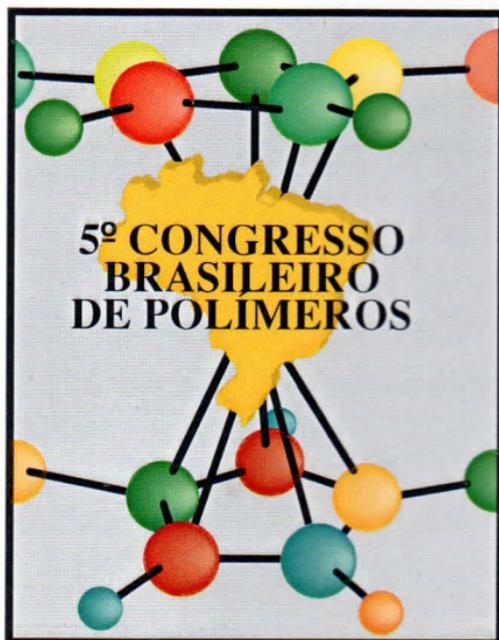


5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)
José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)
Júlio Harada (Basf S/A)
Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)
Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)
Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)	José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)
Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)	Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)
Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)	Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)
Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)	Luiz Henrique C. Mattoso (CNPDIA/EMBRAPA)
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)	Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)	Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)
Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)	Maria Zanin (DEMa/UFSCar)
Hélio Wiebeck (EPUSP)	Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)
João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)	Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)
José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)	Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)



PELBD OBTIDOS COM CATALISADOR METALOCENO SUPPORTADO EM SÍLICA MODIFICADA

Paula Palmeira Greco, João Henrique Zimnoch dos Santos e Griselda Barrera Galland
Inst. de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, BRASIL
e-mail: griselda@if.ufrgs.br

ABSTRACTS: In this work is presented the copolymerization of ethylene with 1-hexene using the metallocene catalyst $(n\text{-Bu})_2\text{ZrCl}_2$ in solution, supported with organosilicon-modified silicas. The polymeric materials were analyzed by ^{13}C NMR, DSC and GPC. The catalytic activities and characterization of the copolymers were presented in function of the comonomer content and organosilanes percents at silica. The activities of the systems used are in the 10^2 - 10^6 gpol/molZr.h.bar range.

PALAVRAS-CHAVE: poliolefinas, copolimerização, catalisadores metallocênicos, organosilícios, atividade catalítica.

INTRODUÇÃO

Catalisadores metallocênicos ativados por metilaluminoxano (MAO) são reconhecidos por sua elevada atividade na produção de polímeros de estreita distribuição de peso molecular¹. Entretanto, esses catalisadores encontram-se inadequados para a maioria das plantas existentes, as quais utilizam processo em fase gasosa, ou em massa, empregando catalisadores heterogêneos². Sendo assim, paralelamente à síntese de novos catalisadores metallocênicos, há uma intensa pesquisa na imobilização destes catalisadores, em particular, sobre sílica. A heterogeneização permite obter um polímero morfologicamente mais uniforme, com distribuição de tamanho de partículas estreita e controle de densidade, uma vez que o grão do polímero pode ser controlado pela morfologia do suporte.

Espaçadores entre a superfície da sílica e o metalloceno já foram propostos na literatura, e visam aumentar a atividade, devido ao menor impedimento estérico da sílica. Nesse trabalho, utilizamos organosilanos, mas não entre o metalloceno e a sílica, mas entre espécies metallocênicas, impedindo dessa forma a desativação bimolecular, para garantir maior estabilidade ao sistema catalítico. Copolimerizações de etileno e α -olefina foram sintetizadas usando o catalisador metalloceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica modificada com organosilanos tais como PMHS (polimetilhidrosiloxano), isodrin e aldrin.

EXPERIMENTAL

Utilizou-se tolueno como solvente, em atmosfera inerte de Argônio (Técnica de Schlenk). Sílica Grace 948 (255 m²/g) foi ativada sob vácuo ($P < 10^{-4}$ mbar), a 450°C, durante 16 h, garantindo um maior número de sítios ativos (grupo silanol isolado) para a fixação do organometálico. Como metalloceno foi utilizado $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. MAO (Witco) foi usado em solução (10 % em tolueno).

