



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



TATICIDADE DE POLI- α -OLEFINAS SUPERIORES, DO POLI-1-HEXENO AO POLI-1-OCTADECENO SINTETIZADAS COM CATALIZADORES METALOCÊNICOS

Luciano F. da Silva¹, Griselda B. Galland^{1*}

¹ Instituto de Química da UFRGS – griselda@iq.ufrgs.br – Avenida Bento Gonçalves 9500, 92501-970, POA, RS

Tacticities study of high poly- α -olefins, from poly-1-hexene to poly-1-octadecene, obtained with metallocene catalysts

High poly- α -olefins such as poly-1-hexene, poly-1-octene, poly-1-decene, poly-1-dodecene, poly-1-tetradecene, poly-1-hexadecene and poly-1-octadecene were obtained with the homogeneous isospecific catalyst *rac*-Et[Ind]ZrCl₂/MAO and with the homogeneous syndiospecific catalyst Me₂C[Cp(9-Flu)]ZrCl₂/MAO at the polymerization temperatures of 0°C, 30°C e 60°C. The polymers were analyzed by ¹³C NMR to study the influence of the α - olefins sizes, the catalysts type and the polymerization temperatures in their tacticities. The stereospecific control of both catalytic systems decreased with the increase of the reaction temperature and with the α -olefin size.

Introdução

Poli- α -olefinas superiores, do poli-1-hexeno ao poli-1-octadeceno podem ser obtidas a partir de catalisadores metallocênicos. Dependendo do tipo de metalloceno utilizado podem ser sintetizadas poli- α -olefinas isotáticas, sindiotáticas ou atáticas obtendo-se assim materiais com diferentes propriedades cristalinas e portanto óticas e mecânicas. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do tamanho das α - olefinas utilizadas na polimerização das mesmas, bem como o tipo de catalisador metallocênico e a temperatura reacional sobre a taticidade dos polímeros obtidos. Os catalisadores metallocênicos utilizados são *rac*-Et[Ind]ZrCl₂(1), Me₂C[Cp(9-Flu)]ZrCl₂(2). As polimerizações são feitas a três temperaturas distintas 0°C, 30°C e 60°C, com a mesma quantidade molar de catalisador e a mesma razão Al/Zr. A concentração molar de monômero estudado por volume de mistura reacional é mantida constante em todas as reações. As taticidades foram obtidas por RMN ¹³C.

Experimental

Tolueno e monômeros, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno, foram secos destilando-os por refluxo com sódio metálico e benzofenona sob atmosfera de nitrogênio, já os monômeros, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno, devido a seu alto ponto de ebulição, foram secos por destilação a vácuo com sódio. As polimerizações foram realizadas em schlenk sob atmosfera de nitrogênio ultra puro à pressão atmosférica às temperaturas de 0°C, 30°C, 60°C,

durante o tempo de reação de 2 horas, utilizando como co-catalisador MAO a uma razão de Al/Zr de 1500 com 8,6.10⁻⁶ mol de catalisador.

A ordem de adição dos reagentes foi a seguinte: primeiro foi adicionado o tolueno, em seguida o co-catalisador MAO, em solução de tolueno, e logo após o catalisador dissolvido em tolueno. Esta mistura foi deixada sob agitação durante 10 minutos. Logo foram adicionados 20 mL de monômero e então contou-se 2 horas de reação. A mistura reacional foi precipitada com etanol acidificado, o polímero foi lavado com acetona para retirar o monômero, os polímeros sólidos foram filtrados, e secos a vácuo até peso constante.

Os pontos de fusão dos polímeros foram determinados em um calorímetro diferencial de varredura da Perkin Elmer, modelo DSC-4, usando-se um aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 30 a 160°C. O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, porém somente o último resultado foi considerado. As análises de RMN de ¹³C foram realizadas em um instrumento Varian Inova 300 a 75 MHz, utilizando como solvente o-diclorobenzeno e benzeno deuterado (20 v/v %) a 90 °C.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra os resultados das atividades. As atividades aumentam com a temperatura o que é esperado pois com o aumento da temperatura, maior é a energia das moléculas de monômero, o que faz com que elas facilmente se coordenem com o sítio ativo.

Já com o tamanho do monômero as atividades inicialmente aumentam atingindo um máximo e logo após diminuem. Dois efeitos influenciam a atividade, um contra a coordenação do monômero e outra a favor. O contra seria o maior impedimento estérico que as maiores α -olefinas têm, o a favor devido a uma maior abertura dos orbitais π -ligantes das maiores α -olefinas o que facilita o ataque eletrofílico do centro ativo¹⁻²⁻³. O aumento ou a diminuição da atividade seria devido a predominância de um efeito sobre o outro.

O sistema catalítico 2/MAO mostrou uma maior atividade do que o 1/MAO devido a seu menor impedimento estérico.

