



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

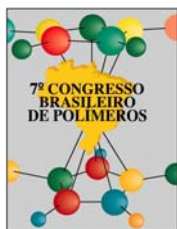
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	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



SÍNTESE DE TERPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPENO- α -OLEFINAS COM O SISTEMA CATALÍTICO Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO

Fernanda F. N. Escher¹, Griselda B. Galland^{1*}

¹ Instituto de Química da UFRGS – griselda@iq.ufrgs.br;

Ethylene-propylene- α -olefins synthesis with the catalyst systems Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO

The copolymerization of ethylene-propylene and terpolymerization of ethylene-propylene – α -olefins using long chain α -olefins such as 1-hexene, 1-decene and 1-octadecene have been carried out using Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO. The terpolymers were characterized by GPC, DSC, DMTA.

Introdução

O sistema catalítico Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO é um dos sistemas metalocênicos mais estudados na literatura para a produção de polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno [EP] e terpolímeros de EPDM. [1-2] No caso da copolimerização de EP, este sistema catalítico é capaz de incorporar relativamente mais propileno que sistemas sem ponte, porém, os polímeros produzidos apresentam menor massa molecular. [3]

Entretanto existem poucas informações na literatura sobre terpolimerizações do etileno-propileno e α -olefinas. Em terpolimerizações com os catalisadores Ziegler-Natta, a adição de uma α -olefina curta a um sistema etileno- α -olefina longa geralmente aumenta a quantidade de α -olefina longa incorporada na cadeia. Contudo para os metalocenos este efeito sinérgico é praticamente desconhecido. [4-5] Kaminsky e Drogemuller sintetizaram terpolímeros de etileno/propileno/dieno usando catalisadores metalocênicos (Cp₂ZrCl₂ e Et[Ind]₂ZrCl₂) tendo a incorporação máxima de dieno por volta de 6-7 mol %. [6] Sepälä et al. [7] estudaram a síntese de co e terpolímeros de etileno com 1-buteno e 1-deceno usando Cp₂ZrCl₂/MAO. Verificaram que esses polímeros são totalmente solúveis em n-heptano, o solvente usado na polimerização, o que acarreta num aumento significativo da atividade catalítica atribuída a difusão dos monômeros. Nos copolímeros de etileno-1-buteno e etileno-1-deceno foi observado uma diminuição no peso molecular e aumento da atividade simultaneamente, em relação aos homopolímeros. Na terpolimerização do etileno com 1-buteno e 1-octadeceno também não foi observado o efeito sinérgico tanto para reações com metalocenos com ponte como para metalocenos sem ponte.

As propriedades térmicas, mecânicas e viscoelásticas são fortemente influenciadas pelo tipo e teor de ramificações dos polímeros. As ramificações das cadeias poliméricas perturbam a cinética de

cristalização, dando origem a polímeros com propriedades diferentes. O teor total de ramificação afeta a cristalinidade e a morfologia dos mesmos uma vez que cada ponto de ramificação e terminação de cadeia, interrompem a ordem local durante a cristalização e reduz o grau de cristalinidade. [8]

Neste trabalho foi realizado um estudo detalhado de uma série de terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas sintetizados com catalisador metalocênico Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO usando diferentes razões de comonômeros.

Experimental

Condições de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas a 40⁰C com uma pressão total de 1 atm e fluxo contínuo de eteno-propeno. O fluxo dos gases foi controlado separadamente por meio de controladores mássicos a uma vazão total de 0,66 L/min. Em todas as reações, primeiramente foram adicionados 300 mL de tolueno e uma alíquota de MAO (correspondente a uma razão de [Al]/[Zr] igual a 1500) sob fluxo de argônio. As α -olefinas foram adicionadas sob argônio e a seguir o reator foi purgado com os monômeros eteno e propeno. Foram utilizadas duas concentrações de termonômero: 0,088 and 0,176 mol/L. Após a saturação da mistura reacional foi adicionada a solução de catalisador Et[Ind]₂ZrCl₂ em tolueno (2x10⁻⁵ mol). Após 30 minutos, foi cessada a alimentação dos gases e a mistura foi transferida para um recipiente contendo etanol acidificado (1,0 % v/v). A mistura foi filtrada, lavada com etanol e água e colocada para secar sob vácuo até atingir peso constante. A temperatura, a pressão, a concentração de catalisador e a razão de [Al]/[Zr] foram mantidas constantes em todos os experimentos. A mistura dos gases na alimentação foi variada da seguinte maneira: E/P = 100/0, 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90, 5/95 e 0/100. Sob essas condições a concentração de etileno em solução foi

estimada usando a equação proposta por Kissin.^[9] Já a concentração de propeno em tolueno durante a reação de polimerização foi calculada usando as correlações obtidas por Ferreira et. al.^[1]

Assim as [E] e [P] foram: 0,103/0,000, 0,098/0,016, 0,093/0,032, 0,078/0,079, 0,052/0,158, 0,026/0,237, 0,010/0,285, 0,005/0,301, 0,000/0,471.

Os copolímeros e terpolímeros sintetizados foram caracterizados por DSC, GPC, TREF, Viscosidade, DMTA e ensaio de tensão x deformação.

