



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

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

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

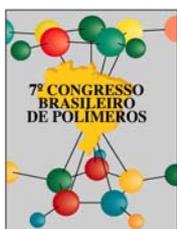
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)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

COMISSÃO CIENTÍFICA

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

Associação Brasileira de Polímeros

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



EFEITO DO TEOR DE HEXENO-1, DA RELAÇÃO Al-Zr E DA TEMPERATURA EM REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO, COM SISTEMAS CATALÍTICOS HÍBRIDOS SUPOSTADOS EM SÍLICA.

Silvia R. R. Loureiro¹, Fernando Silveira¹, Griselda B. Galland^{1*}, João H. Z. dos Santos¹

¹ Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91509-900 Porto Alegre/RS
*e-mail:griselda@iq.ufrgs.br

Effect of the 1-hexene, the Al-Zr ratio and the temperature in ethylene copolymerization reactions with catalyst systems grafted on silica.

A serie of copolymerization reactions with ethylene-1-hexene was performed with different amount of co-monomer, different aluminium-zirconium ratio and in two different temperature (40°C and 60°C). The reactions were accomplished by combining (nBuCp)₂ZrCl₂ and Cp₂ZrCl₂ grafted on silica in different ratio (1:1, 3:1 and 1:3) and immobilization order. The catalyst activity in copolymerization reactions was shown to be dependent on the amount of the co-monomer, the Al-Zr ratio and the temperature.

Introdução

Os sistemas catalíticos formados pela combinação de compostos metalocênicos e metilaluminoxano (MAO) apresentam alta reatividade na polimerização de α -olefinas e permitem o controle da microestrutura do polímero formado (1). Contudo, para viabilizar a aplicação industrial destes sistemas torna-se necessário a heterogeneização dos mesmos e o alargamento da distribuição molar, devido a sua natureza de sítio único (2,3). Em trabalho anterior investigamos o efeito da imobilização seqüencial de dois metalocenos: (nBuCp)₂ZrCl₂ (nBu) e Cp₂ZrCl₂ (Cp) suportados em diferentes razões molares e ordens de adição sobre sílica. Verificamos que o teor de metal imobilizado é dependente do efeito estérico do ligante, e a atividade catalítica da natureza do catalisador, não importando a ordem de adição (4). O teor do comonômero incorporado no polímero tem relação direta com macropropriedades tais como cristalinidade, ponto de fusão, transparência e outros (5). Miranda (6,7) e colaboradores verificaram que a incorporação do comonômero é dependente da concentração deste no meio reacional e também da estrutura do catalisador. Nesse trabalho, estudamos o comportamento de 3 sistemas catalíticos suportados híbridos, oriundos da imobilização de: (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ sobre sílica em diferentes proporções e ordem de adição (1:1; 1:3 e 3:1), em reação de copolimerização em etileno e 1-hexeno, variando o teor de comonômero, a razão Al/Zr e em duas diferentes temperaturas. Os polímeros resultantes foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de ressonância magnética de ¹³C (¹³C NMR).

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Sílica Grace 956 foi ativada sob vácuo, (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ foram imobilizados consecutivamente sobre o suporte à concentração total inicial de 1% Zr/SiO₂ nas relações molares: 1:1, 1:3 e 3:1, e alterando a ordem de adição. No presente trabalho, a nomenclatura adotada indica a ordem e a razão utilizada. Assim, por exemplo, nBu:Cp 1:3, significa um sistema suportado onde (nBuCp)₂ZrCl₂ foi imobilizado inicialmente em uma razão 1:3 entre (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂.

Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em reator de vidro (1,0 L). A ordem de adição foi: tolueno (0,3 L); comonômero (hexeno-1), entre 0,13 M e 0,53 M; cocatalisador (MAO) (a relação Al/Zr de 250 a 5000), seguido do catalisador em suspensão (10⁻⁵ mol.L⁻¹). Polimerizações realizadas em pressão de 1,6 bar de etileno, à 40°C e à 60°C, durante 30 min. Os polímeros resultantes foram precipitados em etanol acidificado; foram separados por filtração, lavagem e secagem sob pressão reduzida. Polímeros resultantes foram caracterizados por GPC, DSC e ¹³C NMR.

Resultados e Discussão

Efeito do teor de comonômero

Para o sistema Cp:nBu 3:1, utilizando uma razão [Al/Zr]=1000, verificou-se que a adição de hexeno-1 ao sistema reacional aumenta o teor de comonômero incorporado ao polímero até um limite de 6,1 %.

