e da cristalinidade. Este tipo de problema ocorre na análise quantitativa de ramificações de copolímeros de etileno com dois ou mais tipos de comonômeros. Entretanto, o método de FTIR tem algumas vantagens distintas sobre o método de RMN- $^{13}\text{C}$ , relativas ao tempo de análise e ao custo. Pela análise de FTIR é possível determinar o teor de ramificação,  $\text{CH}_3$ , por dois métodos. O método mais utilizado depende de pelo menos um padrão bem definido [11, 21], que pode ser obtido por RMN- $^{13}\text{C}$ , fornecendo o teor de ramificação,  $\text{CH}_3$ , por 1000 átomos de carbono. O outro método [22] utiliza o grupo  $-\text{CH}_2-$  como padrão interno e depende da densidade do material.

O método de RMN-<sup>13</sup>C tem a vantagem de ser um método absoluto, que não necessita de padrões e especificações da amostra, desde que a localização das ressonâncias sejam identificadas para cada tipo de ramificação. As ramificações menores que 6 carbonos podem ser bem distinguidas no espectro de RMN-<sup>13</sup>C, porém as ramificações maiores que 6 carbonos não podem ser diferenciadas das ramificações longas [19].

Os efeitos da quantidade de ramificações e da massa molar sobre as propriedades dos PELBD não são facilmente diferenciadas porque a massa molar das frações está inversamente relacionada à sua quantidade de SCB. Desse modo, o fracionamento do PELBD é necessário para o estudo da influência da quantidade e distribuição de SCB na cinética de cristalização, na morfologia da fase cristalina e no comportamento das frações. Devido às quantidades muito limitadas de material obtido pelas técnicas de fracionamento convencionais, os estudos com relação à influência da microestrutura nas propriedades desses materiais tem-se focalizados na estrutura cristalina, mais que nas propriedades mecânicas. Como o esperado, a quantidade de ramificações influencia fortemente o comportamento da cristalização e do fundido, e o grau de cristalinidade das frações. A técnica de fracionamento mais utilizada tem sido o fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF) [11-13,15,17,25-27], que baseia-se no princípio de que para uma determinada temperatura a solubilidade da fração de um polímero semicristalino está relacionada com a concentração de SCB através do grau de cristalinidade. Porém, esta técnica apresenta um alto custo de implementação. Portanto, fez-se necessário implementar um método alternativo mais simples e barato que fosse capaz de fornecer informações semelhantes aos obtidos por TREF.

A determinação da massa molar e sua distribuição também é fundamental com relação a caracterização da microestrutura dos polietilenos. A cromatografia de permeação a gel a alta temperatura (GPC-HT) é a técnica mais utilizada para esse fim [7, 12].

O equipamento para GPC-HT é um tipo mais específico de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Em comparação ao HPLC convencional, o GPC-HT é, geralmente, uma técnica mais cara, porque freqüentemente envolve o uso de cromatógrafos específicos que utiliza colunas próprias para alta

temperatura (até 145°C). O modo de separação do soluto é por exclusão de tamanho, que não é reativa e pouco abrasiva, onde as moléculas de maior massa molar e, portanto, maior volume hidrodinâmico, são retidas por menos tempo na coluna por serem excluídas dos poros da fase estacionária <sup>[28,29]</sup>, como mostra a figura 4.

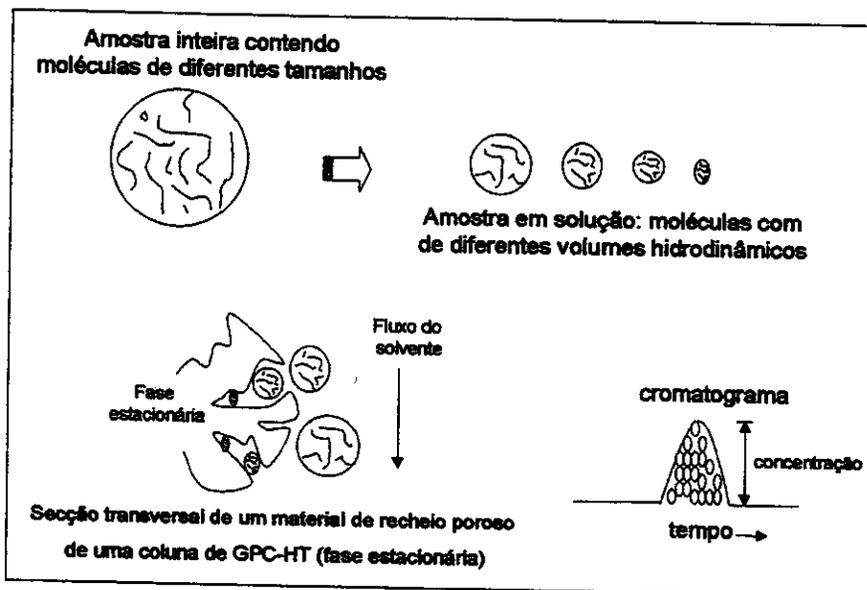


Figura 4. Modo de separação do GPC-HT.

Pela figura 4, podemos observar que as moléculas do polímero são separadas pelo seu volume hidrodinâmico. A altura do pico no cromatograma de sinal pelo tempo está relacionada com a concentração e a largura com a DMM, ou polidispersidade, do polímero. Esta técnica fornece valores de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_{z+1}$ , onde <sup>[28,29]</sup>.

- $M_n$  é a massa molar numérica média. As moléculas de menor massa molar tem uma maior contribuição no resultado da medida. Desta forma, o  $M_n$  pode ser relacionado com as propriedades coligativas, para as quais o número de moléculas é importante;
- $M_w$  é a massa molar média ponderada. Cada molécula tem uma contribuição no resultado da medida. Este parâmetro pode ser relacionado com as propriedades de *bulk*, que são associadas com grandes deformações, como a viscosidade e a tenacidade;
- $M_z$  é a massa molar z-médio. As moléculas de massa molar alta tem uma maior contribuição no resultado da medida. Este parâmetro pode ser relacionado com a elasticidade do fundido;
- $M_{z+1}$  é a massa molar média mais alta que pode ser calculada.

As condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização influenciam conjuntamente as características do sistema resultante, entre as quais temos as dimensões dos cristalitos, o grau de cristalinidade, a estrutura dos cristalitos e das regiões interfacial ou amorfas, e, finalmente, a superestrutura ou morfologia. Como um resultado desses parâmetros, as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas de um polímero semi-cristalino variam, afetando sua utilização industrial e tecnológica. No processo de fabricação, a cristalização é governada pela história térmica, como a temperatura e a taxa de resfriamento no processamento, a possibilidade de orientação das cadeias, durante o processamento envolvido, etc. Estes fatores possibilitam a obtenção de uma variedade de propriedades finais para um material <sup>[30,31]</sup>.

A transformação de um polímero do estado fundido para um sistema semi-cristalino não é instantânea. O estudo deste processo é o propósito da cinética de cristalização, que está relacionada com a cristabilidade e morfologia polimérica.

A cristalização é normalmente descrita em termos da nucleação e subsequente crescimento de uma nova fase dentro de uma fase existente. O início da cristalização é causado por uma mudança no estado termodinâmico do sistema. A partir de então, o desenvolvimento da cristalização, e sua velocidade, são determinados por uma cinética de processo. A taxa de cristalização depende da relação entre as taxas do processo de nucleação e de crescimento dos cristais. As taxas de nucleação são altas à baixas temperaturas de cristalização, enquanto que altas temperaturas favorecem o crescimento dos cristais, devido a alta mobilidade das cadeias <sup>[31]</sup>.

O grau de cristalização é definido por <sup>[31]</sup>:

$$\alpha = \frac{\text{massa das partículas cristalizadas}}{\text{massa total do polímero cristalizável}} = \frac{\rho_c \sum V_i(t)}{\rho_l V_0} \quad (1)$$

para  $i = 0$  até  $m$ ,

onde: para  $t = 0 \Rightarrow \sum V_i(0) = 0 \quad \therefore \alpha = 0$ ,

para  $t \rightarrow \infty \Rightarrow \sum V_i(\infty) \rightarrow 1 \quad \therefore \alpha \rightarrow 1$

Na equação (1)  $\rho_c$  e  $\rho_l$  são as densidades da partícula e do líquido, respectivamente, e  $m$  é o número de partículas. Em geral, e em contraste com os metais, a fase cristalina dos polímeros depende da  $T_c$  e de outros fatores, e pode mudar com o tempo e ao longo da distância do raio do esferulito durante a cristalização. É,

portanto, necessário distinguir entre grau de cristalização,  $\alpha$ , como definido acima, e grau de cristalinidade,  $\chi$ , que é a fração de material cristalino em relação a massa total de amostra <sup>[31]</sup>, que inclui a fase amorfa.

Além disso, normalmente assume-se que o processo de cristalização obedece o princípio da aditividade. Este princípio assume que a taxa instantânea de transformação é uma função somente da temperatura e da quantidade transformada, e que ela não é dependente da história térmica da transformação. Ele permite que a taxa de transformação possa ser escrita na forma <sup>[31]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{h(T)}{g(\alpha)} \quad (2)$$

onde  $h(T)$  é uma função somente da temperatura e  $g(\alpha)$  é uma função somente da quantidade transformada. As duas funções podem ser obtidas das teorias clássicas de nucleação e crescimento. Essas funções descrevem a cinética microscópica de cristalização, com relação aos movimentos moleculares e às interações. A descrição macroscópica da cinética de cristalização está relacionada com os aspectos geométricos e espaciais do processo de crescimento <sup>[31]</sup>.

O estudo da cristalização sob condições não-isotérmicas é muito mais complicado que para as condições isotérmicas devido a presença de mais de uma variável. A temperatura como uma função do tempo,  $T(t)$ , deve ser levada em conta em todo o tratamento teórico. Para as condições isotérmicas, cada medida é feita a uma temperatura fixa e isto limita os problemas com relação à variação dos parâmetros físicos com  $T(t)$ . Entretanto, é de grande interesse o estudo da cristalização numa mudança contínua do meio, uma vez que os processos industriais procedem geralmente sob condições não-isotérmicas.

Numa situação real as condições externas mudam continuamente, o que torna o tratamento de cristalização não-isotérmico interessante no ponto de vista prático.

As análises da cristalização global sob condições isotérmicas utilizam, em geral, a equação de Avrami, que permite calcular a fração cristalina o grau de cristalização como uma função do tempo,  $\alpha(t)$  <sup>[15]</sup>. O tratamento de Avrami introduziu a noção de "phantom" ou núcleos fictícios dentro da fase transformada. Matematicamente, isto permite que a quantidade da transformação de fase seja convenientemente

determinada, levando em consideração os efeitos da sobreposição dos cristalitos pela subtração dos núcleos fictícios que se desenvolvem e crescem<sup>[30,32-34]</sup>.

A forma geral da equação de Avrami é<sup>[31]</sup>:

$$1 - \alpha(t) = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

onde  $\alpha(t)$  é a fração cristalina no material cristalizável, ou grau de cristalização, para um tempo  $t$ ;  $k$  e  $n$  são constantes típicas de uma dada morfologia e tipo de nucleação.  $K$  é a taxa de cristalização, que é constante a uma dada temperatura;  $n$ , um número inteiro, é o índice de Avrami, e contém informações sobre a nucleação e a geometria do cristalito em crescimento.

A equação (3) pode ser rearranjada numa forma mais usual:

$$\log\{-\ln[1 - \alpha(t)]\} = \log k + n \log(t) \quad (4)$$

O gráfico de  $\log\{-\ln[1 - \alpha(t)]\}$  por  $\log(t)$  fornece uma reta de inclinação  $n$  e coeficiente linear  $\log k$ .

A relação de Avrami é válida somente para o início do processo de cristalização. Se o valor de  $\rho_c/\rho_l$  é constante durante o processo de cristalização, então o expoente de Avrami,  $n$ , tem um valor inteiro e está unicamente relacionado com a taxa de nucleação e com a morfologia das partículas em crescimento. Entretanto, experimentalmente é freqüente o expoente de Avrami ser um número fracionário. Há 4 razões elementares para este efeito<sup>[30]</sup>:

- i) A razão  $\rho_c/\rho_l$  varia durante o processo de cristalização, se a razão diminui o valor de  $n$  diminui também;
- ii) A verdadeira taxa de nucleação varia durante o processo de cristalização, se ele diminui o valor de  $n$  diminui também;
- iii) A taxa de crescimento muda durante o processo de cristalização, se ela diminui o valor de  $n$  diminui também;
- iv) A morfologia dos cristalitos em crescimento muda durante o processo de cristalização, por exemplo, de um crescimento colunar (transcristalino) para um esferulíto, sendo que neste caso o valor de  $n$  aumenta.

O expoente de Avrami é influenciado pela massa molar do polímero, pelo tipo de nucleação e pela cristalização secundária e, em geral, pela temperatura, embora esta última influência seja pequena.

Com relação ao processo de cristalização não-isotérmico, foram desenvolvidos vários métodos para o estudo dos parâmetros cinéticos e a maioria das formas propostas são baseadas na equação de Avrami <sup>[30,31]</sup>.

Ozawa, por exemplo, avalia o efeito da taxa de resfriamento na dinâmica de cristalização pela equação de Avrami propriamente modificada. Este método pode ser usado quando a cristalização ocorre a uma taxa constante de resfriamento. De acordo com a teoria de Ozawa, o grau de cristalização a uma temperatura  $T$ ,  $\alpha(T)$ , pode ser calculada como <sup>[30,31,35]</sup>.

$$-\ln[1 - \alpha(T)] = \frac{\chi_c(T)}{\phi^n} \quad (5)$$

onde  $\Phi$  é a taxa de resfriamento,  $n$  é o expoente de Avrami e  $\chi_c$  é uma função da cristalização por resfriamento.

Da equação (5) segue que:

$$\log\{-\ln[1 - \alpha(T)]\} = \log \chi_c(T) - n \log \phi \quad (6)$$

Dessa forma é possível obter  $n$  e  $\chi_c$  pelo gráfico de  $\log\{-\ln[1 - \alpha(T)]\}$  por  $\log \Phi$ .

O estudo da cinética de cristalização de PELBD, tanto isotérmica quanto não isotérmica descrito na literatura, é voltado principalmente para a análise de suas blendas.

Gupta e colaboradores <sup>[36]</sup> e Rana <sup>[37]</sup> estudaram o efeito da cocrystalização da blenda de PEAD/PELBD nos parâmetros cinéticos obtidos por cristalização isotérmica e não isotérmica.

Gupta e colaboradores <sup>[36]</sup> propuseram um método para a avaliação da cinética de cristalização não isotérmica a partir das equações de Arrhenius e de Avrami. Neste método leva-se em consideração o deslocamento da temperatura correspondente ao máximo do pico de cristalização em função de  $\Phi$ . Desta forma, eles verificaram uma variação contínua e linear do expoente de Avrami ( $n$ ) com a razão de PEAD/PELBD, onde  $n$  diminui com o aumento do teor de PELBD, que poderia ser atribuída ao efeito de diferentes nucleações e não a diferenças no tipo de crescimento cristalino, própria da cocrystalização dos dois componentes.

Rana <sup>[37]</sup> determinou o tempo de meia vida,  $t_{1/2}$ , utilizando a equação de Avrami, e constatou que este não varia linearmente com a razão PEAD/PELBD, identificando

três regiões distintas: uma região rica em PEAD, uma com o teor médio dos dois componentes e outra região rica em PELBD. Para as blendas ricas em PEAD há um aumento de  $t_{1/2}$  com o aumento do teor de PELBD e uma diminuição da cristalinidade. Além disso, a diminuição de  $t_{1/2}$  está relacionado com um menor tamanho de cristalito e uma distribuição mais estreita.

Shanks e colaboradores <sup>[38]</sup> estudaram a miscibilidade de polipropileno isotático (iPP) com vários tipos de PE através dos parâmetros cinéticos de Avrami obtidos por cristalização isotérmica. A imiscibilidade é verificada quando o parâmetro de  $t_{1/2}$  da blenda for igual ao  $t_{1/2}$  do iPP puro e, desta forma, o PE não afeta a cinética de cristalização do iPP. Shanks e colaboradores observaram que, de todas as blendas estudadas, as blendas de iPP/PELBD são parcialmente miscíveis e que o aumento do índice de fluidez (MFI) dos PE diminui o  $t_{1/2}$  devido à maior difusão das cadeias.

Minkova e Magagnini <sup>[39]</sup> estudaram a cinética de cristalização isotérmica e não-isotérmica da blenda de PELBD com um polímero líquido semiflexível (SBH) utilizando o método de Avrami e de Harnisch e Muchik. O método de Harnisch e Muchik para a cristalização não-isotérmica baseia-se na equação

$$n = \frac{1 + \left\{ \ln \left[ \frac{C_1'}{(1-C_1)} \right] - \ln \left[ \frac{C_2'}{(1-C_2)} \right] \right\}}{\ln \left( \frac{\phi_2}{\phi_1} \right)} \quad (7)$$

onde  $C_i$  é a fração cristalina (ou conversão),  $C_i'$  é a derivada de  $C_i$  com a temperatura,  $\phi_i$  é a taxa de resfriamento e  $n$  é o expoente de Avrami. Desta forma, Minkova e Magagnini verificaram que a blenda PELBD/SBH possui semelhanças com um compósito, onde o SBH parece não alterar o mecanismo de cristalização não isotérmico ( $n$  constante). Porém o aumento do teor de SBH diminui o  $t_{1/2}$  do PELBD, determinado pela cristalização isotérmica, indicando que o SBH atua como agente nucleante.

## 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

De um modo geral, os trabalhos encontrados na literatura sobre o PELBD buscam estabelecer correlações entre a microestrutura do copolímero e as suas propriedades. A metodologia para a caracterização da massa molar e sua distribuição, para a determinação do teor e distribuição de comonômeros e para a diferenciação da heterogeneidade inter- e intramolecular está muito bem estabelecida. As informações obtidas da literatura permitem traçar um quadro geral do comportamento do PELBD com relação a cristalização. Dentre os principais fatores que afetam a cristalização e o grau de cristalinidade tem-se: o comonômero, o teor e a distribuição de comonômeros e a massa molar e sua distribuição. Os estudos de cinética de cristalização só foram realizadas com PELBD com diferentes massas molares, tipo e teor de comonômero, não sendo possível o estabelecimento da influência de cada um destes fatores na cristalização. Além disso, na literatura o estudo da cinética de cristalização não isotérmica basicamente restringe-se a blendas de PELBD.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo o estudo da cinética de cristalização dos PELBD com diferentes microestruturas. Para tanto, foram utilizados três PELBD, poli(etilenos-co-1-octeno), com índice de fluidez de 1,0 g/10 min e com diferentes teores de comonômeros e microestruturas. Os diferentes PELBD foram fracionados segundo a metodologia do fracionamento a partir de solução por cristalização isotérmica devidamente adaptada para as condições de laboratório. Os PELBD e suas frações foram caracterizados segundo as suas microestruturas, sendo os resultados apresentados no item 4.1. A cinética de cristalização dos PELBD não fracionados e de suas frações foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando-se os métodos de Ozawa <sup>[35]</sup> e de Chuah/Guan/Chee para o tratamento de dados. Os resultados desta etapa encontram-se no item 4.2 <sup>[40]</sup>.

### 3. EXPERIMENTAL

A tabela 1 apresenta as características dos diferentes PELBD comerciais utilizados neste trabalho, fornecidas pela Dow Chemical Company<sup>[41]</sup>.

Os PELBD foram caracterizados por DSC, RMN-<sup>13</sup>C, FTIR e GPC.

Tabela 1. PELBD comerciais fornecidas pela Dow Chemical Company.

	Affinity	Elite 5400	Dowlex 2045
catalisador	Metaloceno	Metaloceno/ZN	ZN
IF (g/10 min) *	1	1	1
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) **	0,902	0,916	0,920
Comonômero	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Ramificação	hexila e LCB	hexila	hexila

\*Índice de fluidez, \*\* densidade (fornecidos pelo fabricante)

#### 3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com índio, sendo utilizados porta amostras herméticos de alumínio.

##### 3.1.1. Fusão e Cristalização

Para a determinação da  $T_F$ , da  $T_C$  e do  $\chi$  foram conduzidos experimentos consistindo de uma rampa de aquecimento, uma de resfriamento e novamente uma de aquecimento, todas à taxa de 10 °C/min no intervalo de temperatura de 20 °C a 150 °C. Manteve-se um isoterma de 5 minutos a 150 °C ao final do primeiro aquecimento para apagar a história térmica. As  $T_F$  e  $T_C$  foram obtidas assumindo-se as temperaturas correspondentes ao mínimo e ao máximo do pico nas curvas do segundo aquecimento e do resfriamento, respectivamente.

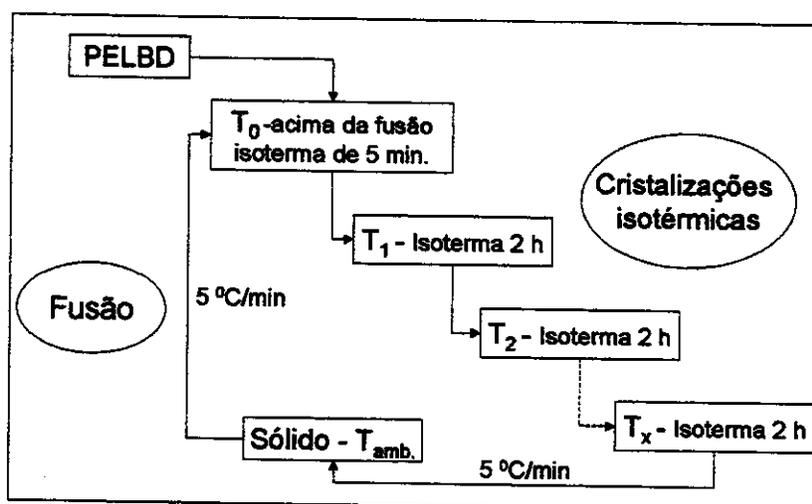
##### 3.1.2. Cristalização Não-Isotérmica

Inicialmente deixou-se a amostra em isoterma por 5 minutos à 150 °C, para apagar a história térmica. Em seguida, resfriou-se as amostras até 10 °C, variando a taxa de resfriamento de 1, 3, 5 e 10 °C/min. Em alguns casos, foi necessário fazer um

resfriamento também a taxa de  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  devido a alta relação sinal/ruído presente nas curvas obtidas à taxa de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2. Fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido (FCIEF).

Fez-se um fracionamento isotérmico a partir do estado fundido no forno do DSC, seguindo o método: (1) Resfriamento rápido de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  até uma temperatura de cristalização  $T_1$ ; (2) Isotherma de 120 minutos a  $T_1$ ; (3) Resfriamento rápido até  $T_2$  ( $T_2 = T_1 - 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); (4) Isotherma de 120 min em  $T_2$ ; (5) Idem até atingir  $T_x$  ( $T_1 - x.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); (6) Isotherma de 120 min a  $T_x$  (7) Resfriamento de  $T_x$  até  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (8) Isotherma de 2 min; (9) Aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (10) Resfriamento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , conforme esquema 1.



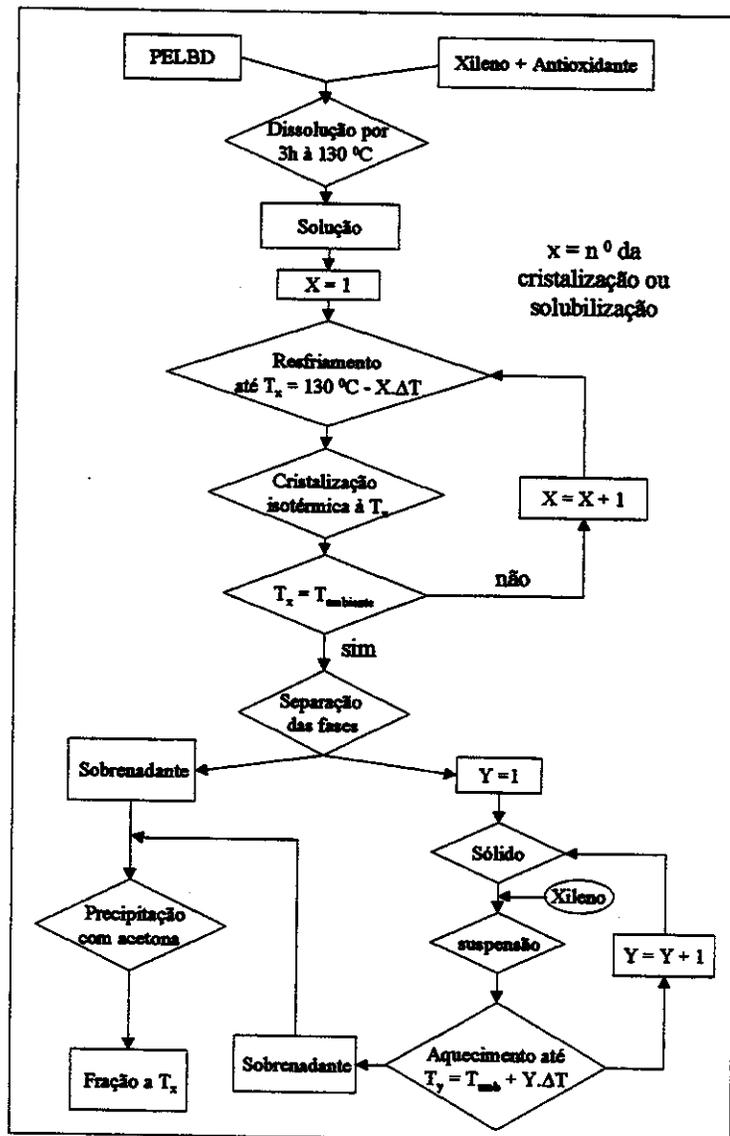
Esquema 1. Fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido (FCIEF) do PELBD, através da técnica de DSC.