Resultados e Discussão

Foram sintetizados copolímeros de etileno-propileno (EP) e terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas (1-hexeno (EPH), 1-deceno (EPD), 1-octadeceno (EPOD)) com uma razão na vazão de gás de E/P: 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90 e 5/95 e com uma concentração das α -olefinas na solução variando na ordem de 0,088 e 0,176 mol/L.

O comportamento da atividade catalítica é mostrado na Figura 01.

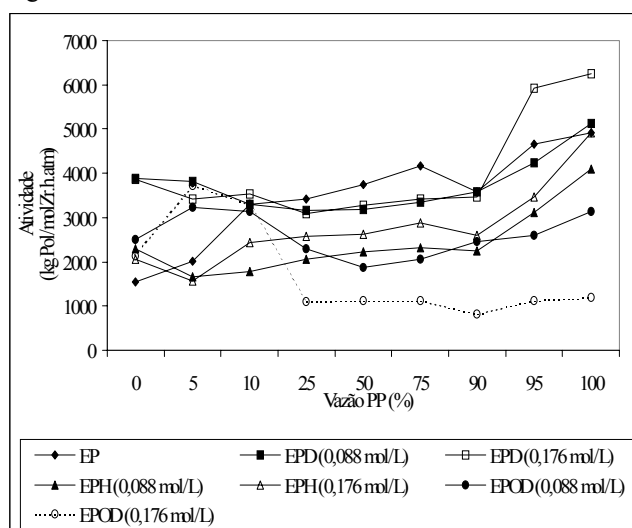


Figura 01: Atividade Catalítica para EP, EPH, EPD e EPOD em função da vazão de PP na alimentação.

Podemos verificar um aumento da atividade catalítica quando há um aumento na vazão de propeno para todos os copolímeros e terpolímeros sintetizados exceto para o terpolímero EPOD (com concentração de 0,176 mol/L de OD) onde a atividade decresce quando há mais propeno no meio reacional.

A adição do 1-deceno proporciona um aumento significativo na atividade quando comparado ao copolímero de EP. Este aumento é mais evidenciado quando se utiliza 0,176 mol/L de 1-deceno adicionado à reação. Para os terpolímeros com 1-hexeno e 1-octadeceno a atividade em geral é inferior a dos copolímeros de EP sintetizados nas mesmas condições. Para a vazão de PP igual a zero, verificamos que a adição de 1-hexeno, 1-deceno e de 1-octadeceno proporciona um pequeno aumento da atividade em relação ao homopolímero de etileno. Já para uma vazão de 100% de PP, a adição de 1-deceno favorece o aumento da atividade e a adição de 1-hexeno e 1-

octadeceno desfavorece a atividade catalítica em relação ao homopolímero de PP.

O comportamento da atividade catalítica nos terpolímeros é bastante peculiar uma vez que a adição de 1-deceno acarreta num aumento mais significativo na atividade do que o 1-hexeno e 1-octadeceno. Deveria-se esperar o oposto uma vez que o 1-deceno tendo uma cadeia mais longa que o 1-hexeno causaria um maior impedimento estérico o que retardaria a velocidade de propagação e conseqüentemente reduziria a atividade. O aumento da atividade catalítica com o aumento do comprimento da α -olefinas não é fácil de entender, mas alguns pesquisadores tem relatado este comportamento para baixas concentrações de α -olefinas adicionadas ao meio reacional.¹

Com relação às propriedades analisadas até o momento verificamos que a temperatura de fusão dos terpolímeros mostrou-se inferior a dos seus respectivos copolímeros e que a cristalinidade diminui significativamente com o aumento do teor de propeno no meio. Já a viscosidade intrínseca decresce significativamente com o aumento da concentração de propeno no meio reacional. As análises de DMTA e os ensaio de tensão deformação estão sendo realizados.

Conclusões

O catalisador Et[Ind]₂ZrCl₂ mostrou-se mais ativo em presença de propeno. A adição de um termonômero como o 1-deceno proporciona um aumento na atividade principalmente para concentrações maiores de 1-deceno adicionado à reação. Já para os terpolímeros com 1-hexeno a atividade em geral é inferior a dos copolímeros sintetizados nas mesmas condições..

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES

Referências Bibliográficas

- Villar, M. A., Ferreira, M. L., *J. Pol. Sci.: Part A Pol. Chem.* **39**, 1136, (2001).
- Coevoet, D., Cramail, H., Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 855, (1996).
- Lehtinen, C., Lófgren, B., *Eur. Polym.* **33**, 115, (1997).
- Koivumaki, J., Seppälä, J., *Macromolecules*, **27**, 2008, (1994).
- Herfet, N., Montag, P., Fink, G. *Makromol. Chem.* **194**, 3167, (1993).
- Kamisky, W.; Drogemuller, H., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **11**, 89, (1990).
- Seppälä, J., *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3545, (1985).
- Chien, J.C.W., He, D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1585 (1991).
- Kissin, Y.V. "Isoespecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts", Springer-Verlag, New York, p 3, (1985).