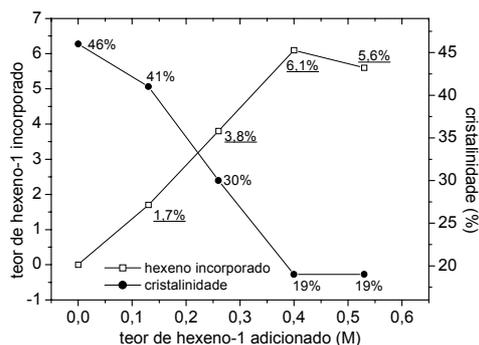


Figura 1 – Teor de comonômero adicionado versus incorporado

Conforme pode ser verificado na Fig.1, o máximo teor de incorporação de hexeno-1 ocorreu quando este foi adicionado numa concentração de 0,4 M ao meio reacional. Com 0,53 M observou-se uma queda no teor do comonômero incorporado, que pode ser explicado pela cinética de reação na inserção lenta de comonômeros (8).

Efeito da relação Al/Zr

Nas diferentes relações Al/Zr estudadas (de 250 a 5000), observou-se que o teor de MAO adicionado a reação até a razão de 2000 eleva a atividade dos sistemas estudados, porém em razões de 3000 e 5000 (Tabela 1) pode-se verificar a redução da atividade catalítica. O MAO apresenta inúmeras funções entre elas de estabilizar a espécie ativa catiônica (9), assim, num sistema catalítico, o excesso de MAO pode deslocar o equilíbrio no sentido inverso, dificultado a dissociação do par iônico para inserção da olefina, levando a redução da atividade catalítica.

Tabela 1 – Variação da atividade em função da variação da relação Al/Zr.

Sistema catalítico	[Al/Zr]	Atividade (kg/mmolZr.h.P)	Mw/Mn
Cp:nBu 1:3	250	1,47	2,0
Cp:nBu 1:3	500	4,58	2,0
Cp:nBu 1:3	1000	5,90	1,8
Cp:nBu 1:1	2000	4,68	2,0
Cp:nBu 1:1	3000	3,38	2,0
Cp:nBu 1:1	5000	2,58	2,0

Conforme pode ser observado na Tabela 2, a massa molar do polímero formado diminui com o aumento da razão Al/Zr, o que pode ser explicado pelo fato do alumínio atuar como agente de transferência de cadeia.

Tabela 2 – Relação entre a massa molar e a razão Al/Zr para o sistema nBu:Cp 3:1.

[Al/Zr]	Mw (kg/mol)
1000	188.506
2000	23.875

Efeito da temperatura

Em reações realizadas à temperatura de 40°C e de 60°C pode-se verificar melhor atividade catalítica (10) à 60°C (Tabela 3).

Tabela 3 – Atividade do sistema Cp:nBu 1:3 em relação a temperatura de reação.

Temperatura de reação (°C)	Atividade (kg/mmolZr.h.P)
40	1,96
60	5,90

Conclusões

Os copolímeros obtidos não apresentaram bimodalidade. Os resultados obtidos para temperatura de fusão e cristalinidades, ficaram coerentes com o teor de comonômero incorporado, comprovando a inserção de hexeno-1 na cadeia de etileno. Quanto ao efeito do comonômero observou-se que a incorporação do mesmo é possível até 6,1 mol.%. O aumento da relação Al/Zr tem efeito sobre a atividade catalítica e massa molar, sendo que nos teores de 3000 e 5000, a atividade e a massa molar apresentam diminuição. Melhores resultados são observados para copolimerizações à 60 °C. As propriedades dos polímeros resultantes são típicas de polietileno **linear** de baixa densidade.

Agradecimentos

A Ipiranga Petroquímica S.A. pelas análises de GPC e DSC, a FAPERGS e CNPQ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. K. Nomura; T. Komatsu; M. Nakamura; Y. Imanishi *J.Molecul. Catalysis A: Chem.* 2000, 164, 131.
2. A.Ahlers; W.Kaminsky *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1988, 9, 457.
3. H.S. Cho; J.S. Chung; J.H. Han; Y.G. Ko; W.Y. Lee *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 1707.
4. J.H.Z. dos Santos in Anais do 18º Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar-Venezuela, 2002, 648.
5. M.C. Forte; M.S.L. Miranda; J. Dupont *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1996, Jul/Set, 49.
6. M.S.L. Miranda; J. Dupont; R. Quijada; R.B. Scipioni; G.B. Galland *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 1991.
7. M.S.L. Miranda, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.
8. J. C. Chien, T. Nozaki *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1993, 31,227.
9. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux *Macromol. Chem Phys.* 1998, 199, 1451.
10. J. H. Z. dos Santos, M. B. da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, M. C. Haag, J. Dupont, M. C. Forte *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 1987.