### 3.3. Fracionamento por cristalização isotérmica a partir de solução (FCIS)

O aparato para o fracionamento dos PELBD consiste basicamente de um banho de óleo de silicone, de uma chapa de agitação e aquecimento com controle de temperatura à qual está acoplado um termômetro de contato, um recipiente de vidro para a amostra em solução e um agitador mecânico.

Partiu-se da dissolução de 6g de PELBD em 240ml de xileno (solução 2,5% de PELBD) e 0,1% de antioxidante Irganox 245, que é um fenol impedido, à  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Adicionou-se a essa solução cerca de 25% de sílica, cuja função é o de suporte para a

cristalização. A cristalização foi conduzida isotermicamente, por 6 horas para o Dowlex 2045 e 12 h para os demais PELBD, à diferentes temperaturas em ordem decrescente de 10 em 10 °C ( $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ ) até atingir 30 °C para o Dowlex 2045 e 20 °C para o Elite 5400 e de 5 em 5 °C até atingir 30 °C para o Affinity, conforme o esquema 2.



Esquema 2. Fracionamento por cristalização isotérmica a partir de solução (FCIS) do PELBD.

Devido aos resultados da análise de FCIEF, onde o Affinity apresentou menor número de frações, diminuiu-se o  $\Delta T$  para 5° C a fim de conseguir um melhor fracionamento desse material. Após a cristalização, obteve-se as frações pelo caminho inverso, isto é, pela solubilização a diferentes temperaturas, separando-se o

sobrenadante e adicionando-se mais 50 ml de solvente para a dissolução da próxima fração. As temperaturas de solubilizações foram as mesmas de cristalização, com exceção da primeira frações de Affinity que foi solubilizada a 27 °C.

#### 3.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN - $^{13}\text{C}$ )

Dissolveu-se aproximadamente 0,3 a 0,4g de amostra em 3 ml de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) à 140 °C e adicionou-se benzeno deuterado. Utilizou-se o equipamento Varian-Gemini 2000 e Bruker – 300AC/P para análise, nas seguintes condições:

- 75,4 MHz com transformada de Fourier (FT);
- pulsos de 90 °;
- 15 s de retardamento (delay) entre os pulsos;
- com efeito Overhauser Nuclear (*Nuclear Overhauser Effect*- NOE);
- sem acoplamento de próton;
- temperatura de 125 °C.

#### 3.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Preparou-se filmes das amostras por moldagem à 160 °C e 11MPa. Já os filmes das frações do PELBD foram obtidos por dissolução das amostras em xileno à 130 °C, seguida de evaporação lenta do solvente em placas de Petri em atmosfera de  $\text{N}_2$  e, posterior, secagem à vácuo à 90°C por três dias.

Utilizou-se o equipamento Bomem MB Series com 11 scans / min, resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ , 16 scans de varredura, de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.6. Cromatografia de Permeação a Gel a Alta Temperatura (GPC-HT)

Utilizou-se o equipamento da Waters, modelo 150 C, equipado com 3 colunas lineares HT4, HT5, HT6 e 1,2,4 – triclorobenzeno (TCB) como fase móvel. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno num intervalo de massa molar de  $10^4$  a  $10^7$  g/mol.

Dissolveu-se cerca de 0,03 g de amostra em 4 ml de TCB com 0,001% de antioxidante Irganox 1076. As análises foram realizadas a 140 °C, com fluxo de 1ml/min e volume de injeção de 150  $\mu\text{L}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos PELBD e suas frações

Na figura 5 encontram-se as curvas de DSC para os PELBD normalizadas com relação a massa, mostrando a etapa de resfriamento e o segundo aquecimento. A entalpia de fusão, correspondente à área do pico endotérmico no segundo aquecimento, foi utilizada no cálculo do grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade ( $\chi$ ) e as temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) encontram-se na tabela 2. O  $\chi$  foi calculado a partir da equação abaixo:

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \times 100$$

considerando-se o  $\Delta H = 293$  J/g para o PEAD 100 % cristalino [12,28].

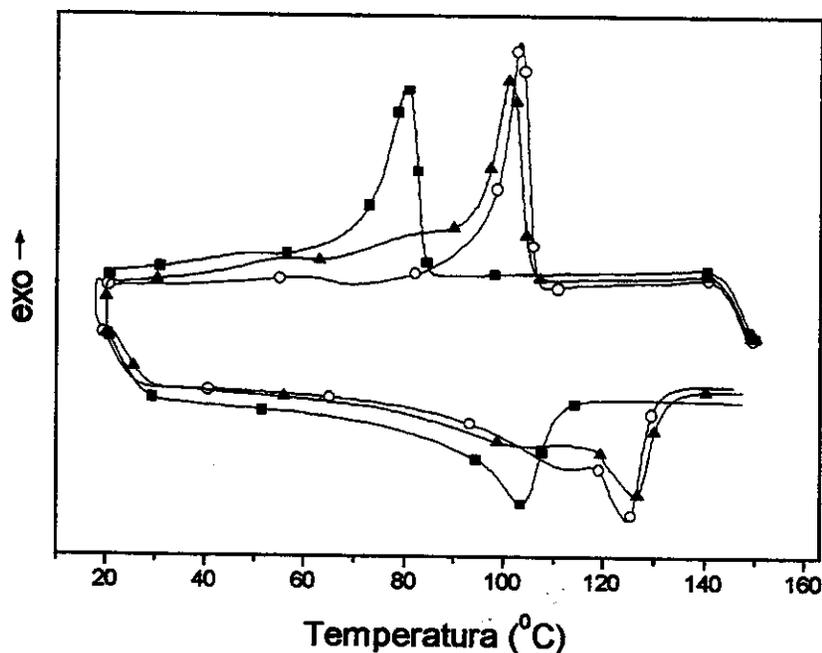


Figura 5. Curvas de DSC à taxa de 10 °C/min obtidos sob atmosfera de argônio, normalizadas com relação a massa, para os diferentes PELBD: (■) Affinity, (○) Dowlex 2045 e (▲) Elite 5400.

Tabela 2. Temperatura de fusão,  $T_f$ , de cristalização,  $T_c$ , e grau de cristalinidade,  $\chi$ , das amostras.

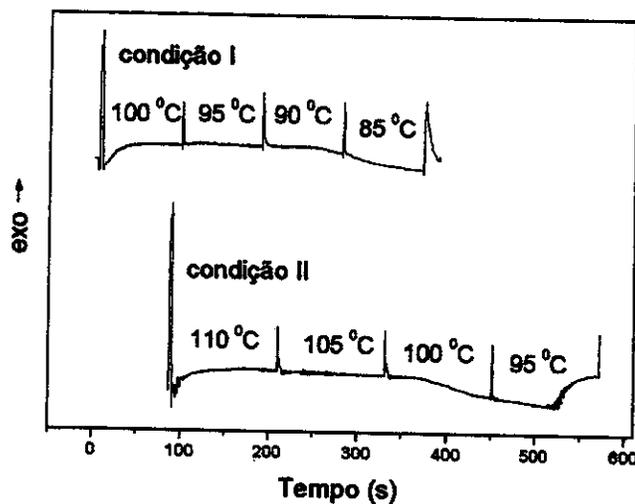
	Affinity	Elite 5400	Dowlex 2045
$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	80	101	102
$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	102	125	124
$\chi$ (%)	38	51	55

Observa-se pela figura 5 que o perfil das curvas relativas as etapas de fusão e cristalização para o Elite 5400 e para o Dowlex 2045 são semelhantes. Enquanto que o Affinity apresenta tanto a fusão, como a cristalização, em faixas de temperaturas diferentes dos demais PELBD. O grau de cristalinidade é maior para o Dowlex 2045, seguido do Elite 5400, sendo bem menor para o Affinity (tabela 2). Esses dados refletem as diferenças microestruturais entre os três PELBD.

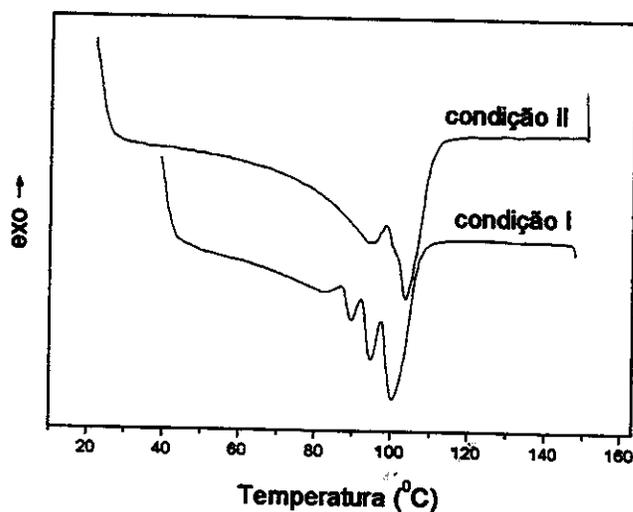
O fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido (FCIEF) foi conduzido com o objetivo de caracterizar melhor os PELBD quanto à microestrutura. Este método permite que as cadeias do polímero contendo diferentes teores de comonômeros ou massa molar (ou ambos), segreguem do polímero fundido, formando fases cristalinas com características específicas, como espessura de lamelas e portanto, temperatura de fusão diferenciadas. As cadeias com altos teores de comonômeros cristalizarão a temperaturas menores, porque o comonômero atua como defeito na cadeia, ficando fora da estrutura cristalina. Como consequência, os cristais formados terão menor temperatura de fusão. Por outro lado, as cadeias livres de comonômeros poderão formar cristais com lamelas maiores, que apresentarão maior temperatura de fusão.

As condições experimentais empregadas no FCIEF determinam a eficiência do fracionamento. Na figura 6A são apresentadas duas condições de cristalização isotérmica para o PELBD Affinity. Os picos exotérmicos correspondem aos saltos de temperatura de uma isoterma de cristalização para outra, enquanto que os picos endotérmicos largos correspondem a cristalização e são muitas vezes imperceptíveis para algumas temperaturas devida à baixa taxa de cristalização e à escala utilizada. O fracionamento foi mais eficiente na condição I, ou seja, na situação em que as isotermas estão na faixa de temperatura em que há maior probabilidade de

cristalização, ou seja, mais longe da região da temperatura de fusão do polímero. Isto porque a condição I de fracionamento resultou no aparecimento de um maior número de picos de fusão na etapa de aquecimento (figura 6B), correspondentes às frações de cristais com diferentes espessuras de lamelas.



(A)

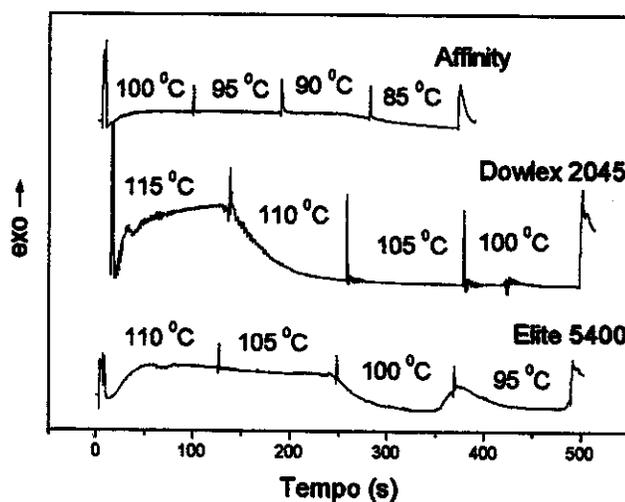


(B)

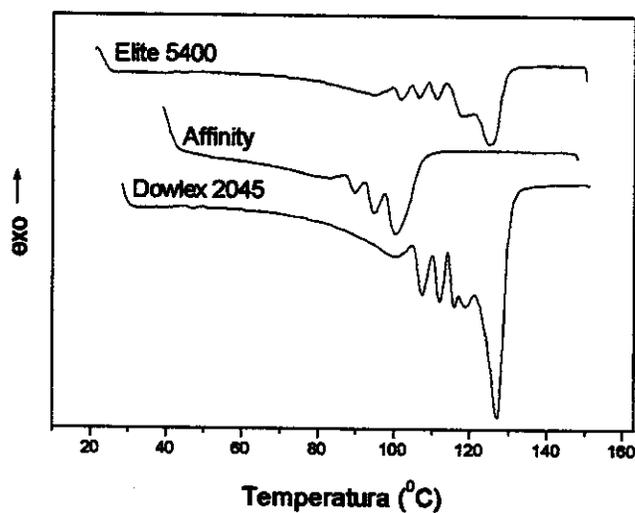
Figura 6. (A) FCIEF para o PELBD Affinity em duas condições diferentes; (B) Fusão após FCIEF.

A figura 7 mostra o fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido para os três polietilenos. Não foi possível conduzir os experimentos nas mesmas faixas de temperatura para os três polietilenos devido às diferenças intrínsecas de cada PELBD. Apesar disso, os resultados permitem uma comparação qualitativa das diferenças microestruturais entre os três polímeros estudados, principalmente no caso do Dowlex 2045 e do Elite 5400, para os quais foram conduzidas cristalizações isotérmicas em faixas de temperatura próximas e sobreponíveis.

A figura 7A ilustra as cristalizações isotérmicas a diferentes temperaturas. Na figura 7B são mostradas as curvas de aquecimento dos PELBD após o fracionamento por cristalização isotérmica no estado fundido. Observa-se para os três polietilenos múltiplos picos endotérmicos. Cada pico endotérmico representa a fusão de uma população de cristais com aproximadamente a mesma estabilidade termodinâmica e temperatura de fusão. A diferença entre estas populações é justamente causada pela diferença das dimensões dos cristais, ou seja, da espessura da lamela, que é influenciada pelo teor de comonômeros e pela massa molar do polímero <sup>[5,42]</sup>. Embora o Dowlex 2045 e o Elite 5400 apresentem perfis de fusão e de cristalização semelhantes (figura 5), após o FCIEF há uma diferença significativa entre os dois polímeros (figura 7B). Por exemplo, o pico de fusão que ocorre a temperatura mais alta é mais intenso para o Dowlex 2045. Isto significa que a fração de cadeias com o menor teor de comonômeros ou com a maior massa molar é maior no caso do Dowlex 2045. Também é possível inferir que a distribuição intermolecular de 1-octeno é mais homogênea para o Elite 5400 do que para o Dowlex 2045. Além disso, dos três PELBD, o Affinity apresenta o maior teor de comonômero, pois apresenta a menor faixa de temperatura de fusão.



(A)



(B)

Figura 7. (A) Fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido, FCIEF, e (B) curvas de DSC normalizadas com relação a massa à taxa de 10 °C/min após FCIEF por DSC para os PELBD.

#### 4.1.1. Caracterização por RMN-<sup>13</sup>C e espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Utilizou-se a técnica de RMN-<sup>13</sup>C para quantificar as ramificações (SCB) nos PELBD. Calculou-se também a quantidade de SCB pela altura da banda em 1378 cm<sup>-1</sup> do espectro de FTIR, relativa a deformação da metila (figura 8), para os PELBD Affinity e Elite 5400, assumindo-se como amostra padrão o Dowlex 2045 caracterizado por RMN-<sup>13</sup>C. O teor de SCB é expresso em CH<sub>3</sub>/1000C e está apresentado na tabela 3.

Tabela 3. Razão de CH<sub>3</sub>/1000C obtidos por RMN-<sup>13</sup>C e FTIR.

	FTIR (CH <sub>3</sub> /1000C)	RMN- <sup>13</sup> C (CH <sub>3</sub> /1000C)
Affinity	15	34
Elite 5400	14	13
Dowlex 2045	11	11

Pela tabela 3 pode-se observar que há uma concordância entre os valores de CH<sub>3</sub>/1000C obtidos por RMN-<sup>13</sup>C e por FTIR para o Elite 5400. O mesmo não ocorre para o Affinity, provavelmente devido às limitações dos dois métodos na caracterização das ramificações longas, como as presentes neste polietileno. Além disso, utilizou-se o Dowlex 2045 como padrão para a calibração de FTIR, que apresenta ramificações definidas, o que não ocorre para o Affinity. Isto implica que na escolha do padrão deve-se considerar o tipo de ramificação.

Em relação ao Affinity é preciso considerar que na quantidade de ramificações obtida por RMN-<sup>13</sup>C está embutida, indiscriminadamente, tanto SCB quanto LCB, pois a partir de 6 carbonos o método não distingue SCB de LCB. Os detalhes sobre a determinação de SCB por RMN-<sup>13</sup>C encontram-se no apêndice I <sup>[19]</sup>.

Na figura 8 encontram-se os espectros de infravermelho na faixa de 800 a 1400cm<sup>-1</sup> para os três polietilenos.

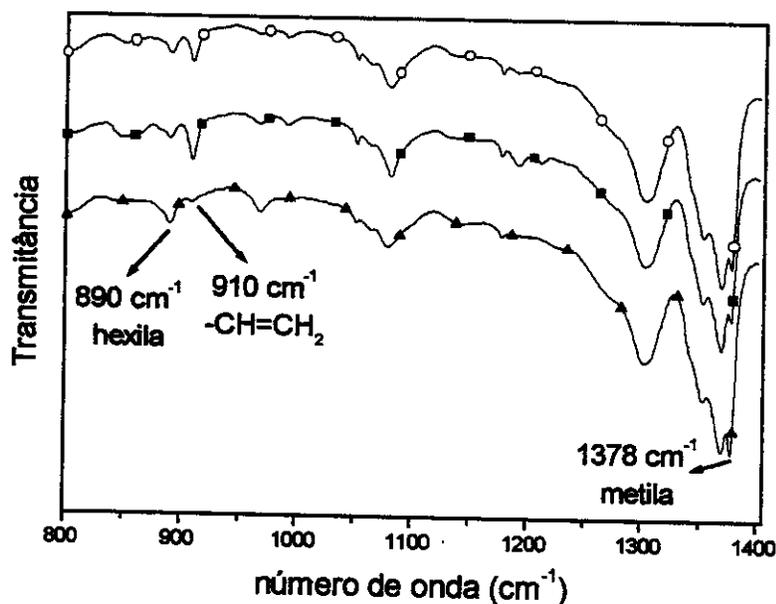


Figura 8. Espectros de FTIR: (▲) Affinity, (○) Dowlex 2045 e (■) Elite 5400. Comparação das bandas de hexila, vinila terminal e deformação da metila em 890, 910 e 1378 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Observa-se, além da banda de deformação da metila a 1378 cm<sup>-1</sup>, a banda em torno de 890 cm<sup>-1</sup> relativa à deformação da metila presente na ramificação hexila e a banda em 910 cm<sup>-1</sup>, relativa a vinila terminal. Numa análise qualitativa, observa-se que a banda da vinila terminal praticamente não aparece para o Affinity e a banda da hexila, ao contrário, é mais intensa, isto pode ser um indício de que a inserção de ramificações é maior para o Affinity.

A absorvidade molar da banda de deformação da metila diminui com o aumento do comprimento da ramificação, ou seja, ela varia com o tipo de ramificação. Isto pode explicar porque o resultado da quantificação do teor de comonômero pelo FTIR não concorda com o resultado do RMN-<sup>13</sup>C para o Affinity, tabela 3.

## 4.1.2. GPC-HT

Na tabela 4 estão os resultados da massa molar média numérica ( $M_n$ ), da massa molar média ponderada ( $M_w$ ) e da polidispersidade ( $M_w/M_n$ ), obtidos através dos cromatogramas de GPC-HT, figura 9.

Tabela 4. Dados obtidos a partir dos cromatogramas de GPC-HT das amostras comerciais.

	$M_n \times 10^3$ (g/mol)	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	$M_z \times 10^3$ (g/mol)	$M_{z+1} \times 10^3$ (g/mol)	$M_w/M_n$
Affinity	49	184	321	469	4
Elite 5400	37	235	658	1584	6
Dowlex 2045	34	247	918	2545	7

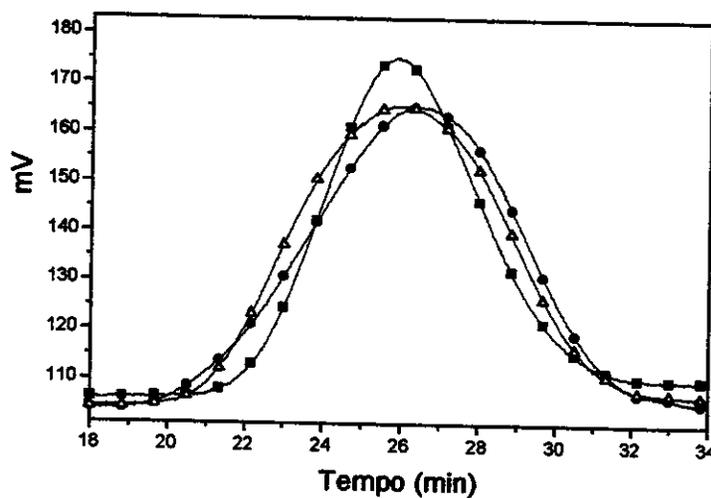


Figura 9. Cromatogramas obtidas por GPC-HT para os três PELBD: (■) Affinity, (●) Dowlex 2045 e (<) Elite 5400.

Observando os dados da tabela 4 e a figura 9 é possível verificar que o Affinity e o Dowlex 2045 apresentam a menor e a maior polidispersidade, respectivamente.

Na tabela 5 estão apresentadas as frações em massa para cada uma das frações obtidas para o Dowlex 2045, o Affinity e para o Elite 5400, a partir do fracionamento por cristalização isotérmica a partir de solução (FCIS). A temperatura de dissolução está indicada na nomenclatura adotada para designar as diferentes frações. Por exemplo: FD30 significa a fração (F) de Dowlex 2045 (D) solubilizada e extraída à 30 °C.

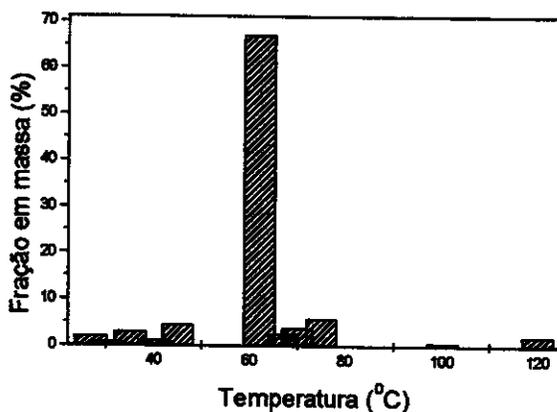
Tabela 5. Frações de PELBD obtidas a partir do fracionamento por cristalização isotérmica a partir de solução.

Frações Affinity	Fração em massa (%)	Frações Dowlex 2045	Fração em massa (%)	Frações Elite 5400	Fração em massa (%)
FA27	2	FD30	0,7	FE20	0,9
FA30	0,9	FD40	1,8	FE30	1,1
FA35	3	FD50	4,2	FE40	1,9
FA40	1,2	FD60	11,2	FE50	6,2
FA45	4,4	FD70	16	FE60	12
FA62	67	FD80	23	FE70	29
FA67	2,5	FD90	27	FE80	26
FA70	3,7	FD100	0,7	FE90	12
FA75	5,9	FD110	0,3	FE100	9
FA100	0,6	FD130	0,3	FE110	2,2
FA120	2			FE120	2,6
				FE130	1,4
Total (%)	93,2	Total (%)	85,2	Total (%)	104,3

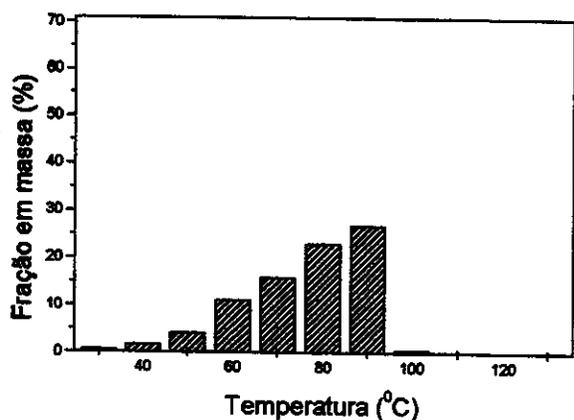
Para o Affinity e para o Dowlex 2045 recuperou-se 93,2% e 85,2% de material, respectivamente. Isto se deve às perdas e erros inerentes ao método. Para o Elite 5400 seriam esperadas as mesmas perdas e erros na separação e quantificação das frações,

estando a diferença entre o total de material coletado e 100% dentro do erro experimental.

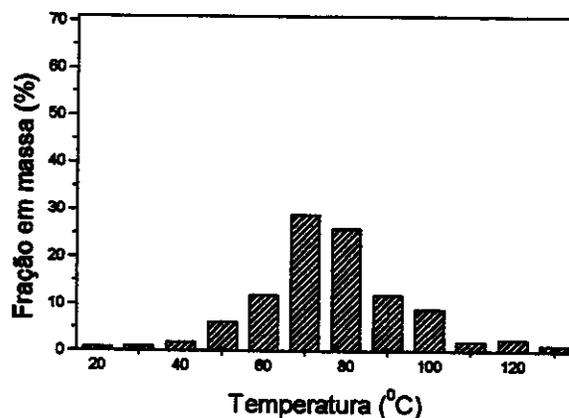
A figura 10 apresenta as distribuições de massa de cada fração em função da temperatura de solubilização.