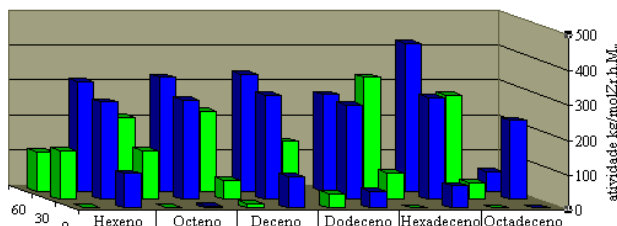


Figura 1 – atividade (Kg/molZr.h.MH) versus temperatura de reação (°C) para diversas α -olefinas para os diferentes catalisadores, em verde (1), em azul (2).

As figuras 2 e 3 mostram os resultados do grau de isotaticidade e do grau de sindiotaticidade respectivamente. O controle estereoespecífico tanto para o sistema catalítico 1/MAO como para o 2/MAO diminuem com o aumento da temperatura de reação o que é esperado pois a energia é maior facilitando a inserção de outras maneiras.

O controle estereoespecífico tanto para o sistema catalítico 1/MAO como para o 2/MAO diminuem com o aumento do tamanho da α -olefina o que pode ser explicado devido a menor mobilidade das maiores α -olefinas sendo mais difícil para ela o arranjo conformacional de inserção estereoespecífica. No entanto o salto no controle estereoespecífico dado no poli-1-dodeceno não pode ser explicado assim.

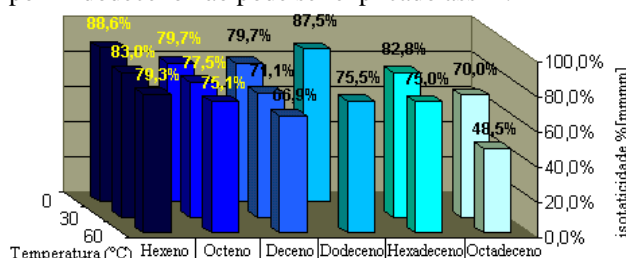


Figura 2 – grau de isotaticidade % [mmmm] versus temperatura de reação para as diversas α -olefinas com o sistema catalítico *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO

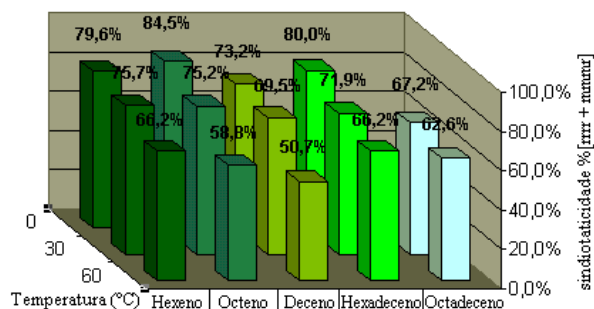


Figura 3 – grau de sindiotaticidade % [rrrr+rrmr] versus temperatura de reação para as diversas α -olefinas com o sistema catalítico Me₂C[Cp(9-Flu)]ZrCl₂/MAO

Poli-1-hexeno, poli-1-octeno, poli-1-deceno e poli-1-dodeceno isotáticos (sintetizados com 1) são líquidos de alta viscosidade e aderentes, já poli-1-hexadeceno e poli-1-octadeceno são sólidos. Estes polímeros apresentaram dois pontos de fusão distintos um devido ao empacotamento da cadeia principal e outro devido ao empacotamento das cadeias laterais⁴. Para o poli-1-octadeceno podemos ver que os pontos de fusão diminuem com o aumento da temperatura de reação o que era de se esperar já que a isotaticidade também diminui com a temperatura de reação. Os polímeros sindiotáticos sintetizados com 2 são amorfos.

Um estudo da variação da isotaticidade com a concentração inicial de monômero foi feito para o poli-1-hexeno no qual não vimos variação significativa.

Conclusões

O sistema catalítico 2/MAO mostrou-se mais ativo que o 1/MAO. As atividades aumentam com o aumento da temperatura enquanto o controle estereoespecífico do catalisador diminui com o aumento da temperatura e com o aumento do tamanho da α -olefina dando um salto quando chega no 1-dodeceno. O controle estereoespecífico do sistema catalítico 1/MAO não mostrou-se influenciado pela concentração inicial do monômero 1-hexeno.

Agradecimentos

CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. I. Kim; J. Zhou ; H. Chung, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 1687.
2. J. Koivumaki; G. Fink; J.V. Seppälä, *Macromolecules* 1994, 27, 6254
3. N. Herfert; P. Montag; G. Fink, *Makromol. Chem.* 1993, 194, 3167
4. R. Brull, H Pasch; H.G Raubenheimer; R. Sanderson; U.M. Wahner, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 233