(A)



(B)



(C)

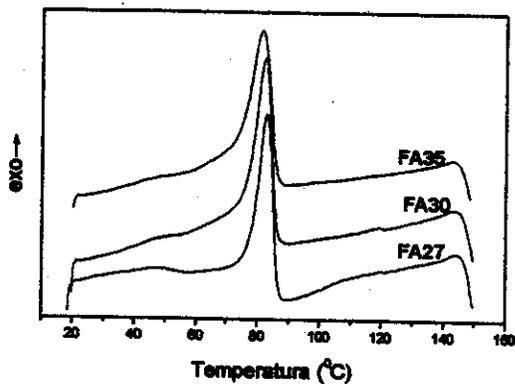
Figura 10. Distribuição da fração em massa pela temperatura de dissolução obtida pelo FCIS para os três polietilenos. (A) Affinity, (B) Dowlex 2045 e (C) Elite 5400.

Para o Affinity, a distribuição de massa é bastante estreita, sendo que cerca de 70% do total do polímero solubiliza a 60 °C, figura 10A. Já o Dowlex 2045 e o Elite 5400 apresentam uma distribuição ampla de frações com diferentes temperaturas de fusão, assemelhando-se a uma distribuição Gaussiana para o último caso. Este resultado é um reflexo da heterogeneidade de microestruturas presentes nos PELBD, onde o Dowlex 2045 e o Affinity apresentam, respectivamente, a maior e a menor heterogeneidade estrutural.

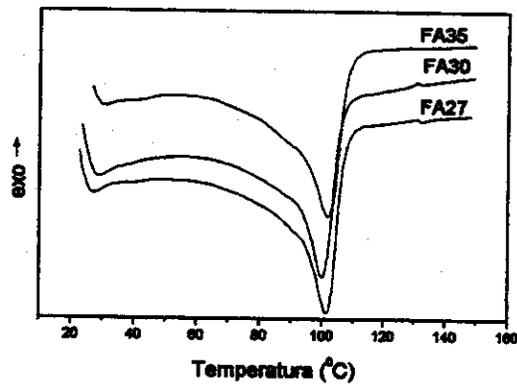
As frações predominantes foram obtidas à temperatura de dissolução de 60 °C para o Affinity e de 70 °C à 90 °C para o Dowlex 2045 e para o Elite 5400.

As figuras 11, 13 e 15 mostram as curvas de DSC normalizadas com relação à massa para as frações dos diferentes PELBD. As frações foram agrupadas nessas figuras de acordo com a semelhança no perfil da curva de cristalização e fusão.

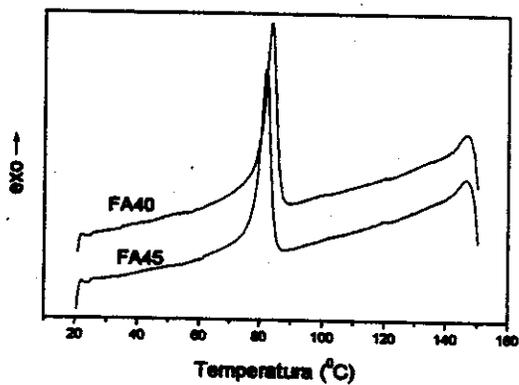
Na tabela 6 encontram-se as entalpias de cristalização,  $\Delta H_c$ , e de fusão,  $\Delta H_f$ , para as diferentes frações do Affinity. Para algumas frações o  $\Delta H_c$  é maior do que o  $\Delta H_f$ , o que reflete apenas a escolha do intervalo de integração dos picos. Para o Affinity, a linha de base do aquecimento é curva, como pode ser observado nas figura 11B, 11D, 11F e 11H, indicando que ocorre eventos térmicos, como cristalização, recristalização e reorganização, o que dificulta a definição do intervalo para a integração. Nas figura 12(A) e 12(B) é possível observar a dependência da temperatura de fusão e do grau de cristalinidade das frações, respectivamente, com a temperatura de solubilização. As temperaturas de fusão e cristalização,  $T_f$  e  $T_c$ , respectivamente, em geral não variam muito entre as frações do PELBD Affinity com a temperatura de solubilização no método de FCIS, tabela 6 e figura 12A. Uma diferença mais significativa pode ser observada no grau de cristalinidade entre elas, (figura 12B), levando-se em conta que a análise comparativa do grau de cristalinidade é válida somente até a fração FA67, pois as frações FA70 e FA75, figura 11(G), apresentam uma cristalização bimodal. A tendência é que o grau de cristalinidade diminui com o aumento da temperatura de solubilização. Este resultado indica que a fração de cadeias, cujos cristais solubilizam a maiores temperaturas também tem maior dificuldade em cristalizar, talvez em função da alta massa molar.



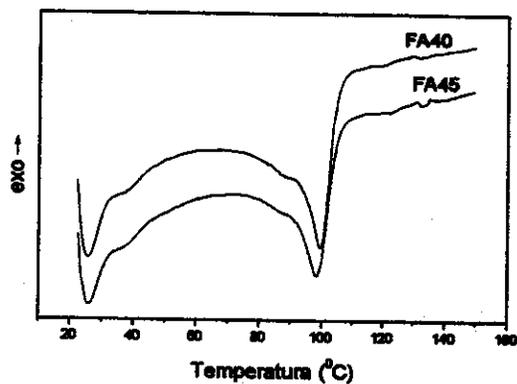
(A)



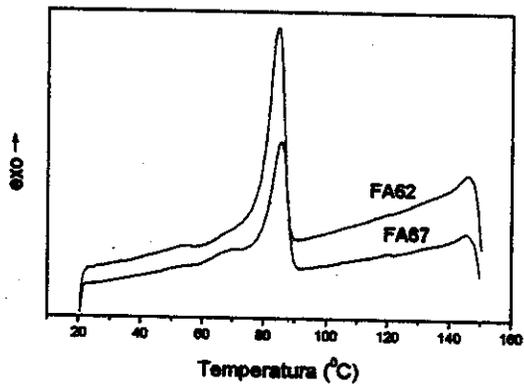
(B)



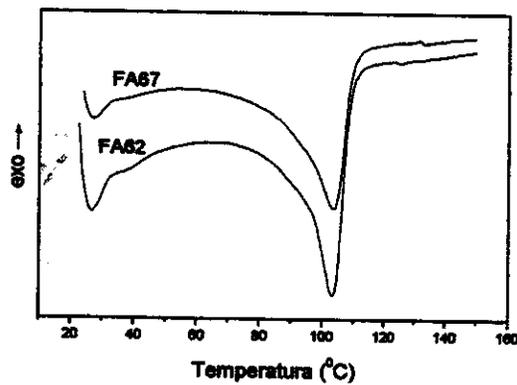
(C)



(D)



(E)



(F)

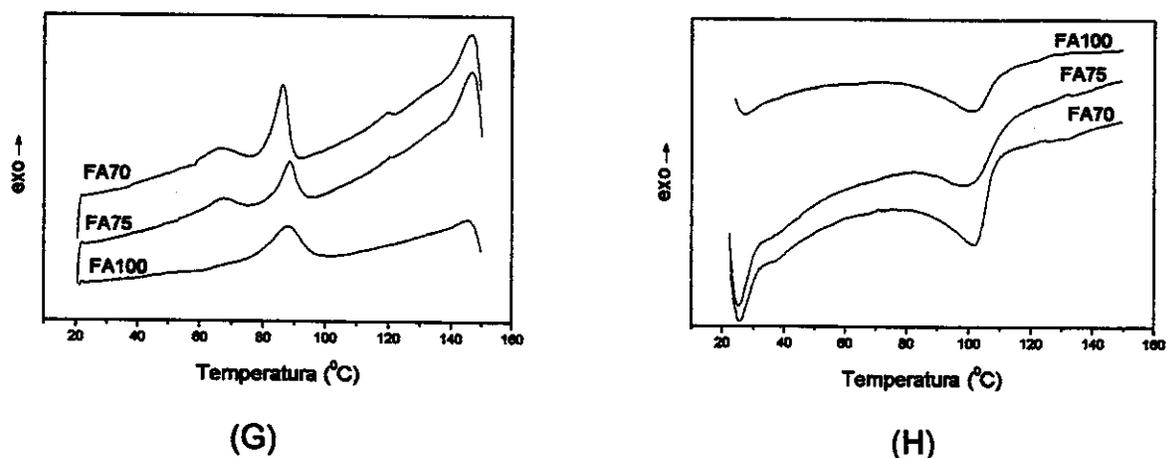
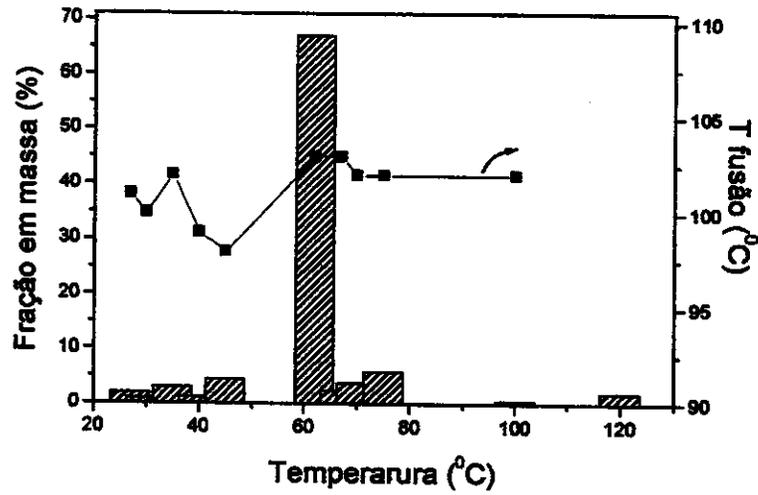


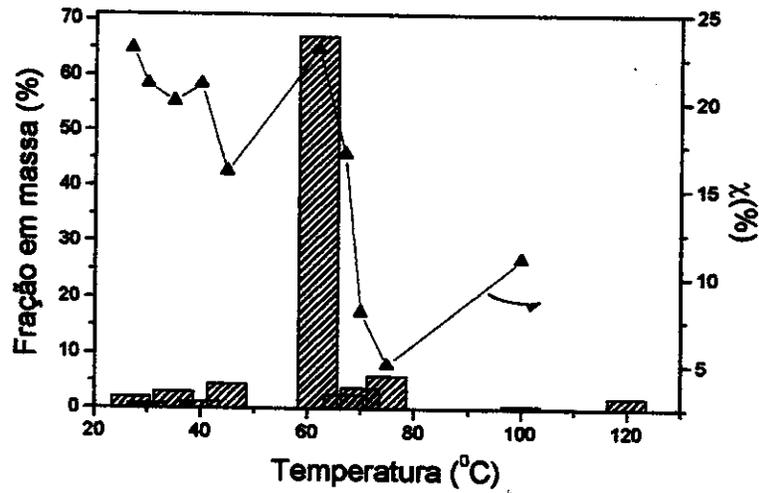
Figura 11. Curvas de DSC, normalizadas em relação à massa para as diferentes frações do Affinity. Curvas de resfriamento mostrando a cristalização : A, C, E e G. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento, mostrando a fusão: B, D, F e H. Taxa: 10 °C/min.

Tabela 6. Entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), fusão ( $T_f$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) obtidos a partir das curvas de DSC do PELBD Affinity e de suas frações.

	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi$ (%)
Affinity	109	111	80	102	38
FA27	69	66	83	101	23
FA30	70	60	82	100	21
FA35	68	58	81	102	20
FA40	67	59	83	99	21
FA45	52	48	82	98	16
FA62	72	67	85	103	23
FA67	51	50	85	103	17
FA70 (bimodal)	11	23	86	102	8
	6		66		
FA75 (bimodal)	7	14	88	102	5
	4		66		
FA100	24	32	87	102	11



(A)



(B)

Figura 12. (A) fração em massa e temperatura de fusão e (B) fração em massa e grau de cristalinidade para as frações do Affinity obtidas por FCIS a diferentes temperaturas.

A figura 13 mostra as curvas de DSC referentes à cristalização e à fusão das frações de Dowlex 2045 obtidas por FCIS. Na tabela 7 são apresentados as entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ), as temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $\chi$ ) para as frações.

As frações extraídas à 30 °C, 40 °C e 130 °C têm caráter bimodal com relação à distribuição de comonômeros, apresentando dois picos de cristalização distintos (figura 13A).

A temperatura de fusão das frações do Dowlex 2045 aumenta de acordo com a temperatura de dissolução, como mostra a figura 14(A), indicando que a amostra foi fracionada de acordo com o número de ramificações.

O grau de cristalinidade também aumenta visivelmente até a temperatura de dissolução à 90 °C e a partir daí começa a diminuir (figura 14B), sendo que a fração a essa temperatura de extração encontra-se em maior proporção, 27 % (tabela 5) e apresenta maior temperatura de fusão (tabela 7). Isto mostra que esta amostra possui predominantemente cadeias com baixa inserção de comonômeros. A diminuição do grau de cristalinidade para as frações solubilizadas acima de 90°C é atribuída à maior massa molar destas frações, que dificulta e até mesmo impede a cristalização devido à baixa difusão e elevado grau de entrelaçamento das cadeias

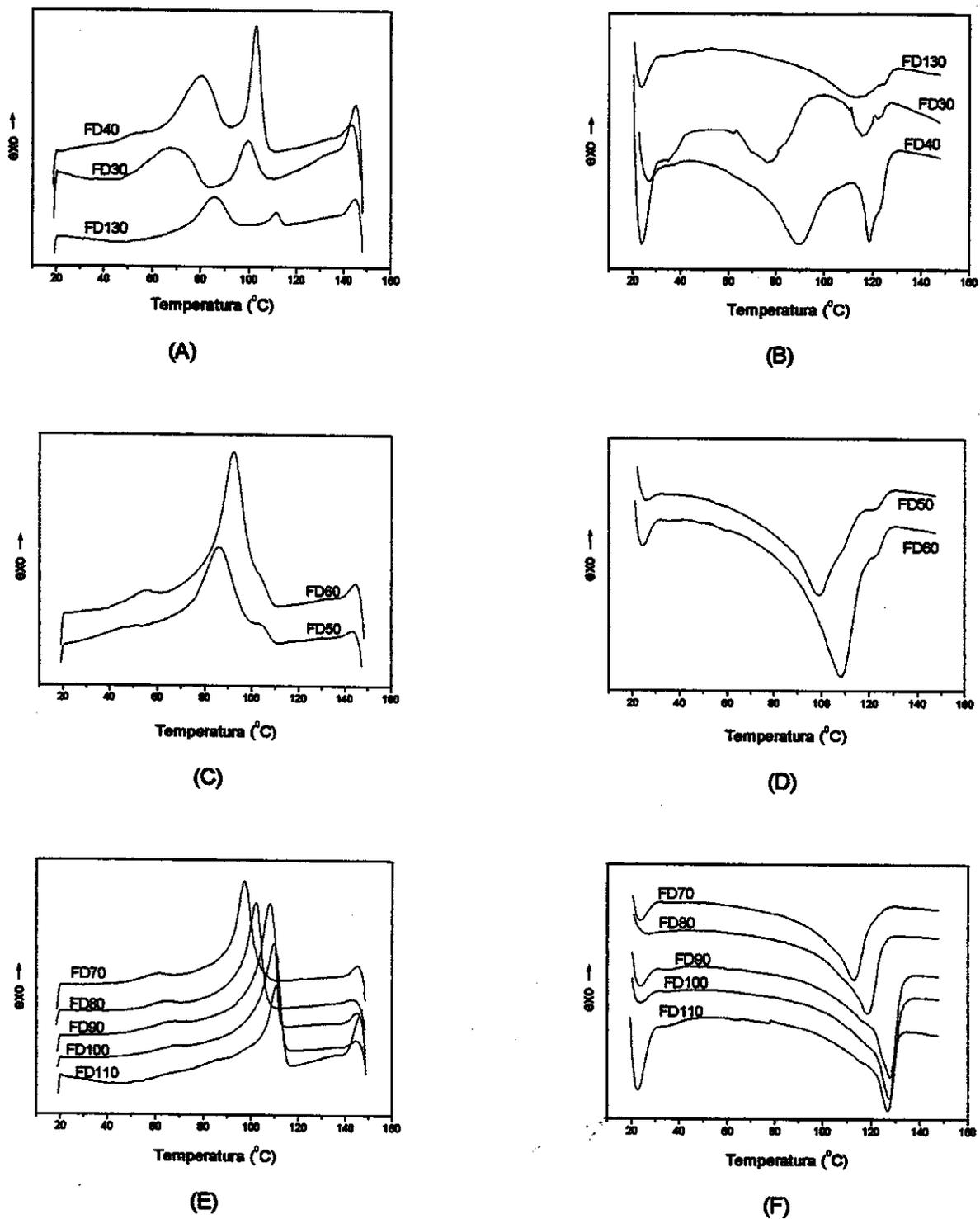
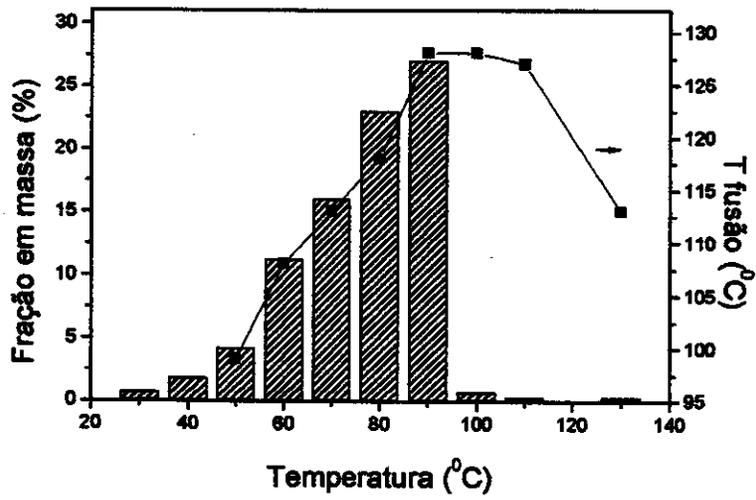


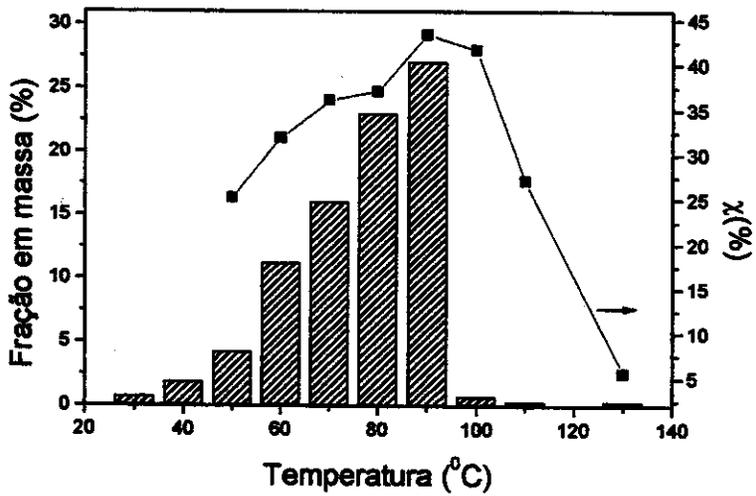
Figura 13. Curvas de DSC normalizadas em relação à massa para as diferentes frações do Dowlex 2045. Curvas de resfriamento mostrando a cristalização: A, C e E. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento, mostrando a fusão: B, D e F. Taxa: 10<sup>0</sup>C/min.

Tabela 7. Entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) obtidos a partir das curvas de DSC do PELBD Dowlex 2045 e de suas frações.

	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi$ (%)
Dowlex 2045	120	163	103	125	55,5
FD30 (bimodal)	19	18	67	76	6
	7	6	99	116	2
FD40 (bimodal)	19	21	80	90	7
	13	8	103	118	2,6
FD50	77	74	86	99	25,2
FD60	93	94	92	108	31,9
FD70	102	106	97	113	36,1
FD80	106	109	102	118	37,1
FD90	135	127	108	128	43,4
FD100	127	122	110	128	41,7
FD110	92	79	110	127	27,1
FD130 (bimodal)	10	16	85	113	5,6
	1		112		



(A)



(B)

Figura 14. (A) fração em massa e temperatura de fusão e (B) fração em massa e grau de cristalinidade para as frações do Dowlex 2045 obtidas por FCIS a diferentes temperaturas.

A figura 15 representa as curvas de DSC correspondentes à cristalização e à fusão das frações do PELBD Elite 5400 obtidas por FCIS. Na tabela 8 encontram-se as entalpias de cristalização e de fusão, as temperaturas de fusão e de cristalização e o grau de cristalinidade para as frações.

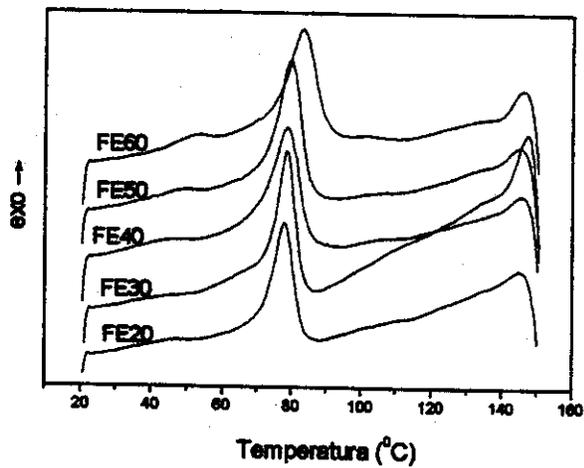
As frações FE70 e FE130 apresentam um comportamento bimodal frente à cristalização (figura 15C).

As figuras 16(A) e 16(B) relacionam a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade, respectivamente, com a temperatura de solubilização. A temperatura de fusão para as frações solubilizadas entre 20 °C e 60 °C é praticamente a mesma (figura 16A) indicando que não houve um fracionamento efetivo quanto à distribuição de comonômeros. A fração FE70 apresenta um brusco aumento de temperatura de fusão que permanece aproximadamente constante para as demais frações. Portanto, acima de 70 °C também não houve fracionamento por distribuição de comonômeros.

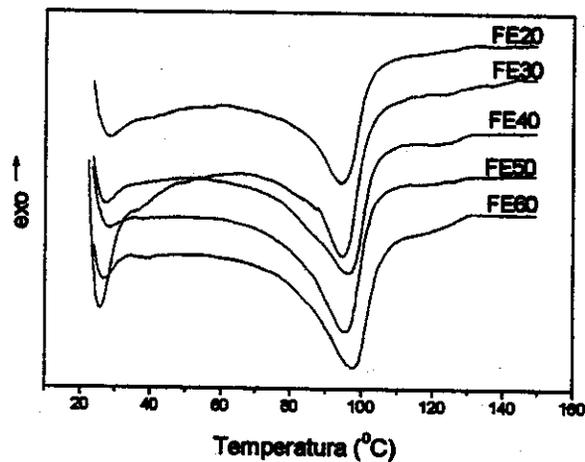
O grau de cristalinidade  $\chi$  aumenta com o aumento da temperatura de dissolução passando por um máximo a 100 °C, apresentando então uma queda acentuada para temperaturas maiores (figura 16B), este fenômeno também é observado para o Dowlex 2045 e atribuído à elevada massa molar.

Observando-se os valores do grau de cristalinidade das frações dos três PELBD nas tabelas 6, 7 e 8 verifica-se que todas as frações possuem valor de  $\chi$  menor que o do PELBD não-fracionado correspondente. Isto pode estar refletindo um efeito sinérgico entre as frações com relação ao grau de cristalização da amostra não-fracionada, diminuindo a viscosidade e efeitos de cristalizações secundárias.

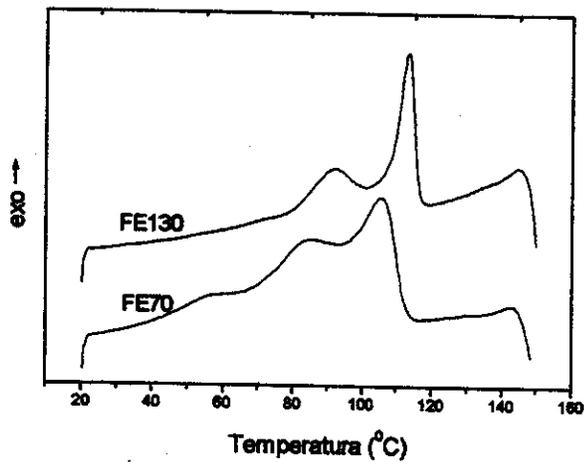
Algumas frações não apresentaram caráter bimodal na cristalização à taxa de 10°C/min, mas apresentaram o perfil bimodal na cristalização à taxas menores que 10°C/min (item 4.2.2).



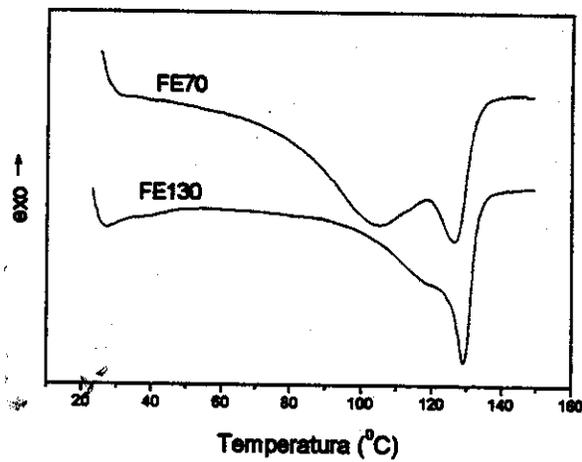
(A)



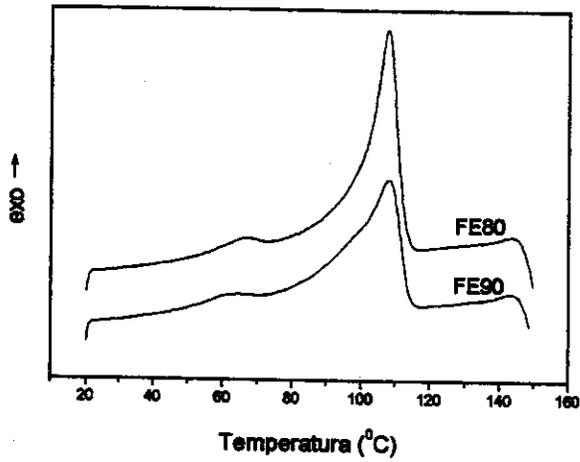
(B)



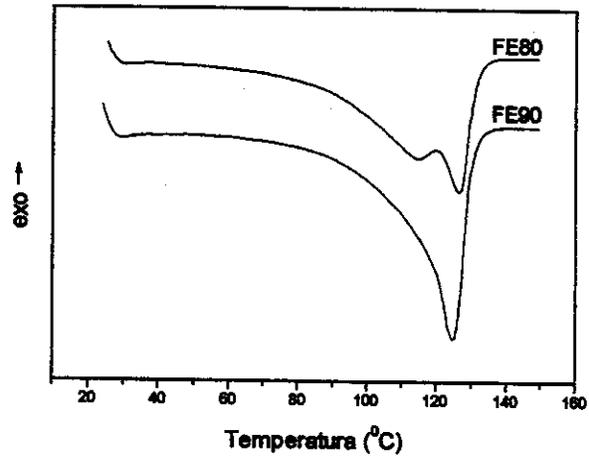
(C)



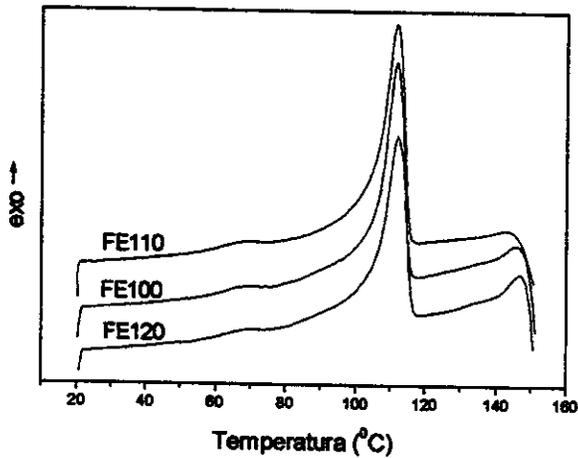
(D)



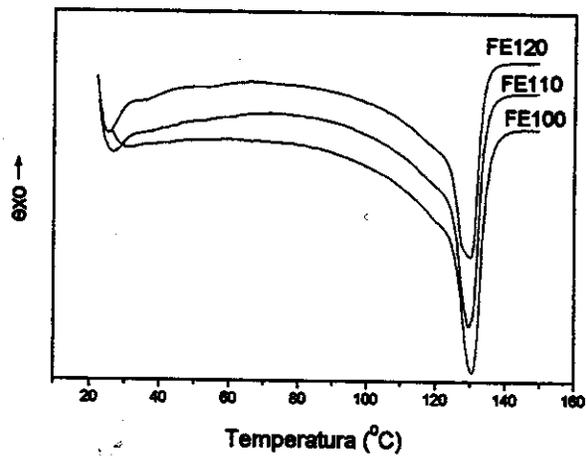
(E)



(F)



(G)

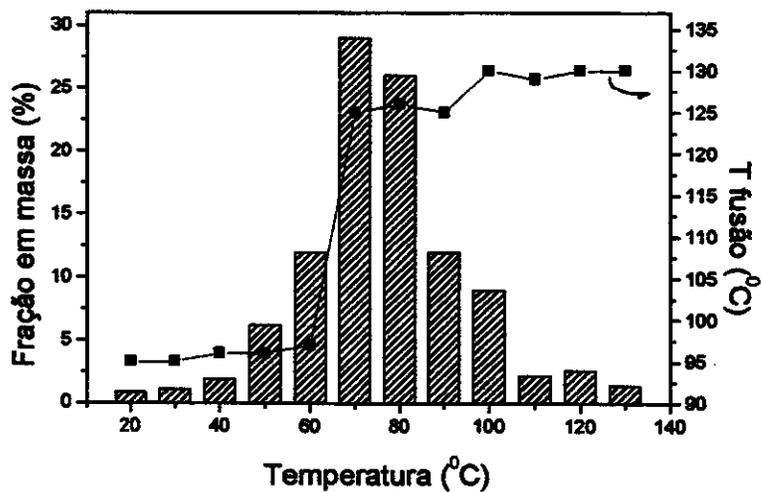


(H)

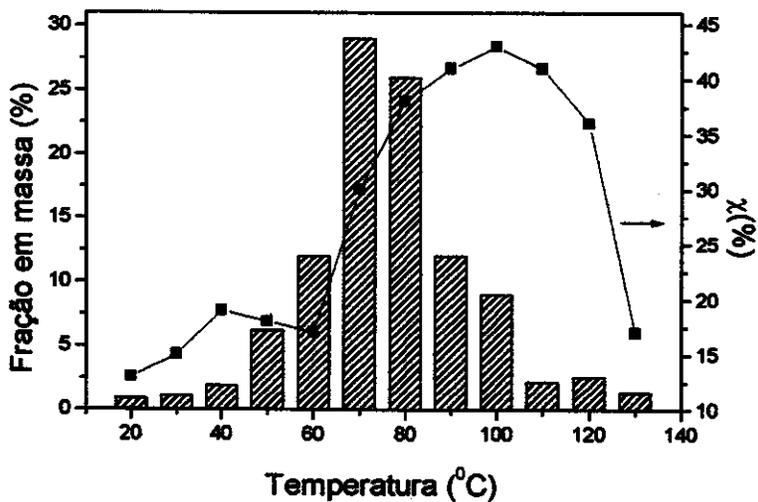
Figura 15. Curvas de DSC normalizadas em relação à massa para as diferentes frações do Elite 5400. Curvas de resfriamento mostrando a cristalização: A, C, E e G. Curvas correspondentes ao segundo aquecimento, mostrando a fusão: B, D, F e H. Taxa : 10°C/min.

Tabela 8. Entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura fusão ( $T_f$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) obtidos a partir das curva de DSC do PELBD Elite 5400 e de suas frações.

	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi$ (%)
Elite 5400	145	149	101	125	51
FE20	44	39	78	95	13
FE30	48	43	78	95	15
FE40	58	55	79	96	19
FE50	60	52	79	96	18
FE60	55	51	83	97	17
FE70	88	87	107	125	30
FE80	110	111	108	126	38
FE90	124	121	108	125	41
FE100	128	127	111	130	43
FE110	109	120	111	129	41
FE120	93	107	112	130	36
FE130 (bimodal)	16	49	113	130	17
	11		90		



(A)



(B)

Figura 16. (A) fração em massa e temperatura de fusão e (B) fração em massa e grau de cristalinidade para as frações do Elite 5400 obtidas por FCIS a diferentes temperaturas.

A quantidade de SCB foi determinada de acordo com a norma ASTM D 5017-91. Estabeleceu-se como padrão o PELBD Affinity, o Dowlex 2045 e o Elite 5400 não fracionados, caracterizados através do RMN-<sup>13</sup>C, para a calibração do método quantitativo de FTIR para calcular o teor de ramificações das suas respectivas frações obtidas por FCIS.

Os espectros de infravermelho na região de 1320 a 1410 cm<sup>-1</sup> para as frações estão mostrados na figura 17.

O teor de ramificações é dado em CH<sub>3</sub>/1000 C. Na calibração e na quantificação das ramificações foi utilizada a altura da banda em 1377 cm<sup>-1</sup>, relativa à deformação RC-CH<sub>3</sub>. Para algumas frações não foi possível obter um filme auto-suportável e com transparência viável para a análise de FTIR. Desse modo, o teor de ramificação também foi calculado através do RMN-<sup>13</sup>C para algumas frações. Esta análise não foi possível para todas as frações devido à limitação das quantidades obtidas no fracionamento.

Vale a pena ressaltar que na determinação do número de ramificações das frações do Affinity estão embutidas tanto as ramificações hexenos, quanto as LCB.

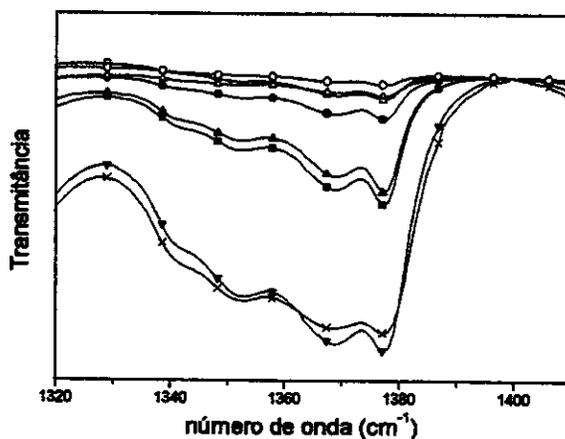
Os espectros de infravermelho das diferentes frações apresentam diferenças significativas (figura 17), refletindo a diversidade microestrutural.

A razão CH<sub>3</sub>/1000C para as frações diminui com o aumento da temperatura de solubilização no caso do Affinity e do Dowlex 2045, figuras 18A e 18B. Já para o Elite 5400 (figura 18C) é possível distinguir duas populações de cadeias com concentração de comonômero similar.

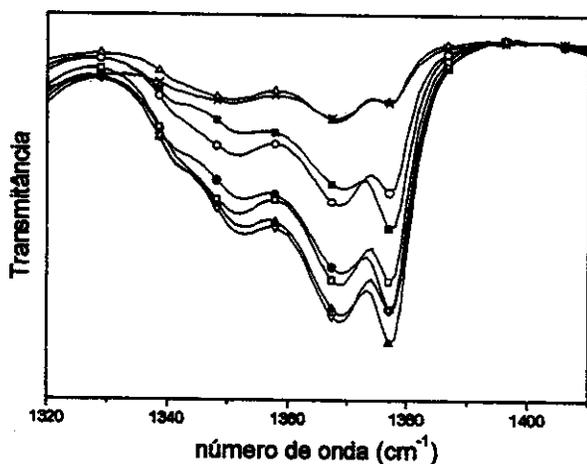
Para o Affinity, as frações FA40 e FA45 são mais ricas no comonômeros, mas também representam as menores frações em massa. A fração predominante em massa, a FA62, apresenta 9 CH<sub>3</sub>/1000C.

No caso do Dowlex 2045, figura 18(B), a fração predominante em massa, a FD90, possui baixo teor de comonômeros, com a proximadamente 3 CH<sub>3</sub>/1000C. O fracionamento por teor de comonômeros foi mais efetivo para o Dowlex 2045, refletindo a heterogeneidade de suas cadeias.

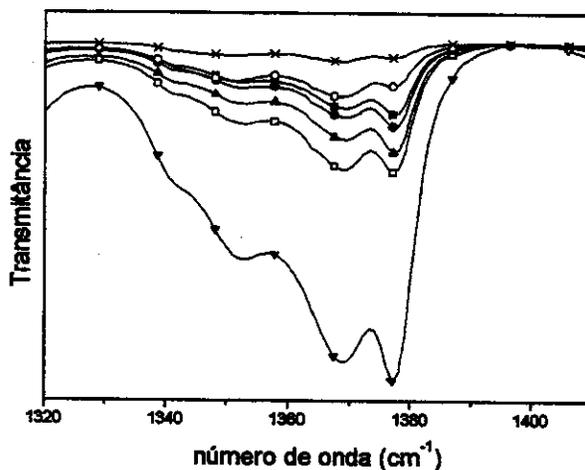
Pela figura 18(C), a composição das frações predominantes no Elite 5400 variam em torno de 4 a 9 CH<sub>3</sub>/1000C, sendo mais difícil de estabelecer uma relação do teor de comonômeros com a temperatura de solubilização.



(A)



(B)

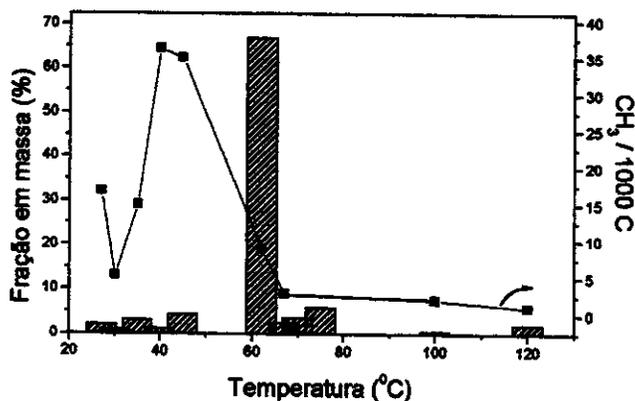


(C)

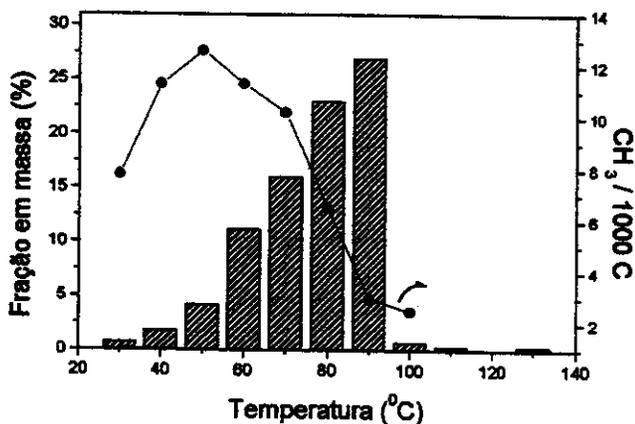
Figura 17. Espectro de infravermelho das frações de (A) Affinity: (■) FA27, (●) FA30, (▲)FA35, (×) FA45, (<) FA100, (○) FA120; (B) Dowlex 2045: (■) FD30, (●) FD40, (▲)FD50, (▽) FD60, (∇) FD70, (○) FD80; (<) FD90, (×)FD100 e (C) Elite 5400: (■) FE20, (●) FE30, (▲)FE40, (▽) FE50, (∇) FE60, (○) FE100, (×) FE110. Resolução 2cm<sup>-1</sup> e 16 scans de varredura.

Tabela 9. CH<sub>3</sub>/1000C dos PELBD não fracionados e de suas frações e a fração em massa das frações.

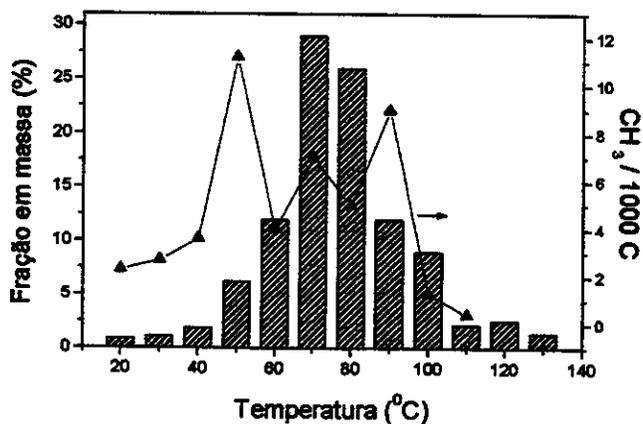
	$\frac{\text{CH}_3}{1000\text{C}}$	Fração em massa (%)		$\frac{\text{CH}_3}{1000\text{C}}$	Fração em massa (%)		$\frac{\text{CH}_3}{1000\text{C}}$	Fração em massa (%)
Affinity	34		Dowlex 2045	11		Elite 5400	13	
FA27	17	2	FD30	8	0,7	FE20	2	0,9
FA30	5	0,9	FD40	11	1,8	FE30	3	1,1
FA35	15	3	FD50	13	4,2	FE40	4	1,9
FA40	36	1,2	FD60	11	11,2	FE50	11	6,2
FA45	35	4,4	FD70	10	16	FE60	4	12
FA62	9	67	FD80	6	23	FE70	7	29
FA67	3	2,5	FD90	3	27	FE80	5	26
FA70		3,7	FD100	3	0,7	FE90	9	12
FA75		5,9	FD110		0,3	FE100	1	9
FA100	2	0,6	FD130		0,3	FE110	0,4	2,2
FA120	1	2				FE120		2,6
						FE130		1,4



(A)



(B)



(C)

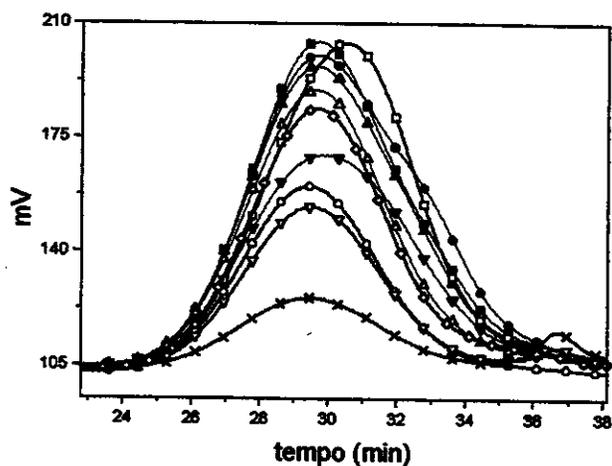
Figura 18. CH<sub>3</sub>/1000C e fração em massa para as frações obtidas por FCIS para as amostras de PELBD (A) Affinity, (B) Dowlex 2045 e (C) Elite 5400.

As figuras 19 (A) e 19(B) mostram os cromatogramas para as frações de Affinity e Dowlex 2045, respectivamente, obtidas por GPC-HT. Os cromatogramas para as frações do Elite 5400, figura 20, foram separadas por semelhança no perfil do pico para melhorar a visualização da distribuição da massa molar dessas frações.

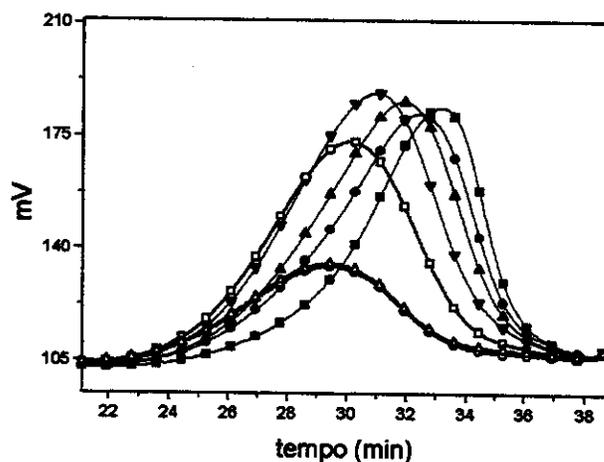
As frações do Dowlex 2045 (figura 19B) apresentam maior variação de massa molar comparativamente ao do Affinity (figura 19A) e ao do Elite 5400 (figura 20). Apesar das frações do Elite 5400 não apresentarem diferenças significativas com relação a massa molar e sua distribuição, elas podem ser agrupadas em 3 grupos distintos: figura 20(A), frações que apresentam um ombro na região de menor massa molar; figura 20(B), frações que apresentam a maior variação da distribuição da massa molar; figura 20(C) relativo as frações que não variam muito com relação à distribuição da massa molar.

A partir dos cromatogramas foram obtidas as massas molares, tabelas 10, para as frações do Affinity, Dowlex 2045 e Elite 5400, respectivamente. A figura 21, 23 e 25 mostram a relação da massa molar média ponderada ( $M_w$ ) e da polidispersidade com a temperatura de solubilização das frações.

A massa molar,  $M_w$ , para as frações do Affinity aumenta ligeiramente com o temperatura de solubilização (figura 21A), enquanto que a polidispersidade diminui (figura 21B).

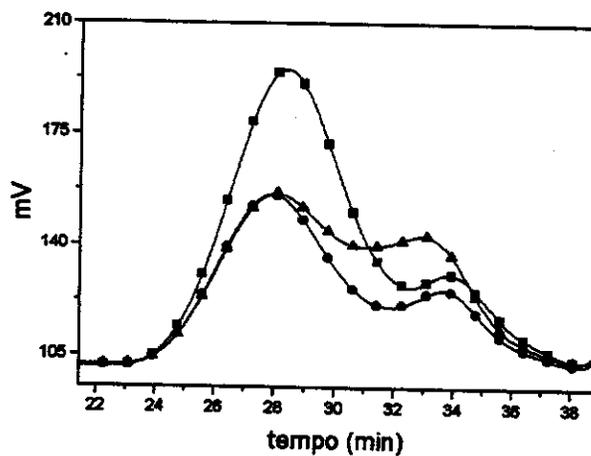


(A)

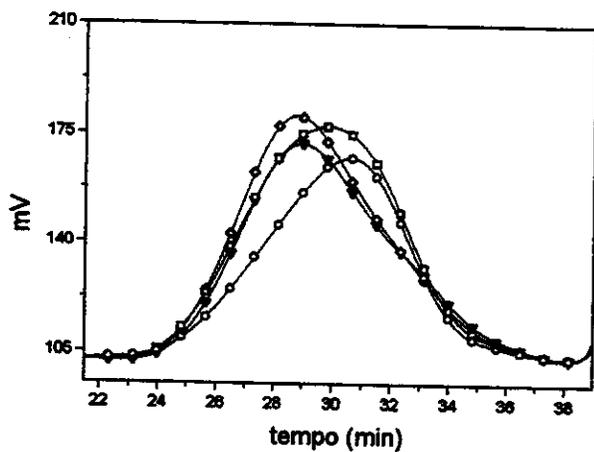


(B)

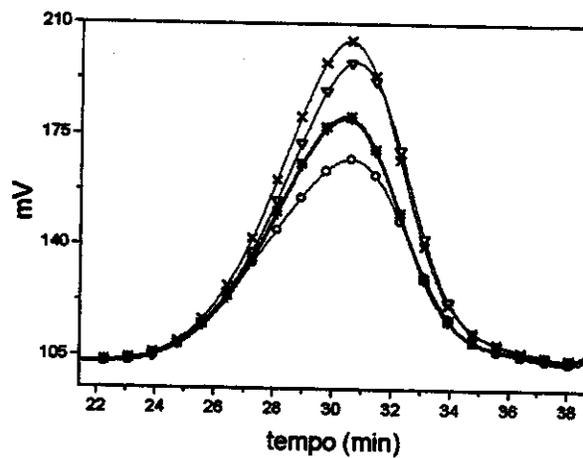
Figura 19. Cromatogramas obtidos por GPC-HT para as frações de (A) Affinity: (■) FA27, (●) FA30, (▲) FA35, (▼) FA40, (▽) FA45, (○) FA62; (Δ) FA67, (▽) FA70, (×) FA75, (◇) FA100 e (B) Dowlex 2045: (■) FD30, (●) FD40, (▲)FD50, (▼) FD60, (▽) FD80, (○) FD90, (Δ) FD100.



(A)



(B)



(C)

Figura 20. Cromatogramas obtidos por GPC-HT para as frações de Elite 5400: (■) FE20, (●) FE30, (▲) FE40, (▼) FE50, (◊) FE60, (▽) FE70, (○) FE80; (∇) FE90, (×) FE100, (\*) FE110, (+)120.

Tabela 10. Massas molares médias das frações de Affinity, Dowlex 2045 e Elite 5400 obtidas por GPC-HT.

Frações	Mn x 10 <sup>3</sup> (g/mol)	Mw x 10 <sup>3</sup> (g/mol)	Mz x 10 <sup>3</sup> (g/mol)	Mz+1 x 10 <sup>3</sup> (g/mol)	Mw/Mn
FA27	26	157	312	499	6
FA30	21	149	319	533	7
FA35	28	169	403	923	6
FA40	26	162	650	602	6
FA45	28	160	499	1501	6
FA62	64	193	354	583	3
FA67	45	181	355	623	4
FA70	70	189	340	544	3
FA75	76	194	346	552	2,5
FA100	46	175	328	556	4
FD30	5	61	575	1968	11,5
FD40	10	117	629	1839	11
FD50	14	137	534	1307	10
FD60	27	178	674	1887	6,5
FD70	34	218	823	2332	6
FD80	40	244	842	2380	6
FD90	49	297	1062	2719	6
FD100	57	296	1277	2710	5
FD110	62	299	1012	2632	5
FD130	66	302	941	2377	4,5
FE20	19	259	571	1073	13,5
FE30	17	278	660	1281	17
FE40	15	225	600	1108	15
FE50	25	216	505	969	9
FE60	30	233	542	1093	8
FE70	30	214	563	1184	7
FE80	29	188	570	1462	6,5
FE90	28	162	486	1269	6
FE100	30	170	503	1318	6
FE110	33	179	509	1254	5,5
FE120	32	180	535	1447	5,5

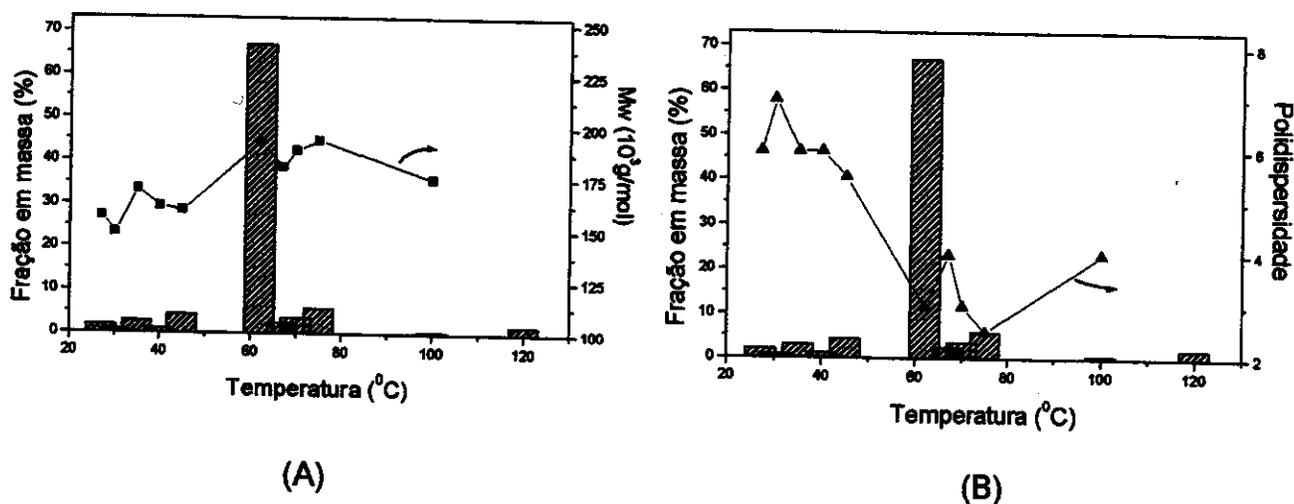


Figura 21. Fração em massa e (A) massa molar média ponderada,  $M_w$ , e (B) polidispersidade em função da temperatura de solubilização das frações do Affinity.

As frações do Affinity obtidas a temperaturas de solubilização maiores apresentam  $M_w$  maior, porém menor razão  $CH_3/1000C$ , como pode ser observado pela figura 22.

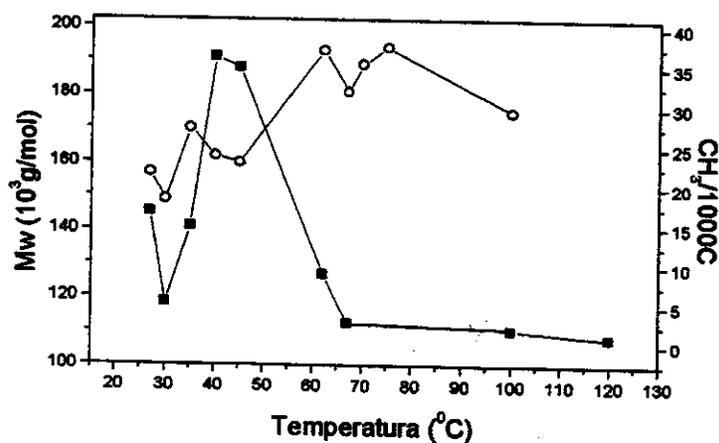


Figura 22. (O) Massa molar e da (■) razão  $CH_3/1000C$  em função da temperatura de solubilização das frações do Affinity.

Para o Dowlex 2045 o Mw das frações aumenta com a temperatura de solubilização e o inverso ocorre com a polidispersidade (figura 23A e 23B), respectivamente, até a fração FD90, a partir da qual o Mw não varia.

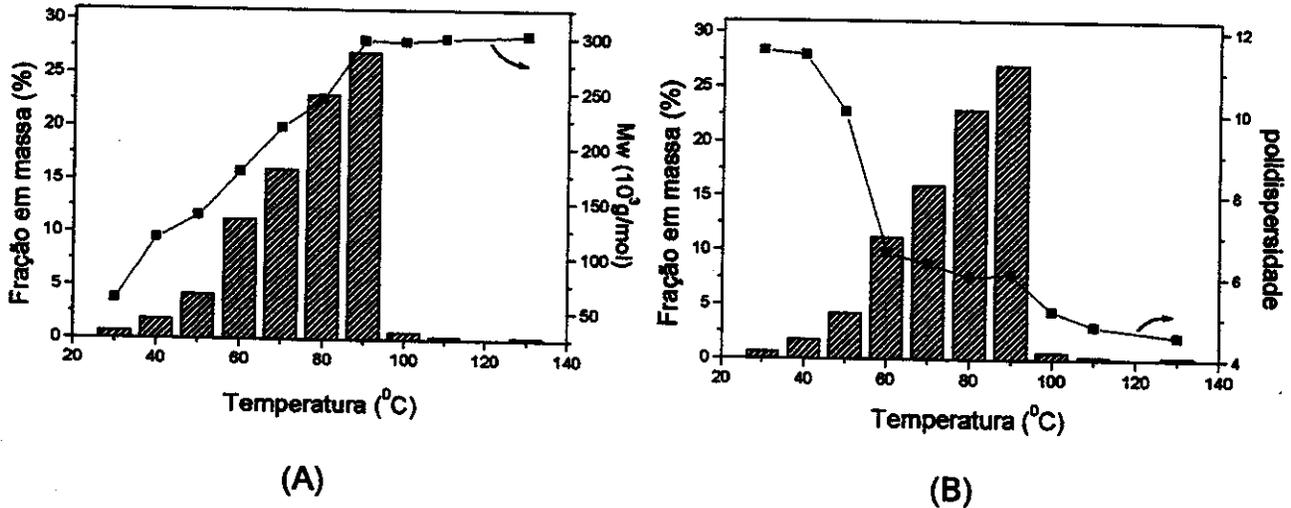


Figura 23. Relação entre a fração em massa, o Mw e a polidispersidade com a temperatura de solubilização das frações do Dowlex 2045.

Já a massa molar tem uma relação inversa com o teor de comonômeros, ou, seja, as cadeias maiores apresentam a menor concentração de comonômeros (figura 24).

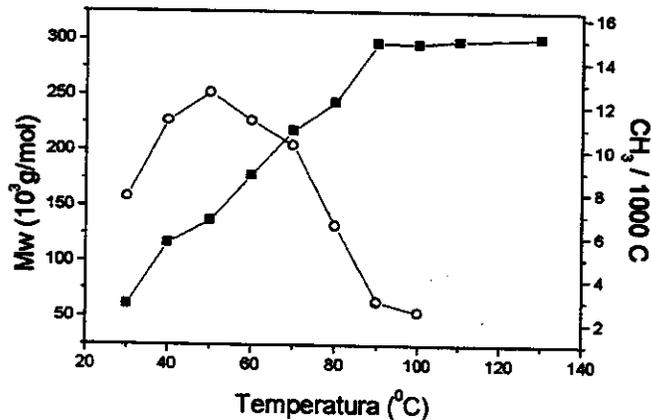
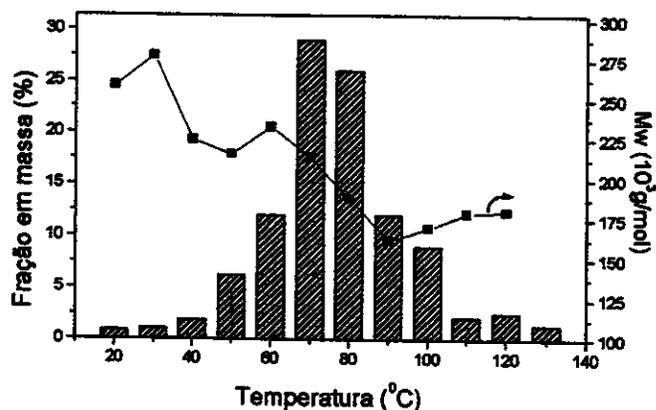
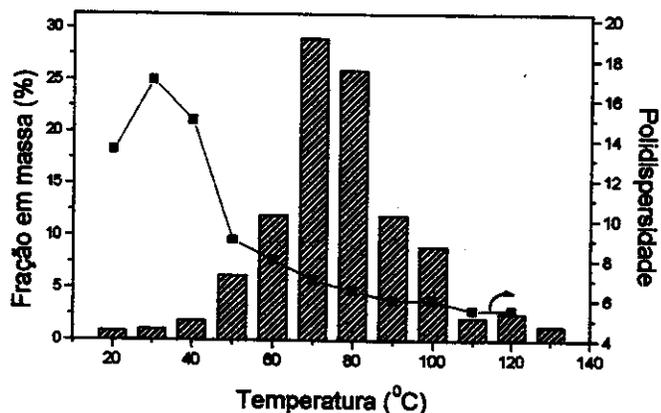


Figura 24. (O) Massa molar e da (■) razão  $CH_3/1000C$  em função da temperatura de solubilização das frações do Dowlex 2045.

Para o Elite 5400 a massa molar e a polidispersidade diminuem com o aumento da temperatura de solubilização (figura 25). O comportamento da massa molar com a temperatura de solubilização é o inverso do observado para o Dowlex 2045 e para o Affinity.



(A)



(B)

Figura 25. Fração em massa e (A) massa molar média ponderada, Mw, e (B) polidispersidade em função da temperatura de solubilização das frações do Elite 5400.

A figura 26 mostra a massa molar e o teor de ramificações das frações do Elite 5400 em função da temperatura de solubilização. Aparentemente não há relação entre a massa molar e o teor de ramificações.

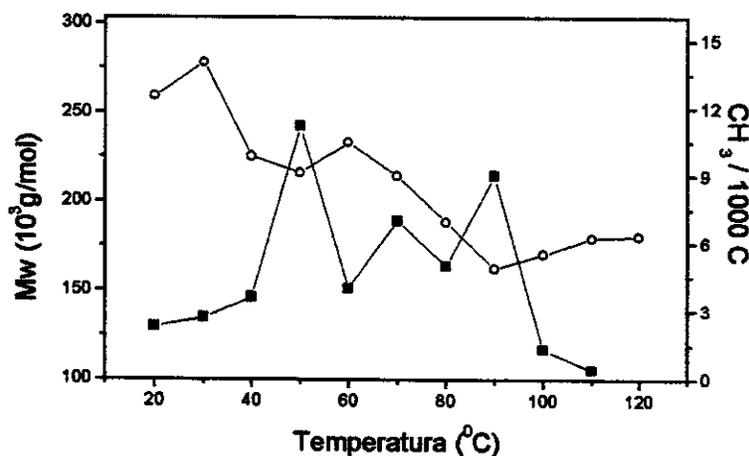
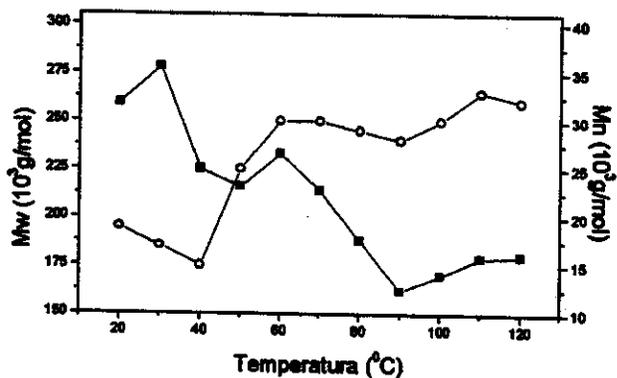


Figura 26. (O) Massa molar e da (■) razão CH<sub>3</sub>/1000C em função da temperatura de solubilização das frações do Elite 5400.

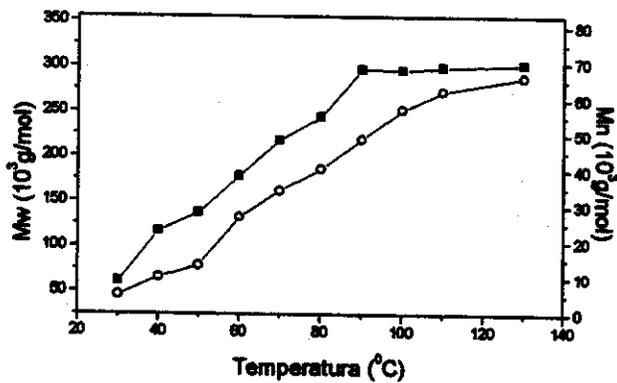
As frações FE20, FE30 e FE40 apresentam distribuição bimodal de tamanho de cadeias, figura 20(A), que não foi considerada na determinação da Mw.

Os dados de caracterização do Elite 5400, parecem indicar que este material possui uma heterogeneidade de tamanho de cadeias, porém uma distribuição mais estreita de ramificações entre estas cadeias, ou seja, uma homogeneidade inter cadeias com relação ao teor de ramificações.

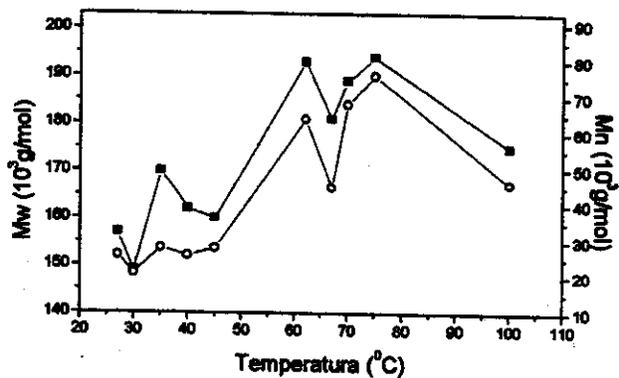
A figura 27 ressalta as diferenças e semelhanças entre o comportamento de Mw e de Mn das frações de Affinity, Dowlex 2045 e Elite 5400. Para as frações de Dowlex 2045 e Affinity o Mw e o Mn apresentam uma mesma tendência, ou seja, aumentam com a temperatura de solubilização. Porém as frações de Elite 5400, figura 27(A), apresentam uma relação inversa de Mw e Mn em relação a temperatura, ou seja, Mw diminui com a temperatura de solubilização, enquanto Mn aumenta até FE60 e a partir daí permanece praticamente constante.



(A)



(B)



(C)

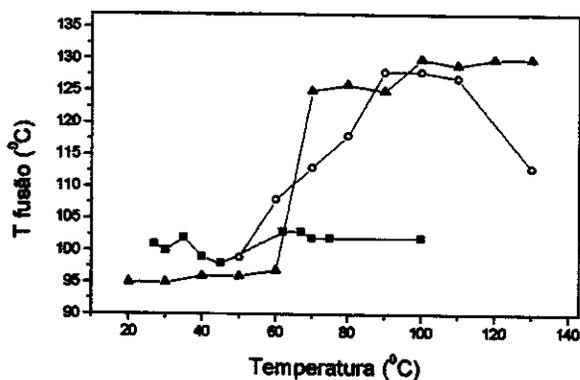
Figura 27. (○) Mn e (■) Mw em função da temperatura de solubilização: (A) Elite 5400, (B) Dowlex 2045 e (C) Affinity.

#### 4.1.3. Comparação das propriedades físicas entre as frações das amostras do Affinity, Dowlex 2045 e Elite 5400.

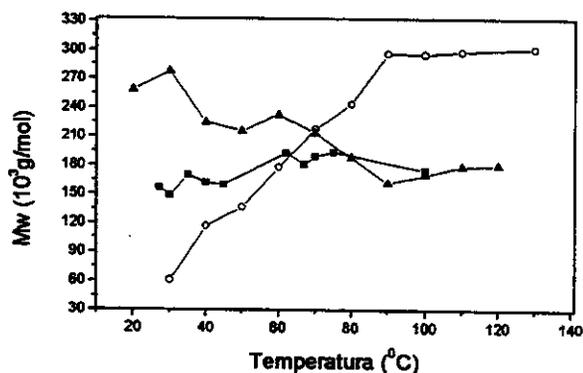
A figura 28 reúne todas as propriedades físicas das frações das amostras de Affinity, Dowlex 2045 e Elite 5400. As frações do Dowlex 2045 são as que apresentam maior variação na massa molar e na temperatura de fusão, indicando maior heterogeneidade de cadeias com relação à microestrutura.

As frações do Affinity são menos polidispersas, enquanto que as frações de Dowlex 2045 e Elite 5400 apresentam polidispersidades próximas, com exceção das três frações de Elite 5400 obtidas a menores temperatura de solubilização.

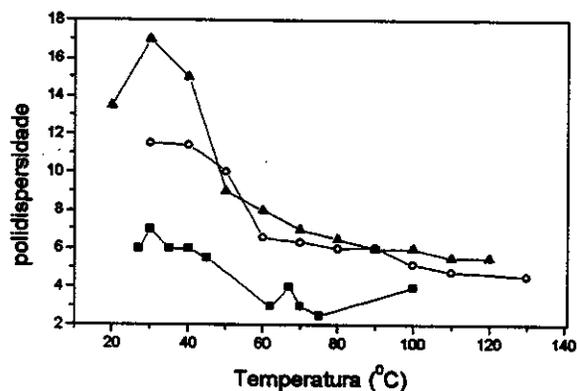
A massa molar para as frações do Elite 5400 quase não varia em comparação com as frações do Dowlex 2045.



(A)



(B)



(C)

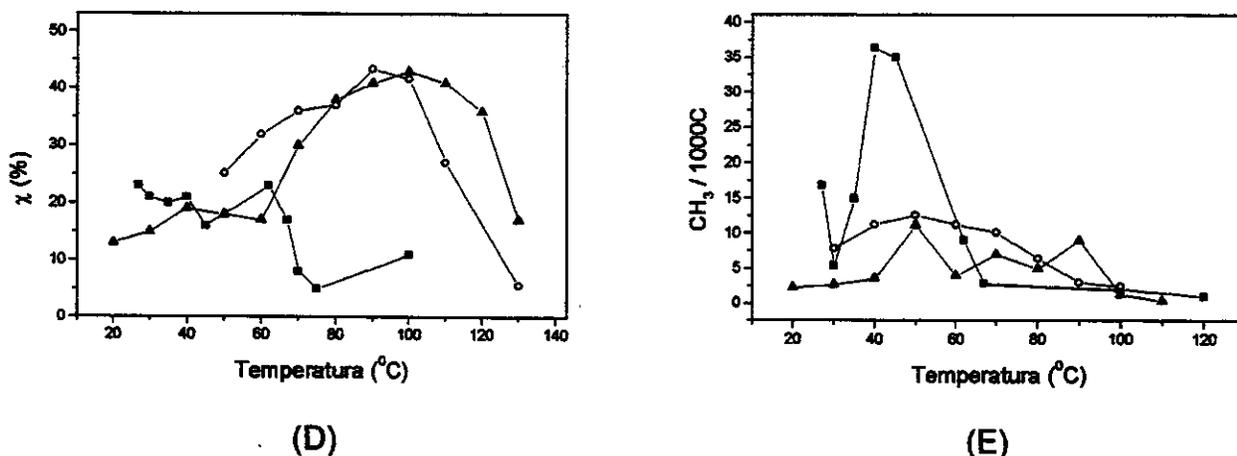


Figura 28. Propriedades físicas das frações do (■) Affinity, do (○) Dowlex 2045 e do (▲) Elite 5400, em função da temperatura de solubilização: (A) temperatura de fusão, (B) massa molar média, (C) polidispersidade, (D) grau de cristalinidade e (E) quantidade de ramificações.

#### 4.1.4. Conclusão

O PELBD Dowlex 2045 apresenta, entre os outros PELBD analisados, a maior heterogeneidade de microestruturas com relação à massa molar e sua distribuição e à distribuição das ramificações, tendo um maior fração de cadeias com baixa inserção de comonômeros. Isto faz com que este material apresente alta temperatura de fusão e cristalização e que as suas frações apresentem uma grande variação do grau de cristalinidade. Estes resultados estão de acordo com o esperado, pois o Dowlex 2045 é produzido através de catalisadores multisítios, ou ZN.

O PELBD Elite 5400 apresenta uma heterogeneidade de microestrutura intermediária entre o Dowlex 2045 e o Affinity, com relação a Mw e inserção de comonômeros. As propriedades físicas, tais como temperatura de fusão e cristalização e grau de cristalinidade são determinadas pelo tamanho de cadeia.

O Affinity é produzido através de catalisadores metalocênicos e como consequência apresenta maior homogeneidade de microestruturas e de massa molar.

## 4.2. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A fim de estudar a influência da microestrutura na cinética de cristalização do PELBD, determinou-se o perfil experimental da cristalização não isotérmica através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) para várias taxas de resfriamento.

### 4.2.1. PELBD não fracionados

As curvas de DSC para o Affinity, figura 29, representam um exemplo da influência da taxa de resfriamento na cristalização. O aumento da taxa de resfriamento causa o deslocamento do pico exotérmico correspondente à cristalização para as temperaturas mais baixas. Um comportamento similar foi observado para o Dowlex 2045 e para o Elite 5400.

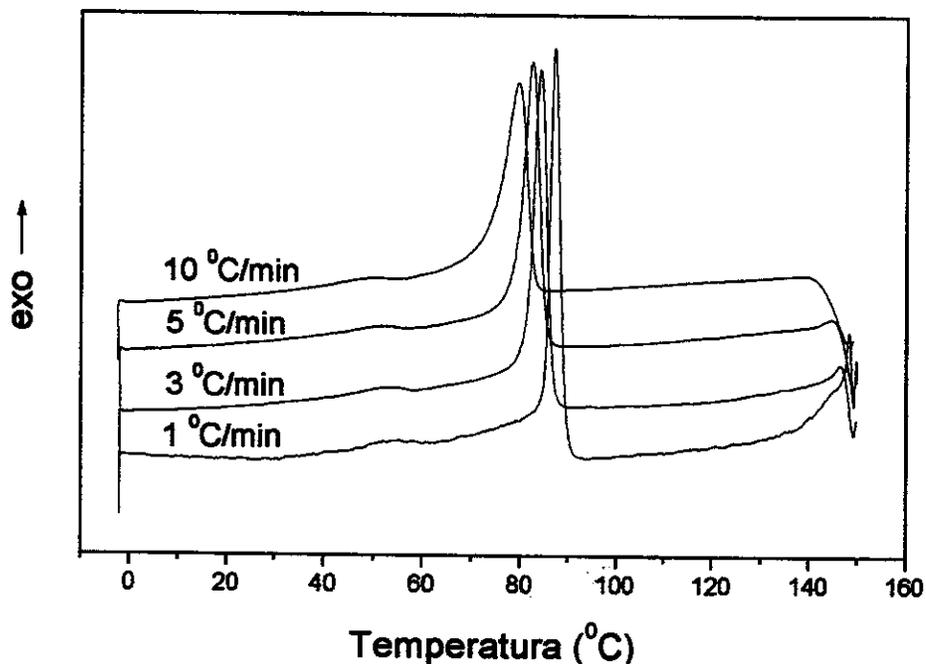


Figura 29. Curvas de DSC a diferentes taxas de resfriamento para o PELBD Affinity.

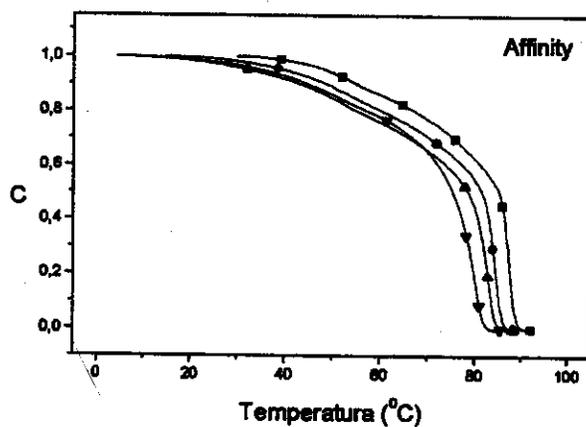
As curvas de DSC para a cristalização não-isotérmica foram convertidas para curvas do tipo integral C (grau de cristalização ou conversão) por T (temperatura), onde:

$$C = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_{Total}} \quad (8)$$

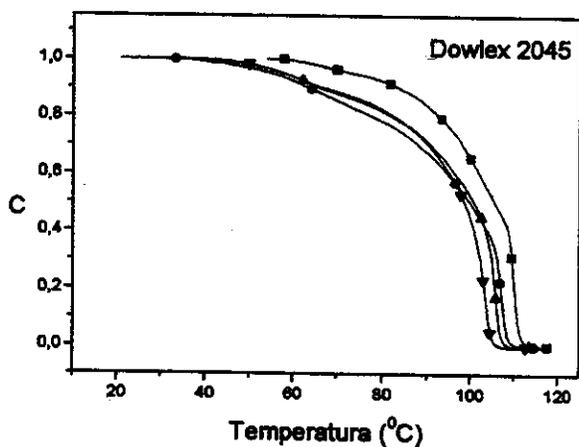
Na figura 30, são apresentadas as curvas C vs. T para o Affinity, o Dowlex 2045 e para o Elite 5400 a diferentes taxas de resfriamento.

As curvas de conversão para as taxas de resfriamento de 10 °C/min e 5°C/min para o Affinity se sobrepõem a partir de aproximadamente 60 % de conversão. Para o Dowlex 2045 a sobreposição das curvas ocorre a aproximadamente 40 % de conversão, o que limita o intervalo de validade e aplicabilidade dos métodos de Ozawa <sup>[35]</sup> e de CGC <sup>[40]</sup>.

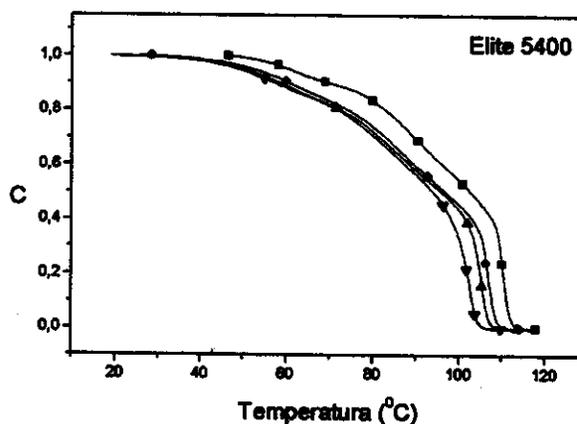
A figura 31 mostra as curvas de conversão pela temperatura à taxa de 10 °C/min para os três polietilenos. Praticamente não há diferença entre o Dowlex 2045 e o Elite 5400 no início da cristalização. Entretanto, acima de 20 % de conversão a taxa de cristalização para o Elite 5400 torna-se mais lenta entre estes polietilenos, pois a cristalização ocorre à temperaturas mais baixa. O Affinity cristaliza a temperaturas mais baixas, indicando a maior dificuldade na cristalização das cadeias em função do maior teor de comonômeros.



(A)



(B)



(C)

Figura 30. Grau de cristalização, C, pela temperatura para os PELBD à diferentes taxas de resfriamento: (■) 1 °C/min, (●) 3 °C/min, (▲) 5 °C/min e (▼) 10 °C/min.

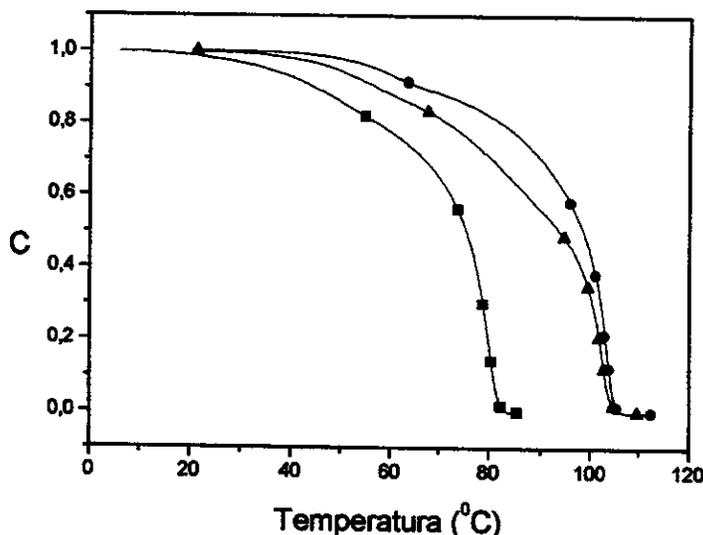


Figura 31. Conversão, C, em função da temperatura à taxa de 10 °C/min para os PELBD (■) Affinity, (●) Dowlex 2045 e (▲) Elite 5400.

#### 4.2.1.1. Aplicação do Modelo de Ozawa

Os parâmetros cinéticos introduzidos por Ozawa, que leva em conta a geometria e as taxas de nucleação e de crescimento, está relacionada com o expoente de Avrami. [35].

O método de Ozawa é somente válido em sistemas que apresentam uma dependência linear de  $\log \{ - \ln [ 1 - C(T) ] \}$  por  $\log \phi$ , onde  $\phi$  é a taxa de resfriamento. O método assume que os efeitos da cristalização secundária são negligenciáveis. A aplicação do método, portanto, restringe-se a sistemas onde o expoente n permanece constante e independente da temperatura. Desse modo, se há cristalização secundária significativa, ou mudanças de morfologia durante a cristalização, ocorrerá variação de n.

Por este método, obtém-se os valores de conversão à diferentes taxas de resfriamento para uma determinada temperatura, como ilustrado na figura 32.

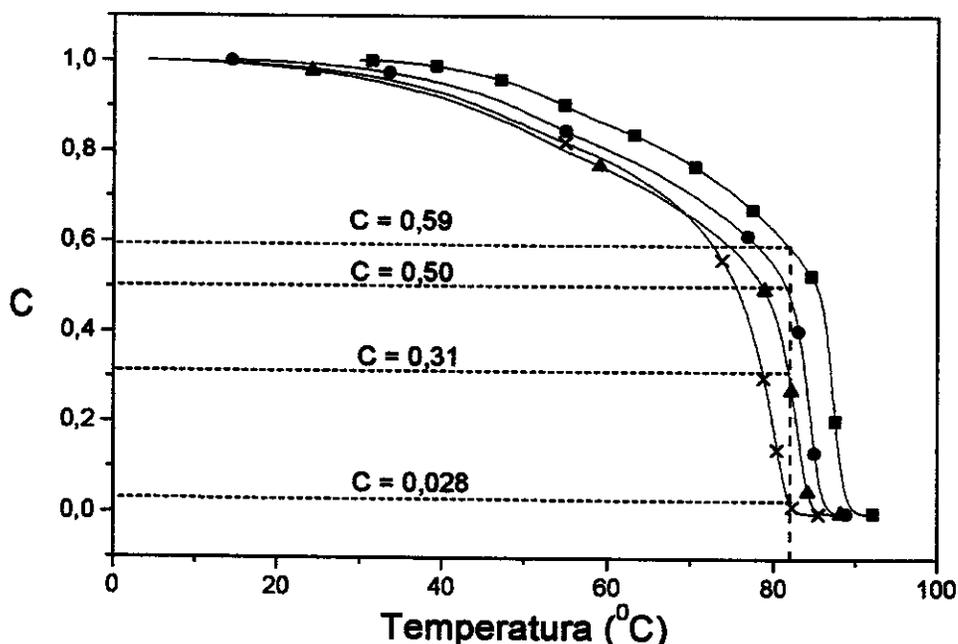
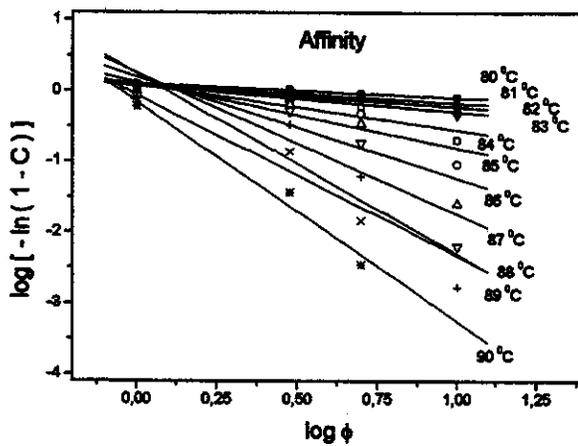
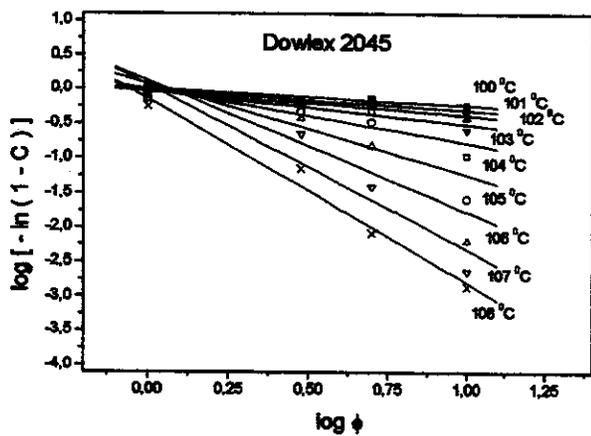


Figura 32. Aplicação do método de Ozawa. Curva de conversão por temperatura para uma amostra qualquer de PE ilustrando a dependência da conversão com a taxa de resfriamento a uma dada temperatura. Taxas de resfriamento: (■) 1 °C/min, (●) 3 °C/min, (▲) 5 °C/min e (X) 10 °C/min

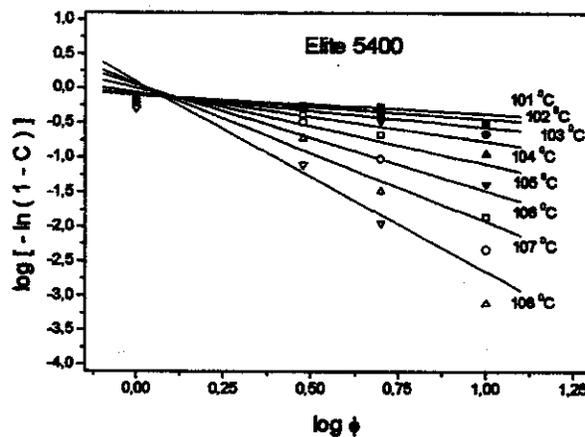
Os parâmetros cinéticos  $\chi_c$  e  $n$  de Ozawa apresentados na tabela 11, foram obtidos a partir dos gráficos de  $\log \{ - \ln [ 1 - C(T) ] \}$  por  $\log \phi$ , figura 33. Os melhores coeficientes de correlação linear,  $R$ , entre  $\log [ - \ln (1-C) ]$  pelo  $\log \phi$  são verificados para o Affinity (figura 34A). O parâmetro  $n$  varia com a temperatura para os três polietilenos (figura 34B). O valor de  $n$  varia na faixa de 0 a 3 com o aumento da temperatura para o Dowlex 2045 e para o Elite 5400. Enquanto que para o Affinity a dependência de  $n$  com a temperatura é menos acentuada, sendo  $n$  inferior a 0,5.



(A)



(B)



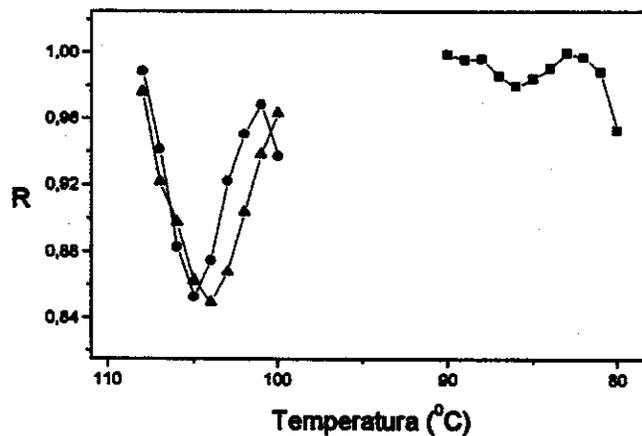
(C)

Figura 33.  $\log \{-\ln [1 - C(T)]\} \times \log \phi$  à diferentes temperaturas para (A) Affinity, (B) Dowlex 2045 e (C) Elite 5400.

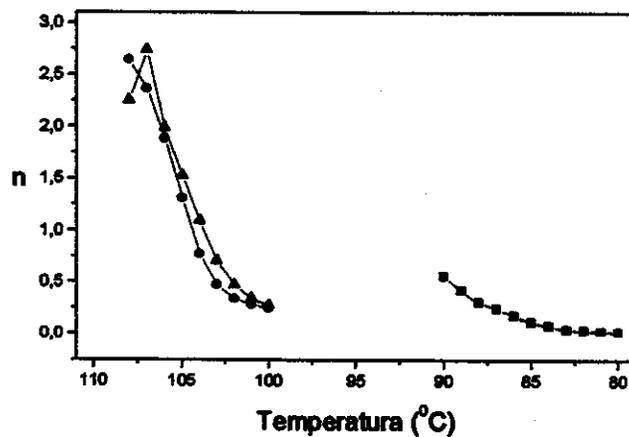
O caráter mais interessante no método de Ozawa é a possibilidade de comparar os resultados da cristalização durante um resfriamento contínuo com aqueles obtidos pela equação de Avrami aplicada a condições isotérmicas. Porém, o tratamento de Ozawa requer valores de cristalinidade relativa para uma dada temperatura a diferentes taxas de resfriamento, o que limita o intervalo de temperatura em que pode ser aplicado. No caso dos polietilenos o grau de cristalização a uma dada temperatura pode ser muito baixo a altas taxas de resfriamento ou muito alto para taxas de resfriamento mais baixas como pode ser observado na figura 32. Portanto, dependendo da temperatura escolhida para a análise, diferentes estágios da cristalização estarão sendo analisados. Este fato, no caso deste sistema, compromete a análise e, portanto, os valores de  $n$ , dificultando uma interpretação física para esse parâmetro. Mesmo assim, foi possível utilizar este método para fazer uma análise qualitativa da velocidade de cristalização através da função  $\chi_c(T)$ .

Tabela 11. Parâmetros cinéticos  $\chi_c$  e  $n$  de Ozawa obtidos a partir da figura 33. O  $R$  é o coeficiente de correlação da regressão linear.

Affinity				T	Dowlex 2045			Elite 5400		
T	$\chi_c$	$n$	R		$\chi_c$	$n$	R	$\chi_c$	$n$	R
80	1,26	0,021	0,953	100	1,025	0,243	0,937	0,812	0,275	0,963
81	1,22	0,028	0,988	101	0,973	0,286	0,968	0,806	0,344	0,938
82	1,206	0,034	0,997	102	0,936	0,344	0,951	0,823	0,473	0,904
83	1,204	0,042	0,999	103	0,933	0,475	0,922	0,880	0,708	0,868
84	1,310	0,078	0,990	104	1,005	0,773	0,875	1,008	1,094	0,849
85	1,484	0,115	0,984	105	1,210	1,313	0,853	1,131	1,529	0,862
86	1,875	0,178	0,980	106	1,335	1,888	0,883	1,167	1,992	0,898
87	2,206	0,245	0,986	107	1,150	2,367	0,941	1,249	2,741	0,922
88	2,028	0,304	0,996	108	0,722	2,646	0,989	0,586	2,256	0,976
89	2,118	0,423	0,996							
90	2,052	0,558	0,999							



(A)



(B)

Figura 34. (A) coeficiente de correlação da reta, R, pela temperatura e (B) parâmetro de Ozawa, n, em função da temperatura para: (■) Affinity, (●) Dowlex 2046 e (▲) Elite 5400.

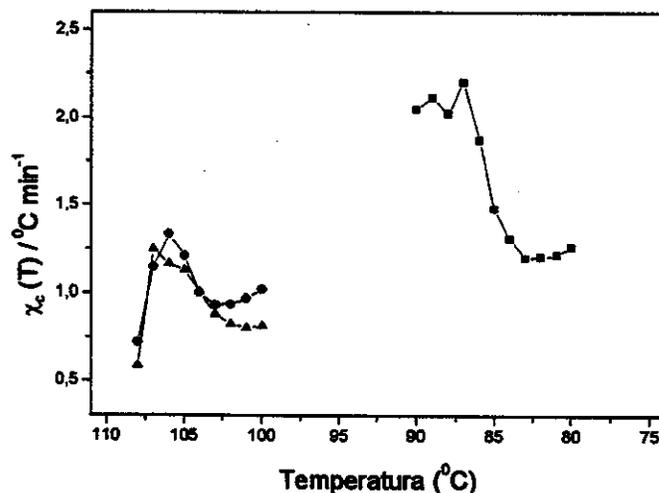


Figura 35.  $\chi_c(T)$  em função da temperatura para os três PELBD: (■) Affinity, (●) Dowlex 2046 e (▲) Elite 5400.

A função da cristalização por resfriamento,  $\chi_c$ , pode estar relacionada com a velocidade global da cristalização do *bulk*, podendo dar uma indicação da taxa de cristalização não-isotérmica [35,43].

A figura 35 mostra a relação de  $\chi_c$  por T. Os perfis dessas curvas são semelhantes para o Elite 5400 e o Dowlex 2045. Para os três PELBD estudados, a função da cristalização  $\chi_c$  aumenta com a diminuição da temperatura, atingindo valor máximo por volta de 105 °C para o Dowlex 2045 e para o Elite 5400 e por volta de 85 °C para o Affinity. Este resultado sugere que a cristalização do Dowlex 2045 e do Elite 5400 é mais rápida, entretanto, os valores de  $\chi_c$  para estes polímeros são menores do que para o Affinity. Portanto, o fato do Affinity cristalizar a temperatura menor indica que a etapa de nucleação é mais lenta em relação aos demais PELBD. Uma vez superada a etapa de nucleação, que é um processo ativado, o crescimento dos núcleos é mais rápido comparativamente ao Dowlex 2045 e ao Elite 5400, para os quais não há diferença significativa no valor de  $\chi_c$ .

#### 4.2.1.2. Aplicação do Modelo de Chuah, Gan e Chee (CGC).

Este modelo é uma variação do modelo de Ozawa, aplicável em sistemas que possuam uma dependência linear de  $\ln \{ - \ln [ 1 - C(T) ] \}$  por T a diferentes taxas de resfriamento. Por este método determina-se as temperaturas para uma dada conversão em função da taxa de resfriamento, como ilustra a figura 36. Este método, também conhecido como isoconversional, considera que a conversão, ou melhor, a forma e a cinética de cristalização, não varia com a taxa de resfriamento, ocorrendo apenas o deslocamento da curva de conversão com a temperatura.

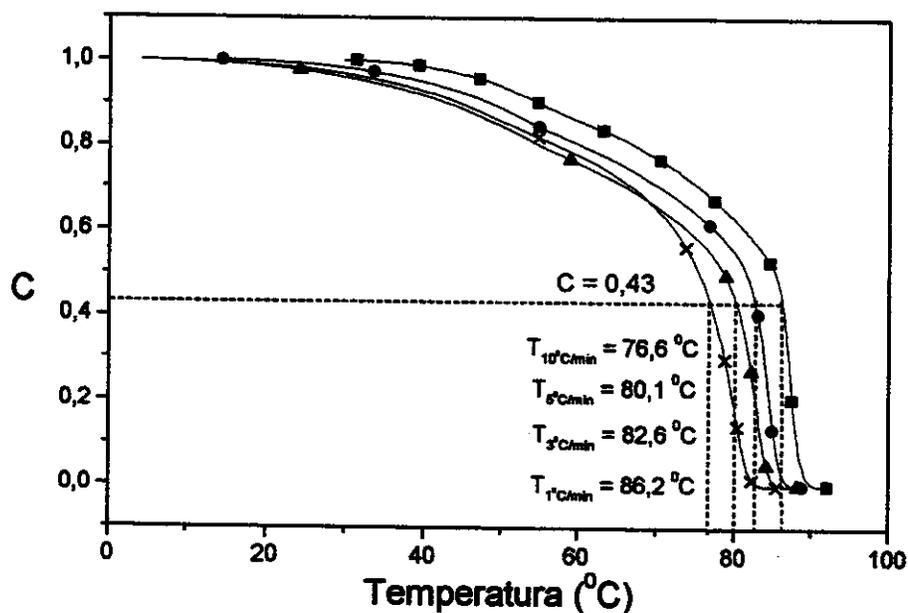


Figura 36. Método de CGC. Curva de conversão pela temperatura de um PELBD qualquer à diferentes taxas de resfriamento, ilustrando a dependência da temperatura correspondente a uma dada conversão com a taxa de resfriamento. Taxas de resfriamento: (■) 1 °C/min, (●) 3 °C/min, (▲) 5 °C/min e (X) 10 °C/min.

A figura 37 mostra as curvas de  $\ln[-\ln(1-C)]$  pela temperatura para os três PELBD à diferentes taxas de resfriamento. A equação da reta é dada por

$$\ln[-\ln(1-C)] = aT - aTq \quad (9)$$

onde  $a$  e  $Tq$  são constantes para cada taxa de resfriamento.

Para  $T = Tq$  tem-se:

$$Tq = n \ln\left(\frac{\phi}{a}\right) + T_1 \quad (10)$$

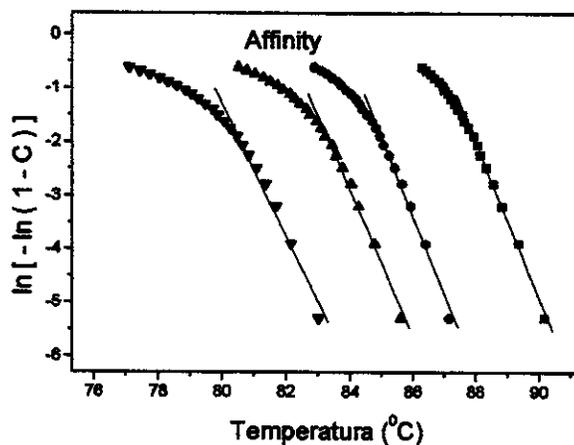
A figura 38 (A) mostra os gráficos de  $Tq$  por  $\ln(\Phi/a)$ , de onde são obtidos os valores de  $n$ , coeficiente angular, e  $T_1$ , o coeficiente linear. Os valores de  $n$  para os três PELDB estão na tabela 15.

O parâmetro  $\ln \chi_c$  pode ser obtido pela equação (11).

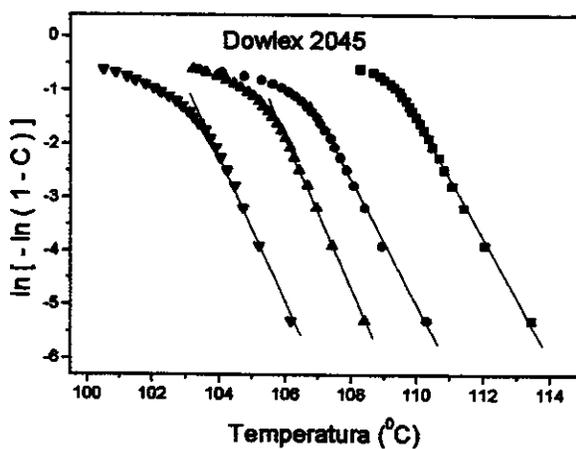
$$\ln \chi_c = a(T - T_1) \quad (11)$$

onde  $T = Tq$ .

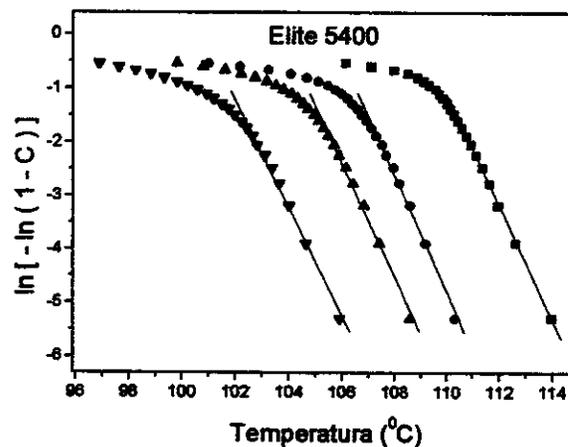
A figura 38 (B) mostra os gráficos de  $\ln \chi_c$  em função da temperatura ( $T = Tq$ ). O valor de  $n$  igual a 3 tem sido atribuído para a morfologia esferulítica e para a nucleação heterogênea<sup>[36]</sup>. Para os três PELBD o valor de  $n$  é próximo de 3, tabela 12. Portanto, os três polietilenos apresentam forma cristalina semelhante e nucleação heterogênea. A cinética de cristalização global (figura 38B) é semelhante para os três PELBD, onde a função da cristalização,  $\chi_c$ , diminui com a diminuição da temperatura. Porém, o Dowlex 2045 e o Elite 5400, que começam a cristalizar na mesma taxa de nucleação e de cristalização, apresentam algumas diferenças na taxa de cristalização. Esta torna-se mais lenta com a temperatura para o Elite 5400 em comparação ao Dowlex 2045. Além disso, o Affinity apresenta taxa de nucleação lenta, por outro lado a taxa de cristalização no início da cristalização é levemente mais alta que os demais polietilenos.



(A)



(B)



(C)

Figura 37.  $\ln[-\ln(1-C)]$  em função da temperatura a diferentes taxas de resfriamento: (■)  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (●)  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (▲)  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e (▼)  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . (A) Affinity, (B) Dowlex 2045 e (C) Elite 5400

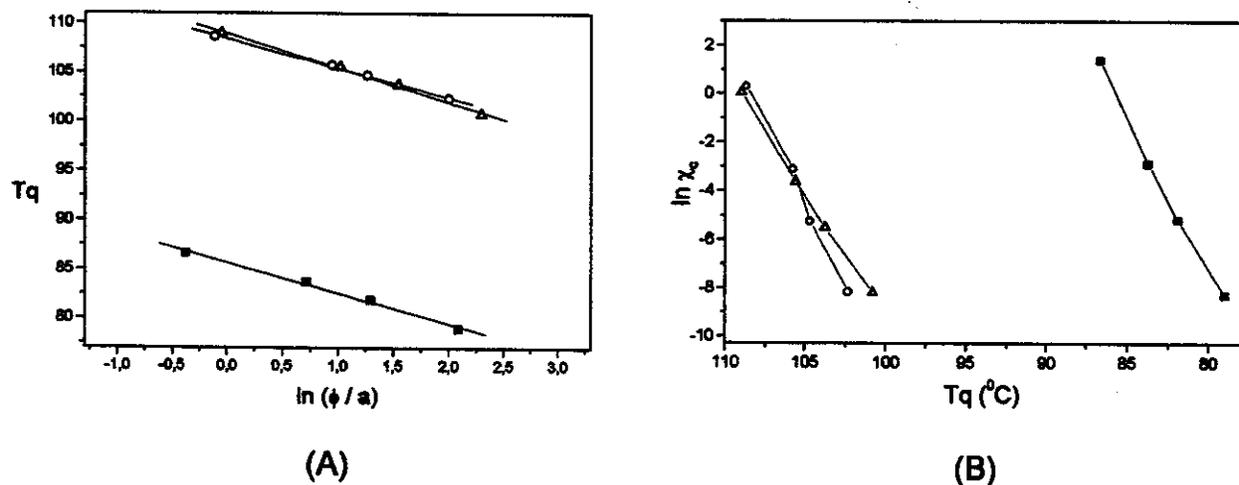


Figura 38. (A)  $T_q$  vs.  $\ln(\Phi/a)$  e (B)  $\ln \chi_c$  vs.  $T_q$  para: (■) Affinity, (O) Dowlex 2045 e (Δ) Elite 5400.

Tabela 12. Parâmetros  $n$  de Avrami obtidos pelo método de CGC.

	$n$
Affinity	3,09
Dowlex 2045	2,98
Elite 5400	3,46

#### 4.2.2. Cinética de Cristalização para as Frações

Não foi possível calcular os parâmetros cinéticos para as frações FD30 a FD60 e FE70 devido ao caráter bimodal da cristalização, que dificulta a determinação de uma linha base e também devido a grande influência da taxa de resfriamento sobre a cristalização, como mostra a figura 39.

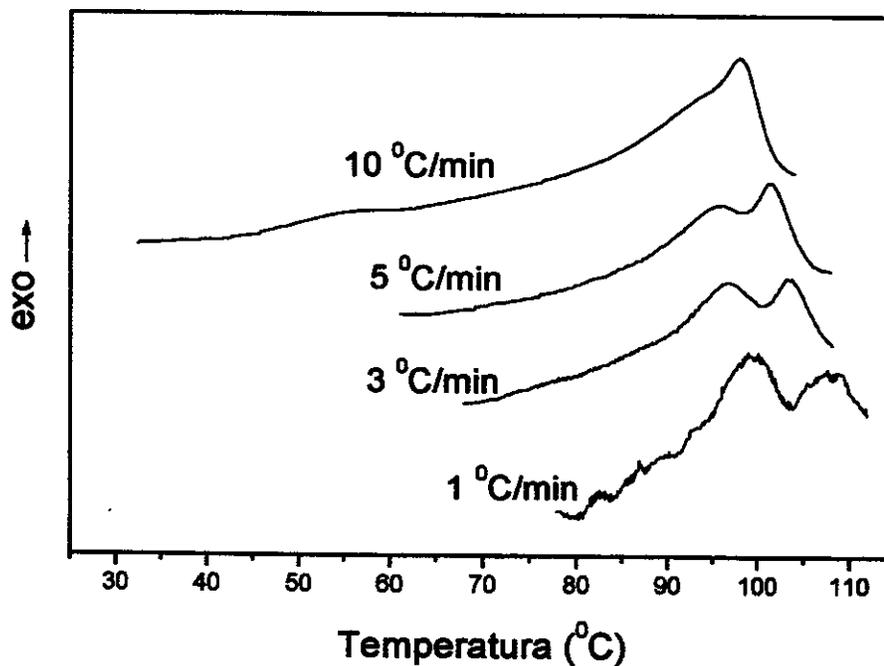


Figura 39. Cristalização a diferentes taxas de resfriamento da fração FD 60.

#### 4.2.3. Energia de ativação aparente

A equação que rege a taxa de conversão da estrutura cristalina é baseado no método de Varma<sup>[44]</sup>.

$$\frac{dC}{dt} = k(1 - C)^b \quad (12)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade,  $C$  é a conversão,  $t$  é o tempo e  $b$  é a ordem de cristalização.

A taxa de cristalização geralmente assume a forma:

$$\frac{dC}{dt} = (k_0) \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot (1-C)^b \quad (13)$$

onde,  $K_0$  é a constante pré-exponencial;  $E_a$  é a energia de ativação aparente da cristalização;  $T$  é a temperatura e  $R$  é a constante universal dos gases.

No caso da cristalização em condições não-isotérmica, a equação 13 pode ser rearranjada para:

$$\frac{dC}{dT} = \left(\frac{k_0}{\beta}\right) \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot (1-C)^b \quad (14)$$

uma vez que a taxa de resfriamento  $\beta$  é dada por:  $\beta = dT/dt$

Assumindo-se que  $b = 1$  e linearizando a equação 14, tem-se:

$$\ln \left[ \frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)}{(1-C)} \right] = \ln \left( \frac{k_0}{\beta} \right) - \left( \frac{E_a}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

A energia de ativação aparente para o estágio inicial da cristalização pode ser obtido da curva de  $\ln [ (dC/dT) / (1-C) ]$  vs.  $1/T$ , tomando-se a inclinação da região linear. Os valores da energia de ativação para os polietilenos e suas frações encontram-se na tabela 16, e correspondem à média dos valores obtidos à diferentes taxas de resfriamento.

Ao contrário de uma velocidade de reação, a taxa de cristalização aumenta com a diminuição da temperatura atingindo um valor máximo e, então, diminui, como ilustra a figura 40. Desta forma, a energia de ativação de cristalização, que é determinada no estágio inicial de cristalização, não é uma energia de ativação propriamente dita, porque apresenta valor negativo, a inclinação da região linear de  $\ln [ (dC/dT) / (1-C) ]$ , e por isso é denominada de energia de ativação aparente.

A energia de ativação aparente para a cristalização está relacionada ao processo de difusão das moléculas para a fase cristalina em crescimento, sendo dependente da massa molar, da rigidez das cadeias e do entrelaçamento das cadeias poliméricas e, conseqüentemente da microestrutura [44]. Quanto menor a energia de ativação aparente, maior será a taxa de cristalização global.

A energia de ativação aparente dos polietilenos não fracionados não diferem muito entre si (tabela 13), apesar do Affinity apresentar a menor energia de ativação aparente.

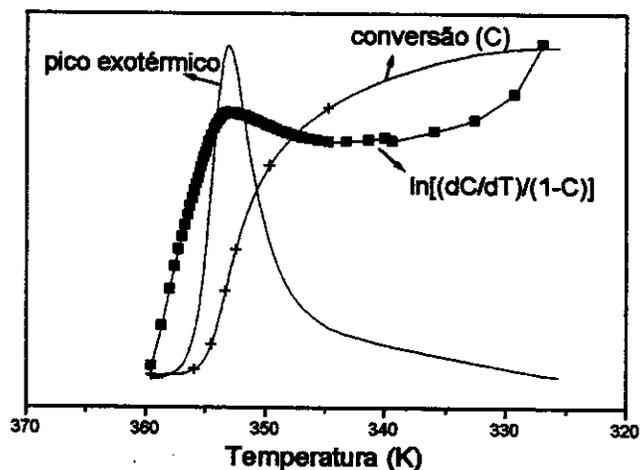


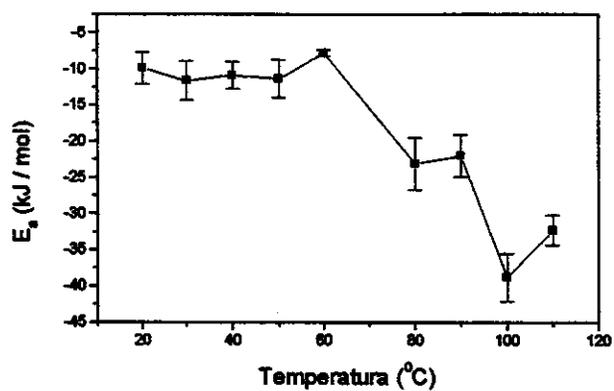
Figura 40. Processo de cristalização não-isotérmica de uma amostra de PELBD qualquer a taxa de 10<sup>0</sup>C/min.

Tabela 13. Energia de ativação média para a cristalização dos três PELBD e suas frações.

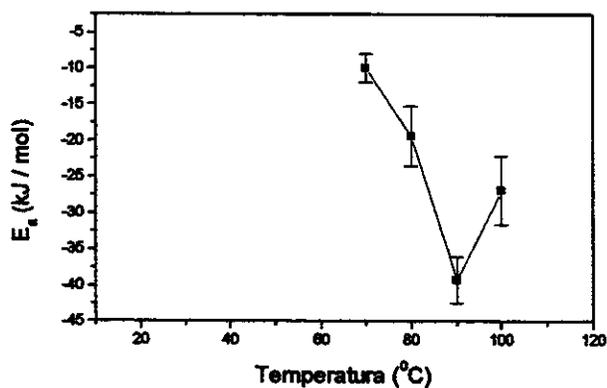
	$E_a$ (kJ/mol)		$E_a$ (kJ/mol)		$E_a$ (kJ/mol)
Affinity	$-23,7 \pm 0,89$	Dowllex 2045	$-20,28 \pm 2,15$	Elite 5400	$-21,06 \pm 2,22$
FA27	$-24,26 \pm 1,57$	FD70	$-9,94 \pm 1,96$	FE20	$-9,90 \pm 2,23$
FA30	$-20,43 \pm 1,68$	FD80	$-19,39 \pm 4,13$	FE30	$-11,63 \pm 2,67$
FA35	$-23,12 \pm 2,33$	FD90	$-39,19 \pm 3,19$	FE40	$-10,90 \pm 1,86$
FA40	$-19,54 \pm 0,55$	FD100	$-26,85 \pm 4,70$	FE50	$-11,37 \pm 2,62$
FA45	$-16,58 \pm 0,87$			FE60	$-7,79 \pm 0,43$
FA62	$-22,80 \pm 0,10$			FE80	$-23,1 \pm 3,61$
FA67	$-19,03 \pm 2,31$			FE90	$-21,98 \pm 2,92$
				FE100	$-38,75 \pm 3,28$
				FE110	$-32,21 \pm 2,09$

A figura 41 mostra a energia de ativação aparente em função da temperatura de solubilização das frações para os três tipos de PELBD. As frações do Elite 5400 obtidas até a temperatura de solubilização de 60 °C apresentam energia de ativação da ordem de -10 kJ/mol. As frações acima de 60 °C apresentam uma diminuição da energia de ativação aparente com o aumento da temperatura de solubilização (figura 41A). Este último comportamento também é observado para o Dowlex 2045 (figura 40B). A energia de ativação aparente para as frações do Affinity não varia com a temperatura de solubilização e tem valor médio em torno de -21 kJ/mol (figura 41C).

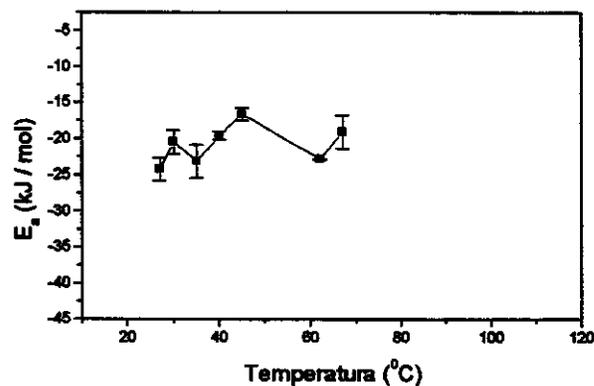
A energia de ativação aparente de cristalização é maior para as frações obtidas à menor temperatura de solubilização, significando que essas frações tem maior dificuldade em cristalizarem-se. Este resultado é esperado para as frações do Dowlex 2045, uma vez que as cadeias que se solubilizam a menor temperatura são mais ricas em comonômero, que atuam como impedimento estérico à cristalização.



(A)



(B)



(C)

Figura 41. Energia de ativação para a cristalização em função da temperatura de solubilização das frações para (A) Elite 5400, (B) Dowlex 2045 e (C) Affinity. Média dos valores obtidos à diferentes taxas de resfriamento.

#### 4.2.4 Aplicação do Modelo de Ozawa e o Modelo de CGC para as frações.

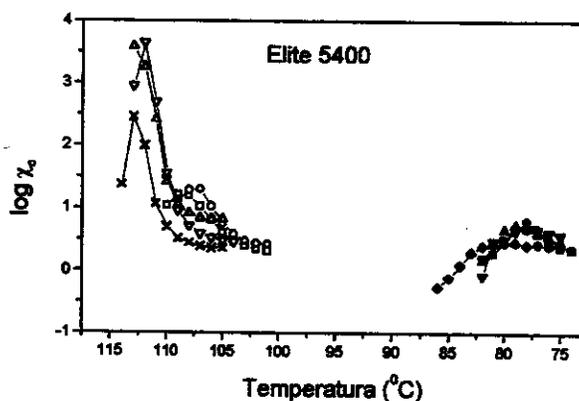
O comportamento do parâmetro de Ozawa ( $\chi_c$ ) em função da temperatura, obtido pelo método de Ozawa, e o parâmetro de CGC ( $T_q$ ) em função de  $\ln(\Phi/a)$ , obtido pelo método de CGC, para as diferentes frações são mostrados nas figura 42 e 43, respectivamente. Nos dois casos, o comportamento das frações é semelhante ao da energia de ativação, onde as frações do Elite se divide dois grupos distintos.

O comportamento de  $\chi_c$  em função da temperatura obtido pelo método de Ozawa (figura 42) e pelo método de CGC (figura 44) são semelhantes com relação ao Affinity ser constituído basicamente de frações que apresentam valores de  $\chi_c$  próximos e o Elite 5400 é constituído de frações que cristalizam em duas faixas de temperaturas distintas. O Dowlex 2045 também parece possuir frações com cinéticas de cristalização diferentes, como o Elite 5400. Porém, como não foi possível calcular os parâmetros cinéticos e nem a energia de ativação de cristalização das suas frações obtidas à temperatura de solubilização abaixo de 70 °C, não é possível fazer uma análise mais detalhada das frações do Dowlex 2045.

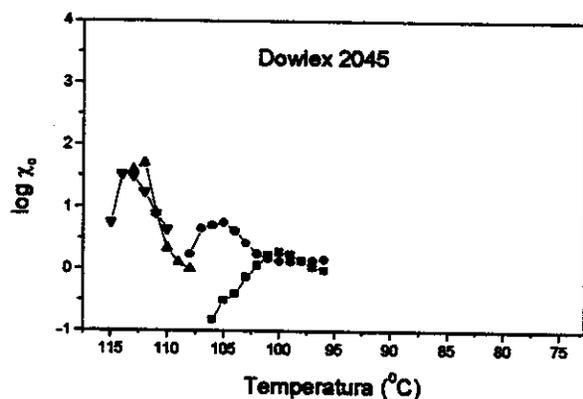
A principal diferença entre os dois métodos se encontra nos valores de  $\chi_c$ . Pelo método de CGC, as frações do Elite 5400 e do Dowlex 2045 obtidas a maiores temperaturas de solubilização são as que apresentam maior valor de  $\chi_c$ , indicando a maior facilidade de cristalização. Já pelo método de Ozawa, as frações do Affinity apresentam maior valor de  $\chi_c$  do que as frações do Dowlex 2045.

Como o método de CGC se baseia no método de Ozawa o parâmetro  $T_q$  (figura 44) tem valor semelhante aos valores das temperaturas da faixa de conversão utilizada pelo método de Ozawa (figura 42).

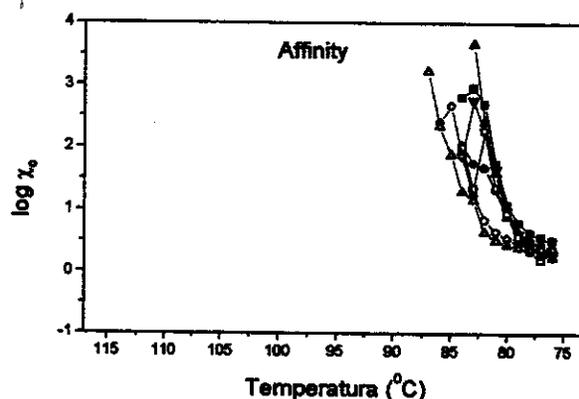
Os valores de  $n$ , obtidos pelo método de CGC, para todas as frações se encontram entre 2 e 3 (figura 45). As frações do Elite 5400 solubilizadas na faixa de temperatura de 20 °C a 60 °C apresentam  $n$  muito próximo de 2 (figura 45A). Os valores de  $n$  entre 2 e 3 são atribuídos a uma ocorrência simultânea de crescimento tridimensional dos cristalitos de núcleos heterogênea ( $n = 3$ ) e crescimento bidimensional de cristalitos também de nucleação heterogênea ( $n = 2$ ) [36].



(A)

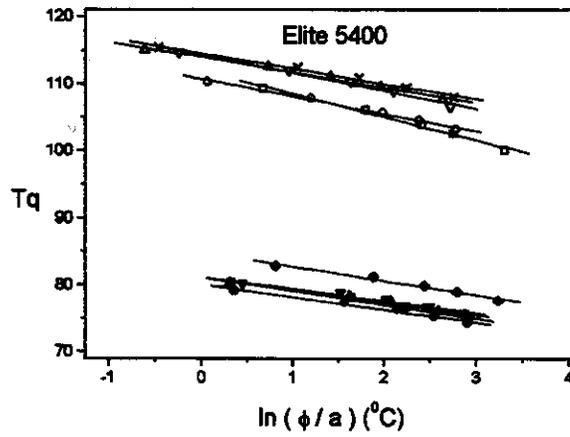


(B)

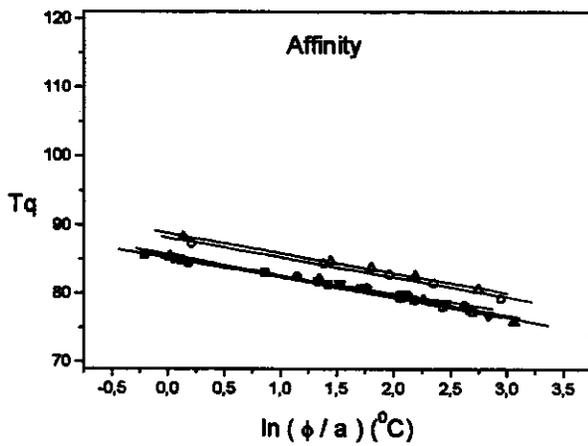


(C)

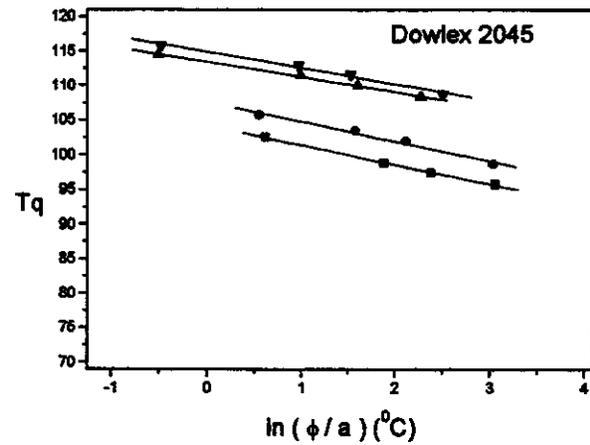
Figura 42.  $\log \chi_c$  em função da temperatura obtidos pelo método de Ozawa para as frações: (A) Elite 5400: (■) FE20, (●) FE30, (▲) FE40, (▼) FE50, (◆) FE60, (□) FE80, (○) FE90, (Δ) FE100 e (×) FE110; (B) Dowlex 2045: (■) FD70, (●) FD80, (▲) FD90, (▼) FD100; (C); Affinity: (■) FA27, (●) FA30, (▲) FA35, (▼) FA40, (□) FA45, (○) FA62 e (Δ) FA67.



(A)

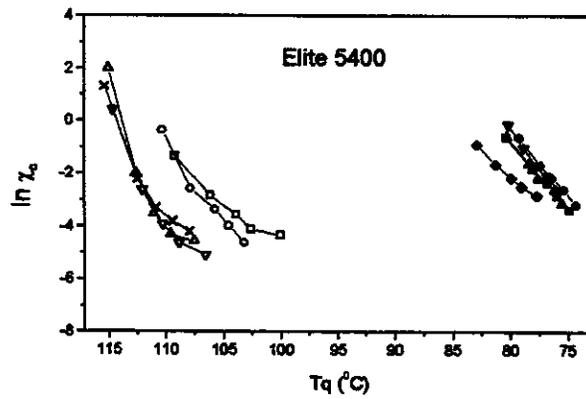


(B)

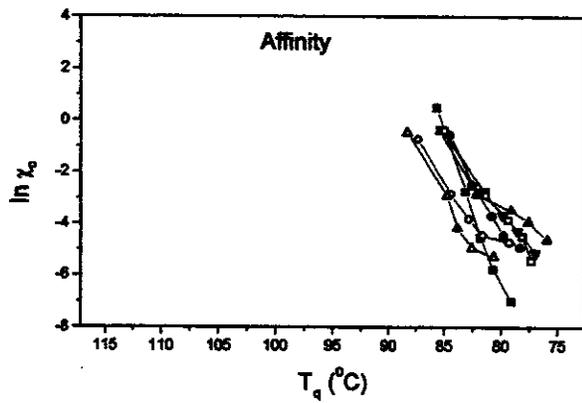


(C)

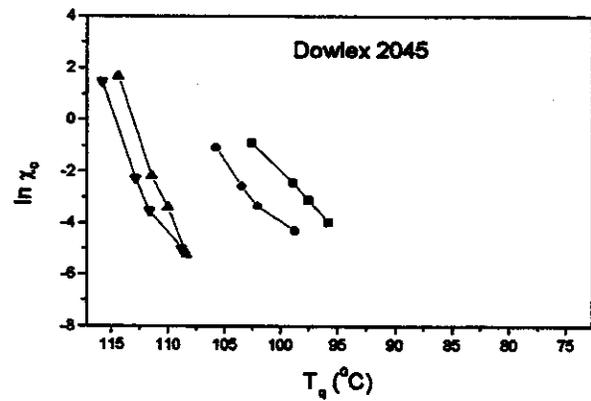
Figura 43. Tq por  $\ln(\Phi/a)$  para as frações do (A) Elite 5400: (■) FE20, (●) FE30, (▲) FE40, (▼) FE50, (◆) FE60, (□) FE80, (○) FE90, (Δ) FE100, (▽) FE110 e (x) FE120; (B) Affinity: (■) FA27, (●) FA30, (▲) FA35, (▼) FA40, (□) FA45, (○) FA62 e (Δ) FA67; (C) Dowlex 2045: (■) FD70, (●) FD80, (▲) FD90, (▼) FD100.



(A)

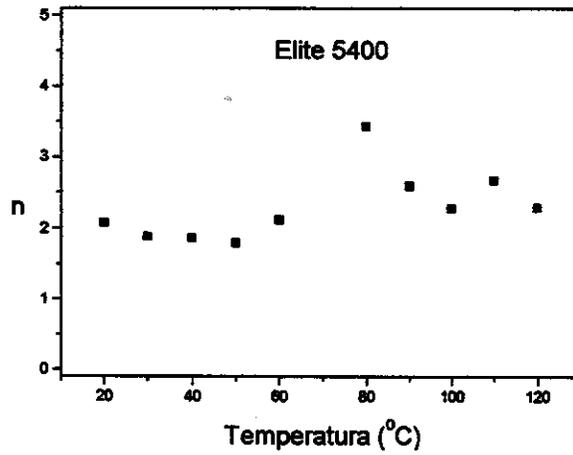


(B)

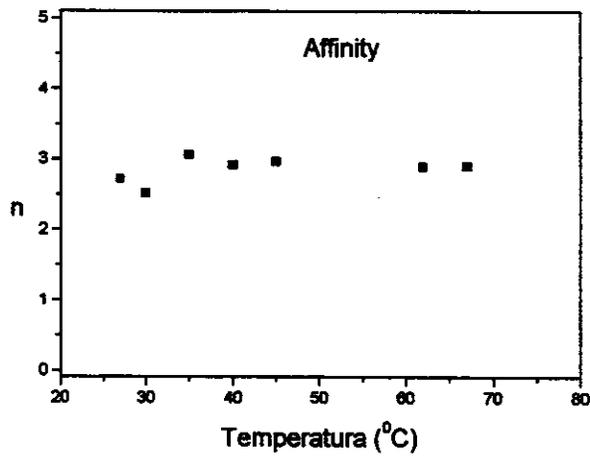


(C)

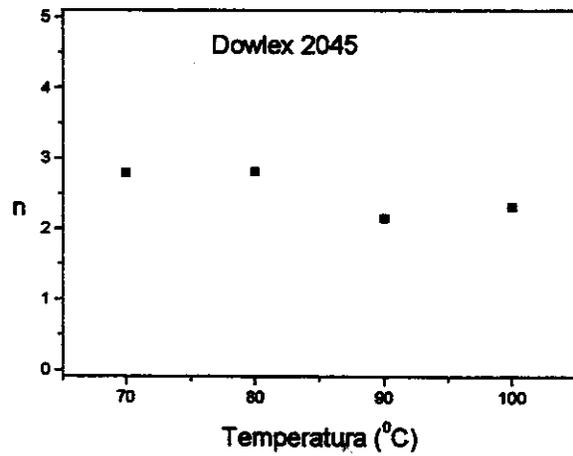
Figura 44.  $\ln \chi_c$  por  $T_q$  para as frações do (A) Elite 5400: (■) FE20, (●) FE30, (▲) FE40, (▼) FE50, (◆) FE60, (□) FE80, (○) FE90, (Δ) FE100, (▽) FE110 e (x) FE120; (B) Affinity: (■) FA27, (●) FA30, (▲) FA35, (▼) FA40, (□) FA45, (○) FA62 e (Δ) FA67; (C) Dowlex 2045: (■) FD70, (●) FD80, (▲) FD90, (▼) FD100.



(A)



(B)



(C)

Figura 45. Parâmetro de Avrami,  $n$ , em função da temperatura de solubilização obtidos pelo método de CGC para: (A) Elite 5400, (B) Affinity e (C) Dowlex 2045.

#### 4.2.5 Influência da microestrutura na cinética de cristalização.

Para o Elite 5400, a energia de ativação aparente apresenta a tendência de diminuir para as frações solubilizadas a temperaturas maiores que 60 °C, atingindo o valor mínimo a 100 °C (figura 46). É interessante observar que a massa molar das frações diminui com a temperatura de solubilização (figura 46A) sem que haja variação da temperatura de fusão para as frações obtidas acima de 60 °C (figura 46C) e que o grau de cristalinidade é máximo para a fração solubilizada a 100 °C (figura 46D). Ou seja, as dimensões das cadeias do Elite 5400 tem pouco influência sobre as dimensões das lamelas. Por outro lado, influenciam fortemente a cinética de cristalização. Comparativamente à massa molar, o teor de comonômeros tem pouca influência sobre a cinética de cristalização (figura 46B).

O aumento da massa molar do Dowlex 2045 é acompanhado pela diminuição do teor de comonômero 1-octeno (figura 47A e 47B). A consequência deste fato é a diminuição da energia de ativação aparente, a qual apresenta o mínimo valor para a fração solubilizada a 90 °C. O grau de cristalização  $\chi$  é máximo para esta fração (figura 48D), mostrando que a diminuição do teor de comonômero acelera a cristalização e que massas molares muito altas dificultam a cristalização devido à efeitos de entrelaçamento e alta viscosidade no estado fundido.

A massa molar para as frações do Affinity não varia significativamente com a temperatura de solubilização. Entretanto, observa-se que o comportamento da energia de ativação aparente é o inverso ao da massa molar,  $M_w$ , em função da temperatura de solubilização (figura 48A). Ou seja, o ligeiro aumento da massa molar causa uma ligeira diminuição da energia de ativação aparente. O Affinity apresenta duas frações ricas em 1-octeno: as frações solubilizadas a 40 °C e a 45 °C, contém cerca de 35 CH<sub>3</sub>/1000C (figura 48B). Este alto teor de comonômeros parece não ter nenhum efeito sobre a taxa global de cristalização e sobre a energia de ativação aparente (figura 48B). Aliás, parece ter uma influência na taxa de nucleação, conforme discutido no item 4.2.1.1.

Em relação ao parâmetro  $n$ , obtido pela aplicação do método de CGC, observa-se que a massa molar e a concentração do comonômero não influenciam o mecanismo de cristalização, que determina a morfologia.

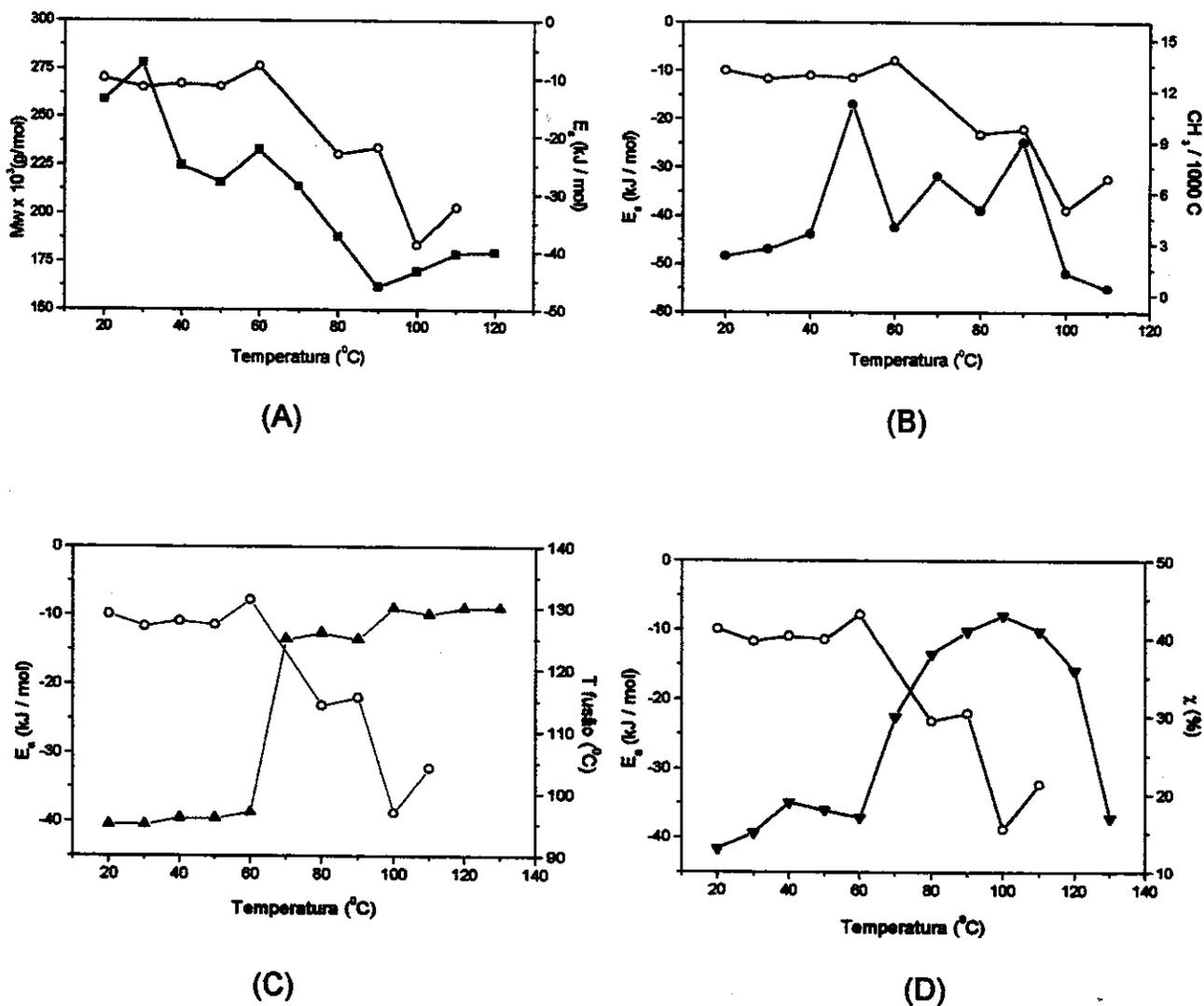


Figura 46. Propriedades físicas em função da temperatura de solubilização das frações do Elite 5400: (O) energia de ativação aparente, (■) massa molar, (●)  $CH_2/1000$ , (▲) temperatura de fusão e (▼) grau de cristalinidade.

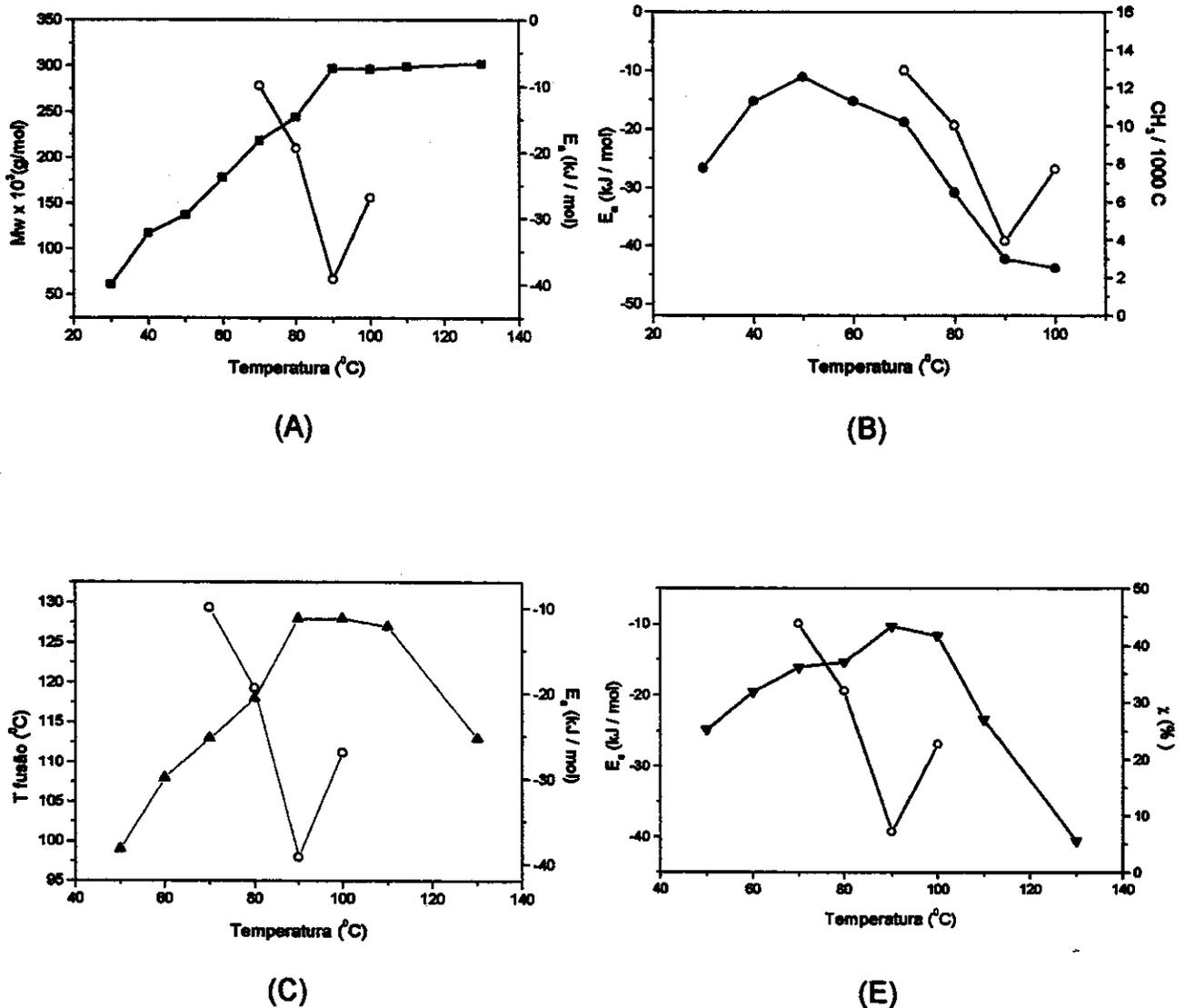
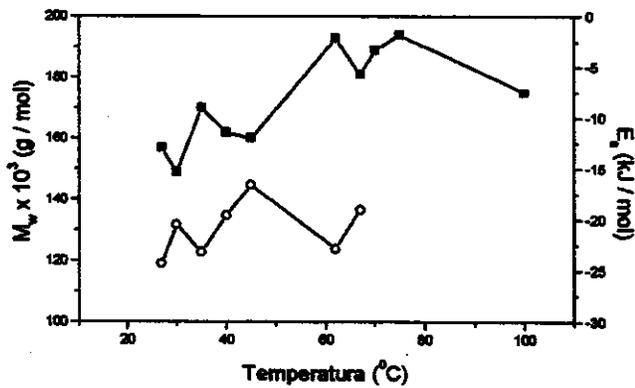
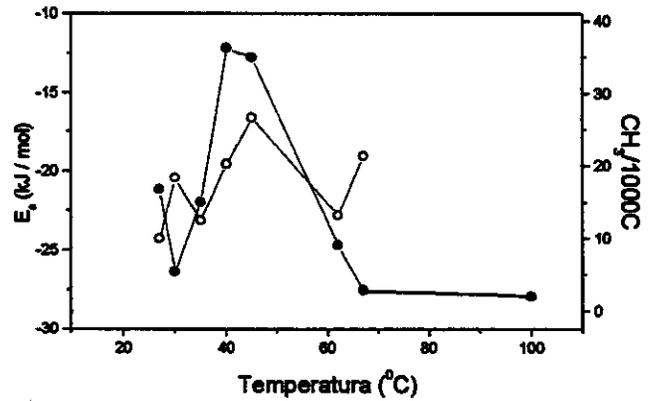


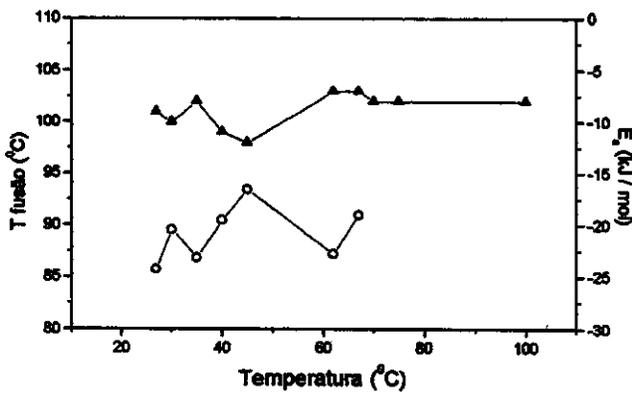
Figura 47. Propriedades físicas em função da temperatura de solubilização das frações do Dowlex 2045: (O) energia de ativação aparente, (■) massa molar, (●)  $CH_2/1000$ , (▲) temperatura de fusão e (▼) grau de cristalinidade.



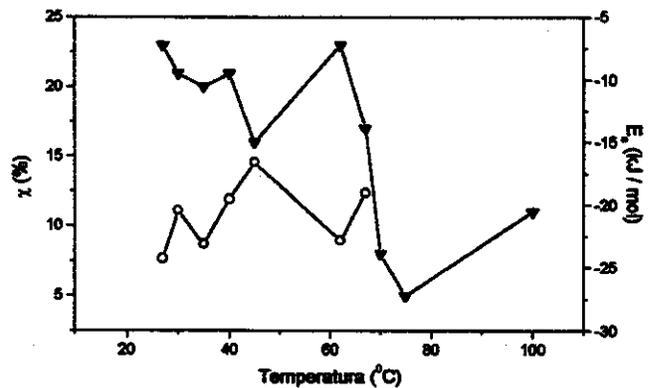
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 48. Propriedades físicas em função da temperatura de solubilização das frações do Affinity: (O) energia de ativação aparente, (■) massa molar, (●)  $CH_2/1000$ , (▲) temperatura de fusão e (▼) grau de cristalinidade.

## 5. CONCLUSÃO

Da análise dos dados conclui-se que tanto a concentração do comonômero quanto a massa molar influenciam a cinética de cristalização dos PELBD. O aumento da concentração do comonômero resulta na diminuição da taxa de nucleação e da taxa de cristalização total. Por outro lado, a taxa de cristalização aumenta com o aumento da massa molar, atingindo um valor máximo e então diminui devido ao aumento da viscosidade e dos efeitos de entrelaçamento causados pelo aumento da massa molar.

A cinética de cristalização entre as amostras não fracionadas e das frações do Dowlex 2045 e do Elite 5400 são bem diferentes, enquanto que o Affinity apresenta cinética de cristalização semelhante a das suas frações. Isto é um reflexo das diferenças microestruturais entre os PELBD.

A forma de cristalização não é afetada pela massa molar ou pelo teor de comonômeros, significando que a microestrutura não determina a forma de cristalização e, portanto, a morfologia final.

A metodologia proposta, FCIS, permitiu o fracionamento de diferentes microestruturas com relação a massa molar e o teor e distribuição das ramificações dos PELBD, o que possibilitou o estudo da influência da microestrutura na cinética de cristalização dos PELBD produzidos por diferentes sistemas catalíticos.

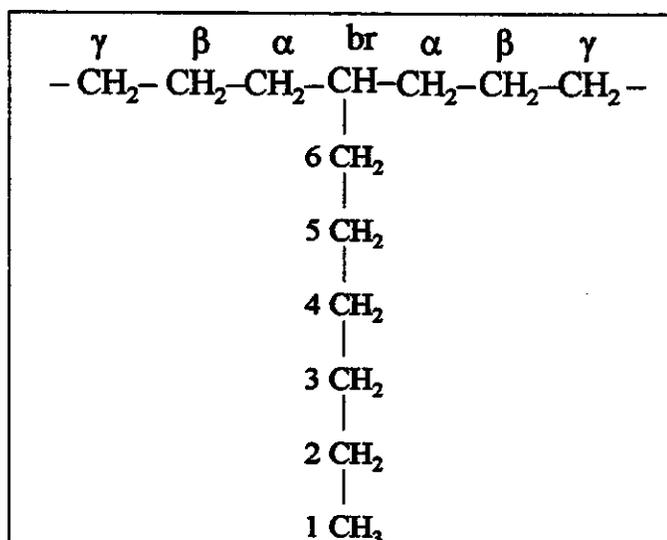
**6. BIBLIOGRAFIA**

- (1) J. Coronado; *Plástico Moderno*, mar, 24 (1998)
- (2) L.D. Cady; *Plat. Eng.*, jan, 25-27 (1987)
- (3) J.H. Schut; *Plastics World*, sept, 43-48 (1996)
- (4) A.A. Montagna, R.M. Burkhart, A.H. Dekmezian, *Chemtech*, dec, 26-31 (1997)
- (5) Q. Fu, F. -C. Chiu, K. W. McReight, M. Guo, W. W. Tseng, S. Z. D. Cheng; *J. Macromol. Sci.- Phys.*, **B 36** (1), 41-60 (1997)
- (6) A. Todo; N. Kashiwa; *Macromol. Symp.* **101**, 301-308 (1996)
- (7) G. Balbontin, I. Camurati, T. Dall'Oco, R. C. Zeigler; *J. Molecular Cat. A: Chem.*, **98**, 123-133 (1995)
- (8) R.-D. Maier; *Plástico Industrial*, jan (2000)
- (9) M.C. Forte; M.S.L. Miranda, J. Dupont; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/set, 49-60 (1996)
- (10) T.A. Plumley, K. Sehanobish, R.M. Patel, S.Y. Lai, S.P. Chum, G.W. Knight; *J. Plastic Film & Sheeting*, **12**, 269-277 (1996)
- (11) C.J. Neves, E. Monteiro, A.C. Habert; *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 817-824 (1997)
- (12) D.L. Wilfong, G.W. Knight; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **28**, 861-870 (1990)
- (13) K. Sehanobish, R. M. Patel, B. A. Croft, S. P. Chum, C. I. Kao; *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 887-894 (1994)
- (14) M. D. Failla, J. C. Lucas, L. Mandelkern; *Macromolecules*, **27**, 1334-1337 (1994)
- (15) X. Zhou, J.N. Hay; *Eur. Polym. J.*, **29**, 291-300 (1993)
- (16) A. Marigo, G. Cingano, C. Marega, R. Zannetti; *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2537-2544 (1995)
- (17) F. Deffor, G. Groeninckx, P. Schouterden, B. Van der Heijden; *Polymer*, **33**, 3878-3883 (1992)
- (18) R. Shroff, A. Prasad, C. Lee; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **34**, 2317-2333 (1996)
- (19) M. De Pooter; P.B. Smith; K.K. Dohrer; K.F. Benett; M.D. Meadows; C.G. Smith; H.P. Schouwenaars; R.A. Geerards; *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 399-408 (1991)
- (20) D. Bugada; A. Rudin; *Eur. Polym. J.*, **23**, 809-818 (1987)
- (21) J.P. Blitz; D.C. McFaddin; *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 817-824 (1993)

- (22) O.E. Zimmerman, C. Cui; X. Wang; T.D.Z. Atvars, R.G.Weiss; *Polymer*, **39**, 1177-1185 (1998)
- (23) R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L.S.-Courtney; In: ACS Symp. Ser. **521**, 270-276 (1993)
- (24) L.R. Snyder; J.J. Kirkland; Introduction to Modern Practice of Liquid Chromatograph; John Wiley & Sons, INC, New York, second edition, p.483 (1970).
- (25) E. Karbasheski, L. Kale, A. Rudin, W.J. Tchir, D.G. Cook, J.O. Pronovo; *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 425-434 (1993)
- (26) F. Deffor, G. Groeninckx, H. Reynaers, P. Schouterden, B. Van der Heijden; *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1839-1848 (1993)
- (27) J.J. Mara K.P. Menard; *Acta Polymer*, **45**, 378-380 (1994)
- (28) L.H. Sperling; Introduction to Physical Polymer Science; John Wiley & Sons, INC., New York, first edition, p. 57 (1986)
- (29) R.B. Seymour; C.E. Carraher, Jr.; Polymer Chemistry - An Introduction; Marcel Dekker, INC., New York, first edition, p.87 (1981)
- (30) Y. Long, R.A. Shanks, Z.H. Stachurski; *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 651-701 (1995)
- (31) M.L. Di Lorenzo, C. Silvestre; *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 917-950 (1999)
- (32) M. Avrami; *J.Chem.Phys.*; **7**; 1103-1112 (1939)
- (33) M. Avrami; *J.Chem.Phys.*; **8**; 212-224 (1940)
- (34) M. Avrami; *J.Chem.Phys.*; **9**; 177-184 (1941)
- (35) T. Ozawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **57**; 952-955 (1984)
- (36) A. K. Gupta; S.K. Rana; B.L. Deopura; *J. Appl. Polym. Sci.*; **51**, 231-239 (1994)
- (37) S. K. Rana; *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 951-957 (1996)
- (38) R.A. Shanks; J. Li; L. Yu; *Polymer*, **41**, 2133-2139 (2000)
- (39) L.I. Minkova; P.L. Magagnini; *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 34-42 (1996)
- (40) K.P. Chuah; S.N. Gan; K.K.Chee; *Polymer*, **40**, 253-259 (1998)
- (41) Catálogo da Dow Chemical Company.
- (42) E. Adisson; M. Ribeiro; A. Defieux, M. Fontanille; *Polymer*; **33**, 4337-4342 (1992)
- (43) L.C. Lopez; G.L. Wilkes; *Polymer*; **30**, 882-887(1989)
- (44) P. Varma; E.A. Lofgren; S.A. Jabarin; *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 237-244 (1998)

### Apêndice I

A quantidade de SCB por RMN-<sup>13</sup>C foi determinada de acordo com a norma ASTM D 5017-91. No esquema 3 é apresentada a terminologia utilizada para designar os átomos de carbono em função de sua posição em relação a um ponto de ramificação. A tabela 5 descreve o limite de integração (atribuição da área) dos picos dos espectros de RMN-<sup>13</sup>C das amostras, a região em que aparecem e a suas atribuições. A partir dos valores de integração calcula-se a quantidade de ramificação. Essa quantidade é expressada em CH/1000C, mas é mais comum encontrar na literatura essa quantidade expressada em CH<sub>3</sub>/1000C, considerando que para cada ramificação há um CH na cadeia principal e um CH<sub>3</sub> no final da ramificação. Isto provavelmente ocorre porque pela técnica de FTIR determina-se a quantidade de ramificação pela deformação da metila. Porém, pela técnica de RMN-<sup>13</sup>C, ignora-se as metilas (14 ppm) porque elas possuem tempo de relaxação (T<sub>1</sub>) muito longo, necessitando de um tempo muito longo e inviável de acumulações para se obter um espectro com uma relação sinal/ruído adequado.



Esquema 3. Terminologia para as ramificações de PELBD etileno/1-octeno (ramificação hexila).

Segundo a norma ASTM D 5017-91, o número de ramificações hexilas pode ser calculados pelas equações abaixo, a partir das integrações das áreas delimitadas, descritas na tabela 14:

Mols de 1-octeno:

$$O_1 = \text{carbonos } \alpha : (A + 2C + 2D)/2$$

$$O_2 = \text{carbonos CH: } [1,5A + 2B + (D + E) - D]/3$$

$$O' = \text{m\u00e9dia em mols de 1-octeno: } (O_1 + O_2)/2$$

Mols de eteno:

$$E' = \{(F + G + H) - (3A + 2B + H + P + I)/2 + O'\}$$

$$\text{Mol \% de 1-octeno} = 100\% \cdot O'/(O' + E')$$

$$\text{br/1000 Carbonos} = 1000 (\text{mol por cento de comon\u00f4mero}) / [2 (\text{mols de eteno}) + n (\text{mols por cento de comon\u00f4mero})]$$

onde n = n\u00famero de carbonos no comon\u00f4mero.

Como nos espectros obtidos n\u00e3o apareceram os picos nas \u00e1reas A, B e I (limites de integra\u00e7\u00e3o), considerou-se zero para essas \u00e1reas, de acordo com a recomenda\u00e7\u00e3o da norma.

Tabela 14. Limite de integra\u00e7\u00e3o dos PELBD etileno-1-octeno que aparece em todos os espectros de RMN-<sup>13</sup>C obtido experimentalmente. A regi\u00e3o \u00e9 aproximadamente igual para todas as amostras analisadas

Área	Região (ppm)	Atribuição <sup>a</sup>
C	~38	br
D+E	~35	6, $\alpha$
F+G+H	~30	3, 4, CH <sub>2</sub> isolado
H	~27	5, $\beta$
P	~23	2

<sup>a</sup> A atribui\u00e7\u00e3o est\u00e1 de acordo com a terminologia do esquema 3.