Inicialmente, a superfície da sílica foi modificada através de imobilização com organosilícios pelo método de impregnação empregando concentrações de 0,3 a 3,0 % (ponderal em massa) (Si/SiO₂), à temperatura ambiente, durante 1h com posterior extração do solvente por vácuo. Posteriormente, $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi imobilizado sobre o suporte modificado via grafting, empregando soluções de concentração 1,0% (ponderal em massa) (Zr/SiO₂), à temperatura ambiente por 1h, usando lavagem de 10 alíquotas de 2 mL. Os teores metálicos dos catalisadores obtidos, foram determinados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

As polimerizações foram realizadas em reator de vidro de 1 L à pressão absoluta de 1,6 bar, temperatura de 60 °C, durante 30 min. Tolueno foi empregado como solvente. Utilizou-se 1.9×10^{-6} mol Zr e MAO foi empregado como cocatalisador, perfazendo uma relação Al/Zr = 2500. A concentração de comonômero (1-hexeno) empregada foi de 0.38M. Os polímeros resultantes foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ressonância magnética de ^{13}C (^{13}C -NMR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a tabela 1, maiores teores de PMHS na superfície contribuem para uma menor fixação do metalloceno na superfície da sílica devido à redução dos grupos de OH para a fixação do metalloceno.

Tabela 1. Influência da concentração de organosilano, no teor de zircônio imobilizado na superfície da sílica

	Composto	% Si	% Zr
1	PMHS	0,3	0,37
2		1,0	0,33
3		3,0	0,28
4	Isodrin	0,3	0,4
5	Aldrin	0,3	0,4

(PMHS: polimetilhidrosiloxano)

Os polímeros resultantes apresentaram alta atividade combinada com alto peso molecular na faixa de 90000 g/mol para os catalisadores com PMHS, e 110000 g/mol para isodrin e aldrin. A polidispersão dos catalisadores **1, 2 e 3** ficou entre 3,0 e 5,0, enquanto que para os catalisadores **4 e 5**, mostrou-se em 2,8.

A figura 1 nos mostra a relação entre a atividade catalítica e os diferentes catalisadores empregados. Observa-se um acréscimo da atividade catalítica quando são adicionadas quantidades maiores de PMHS na superfície da sílica. Para o mesmo percentual de Si adicionado, observou-se maior atividade para os sistemas aldrin e isodrin, quando comparados ao PMHS.

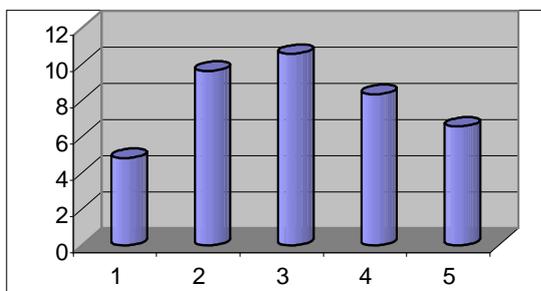


Figura 1: Apresenta as atividades catalíticas (x 10⁻⁵ g pol./ gmol Zr.bar. h) dos catalisadores **1, 2, 3, 4 e 5**

A incorporação de comonômero na cadeia polimérica foi praticamente constante; para os catalisadores **1, 2 e 3**, houve incorporação em torno de 3,6%; a incorporação nos copolímeros resultantes de **4 e 5** foi de 2,6 e 2,8%, respectivamente. Na Tabela 2, podem ser observados os resultados referentes à incorporação de comonômero nos copolímeros etileno-1-hexeno.

Tabela 2: Dados obtidos através das análises de ¹³C NMR dos copolímeros etileno-1-hexeno sintetizados

Catalisador	[H] (mol %)	[HHH] (mol%)	[EHH] (mol%)	[EHE] (mol%)	[EEE] (mol%)	[HEH] (mol%)	[HEE] (mol%)	nE	nH	rE
1	3,6	0	0	3,6	89,3	0	7,1	27,0	1,0	89,8
2	3,5	0	0	3,5	89,6	0	7,0	27,7	1,0	92,4
3	3,6	0	0	3,6	89,3	0	7,1	27,1	1,0	90,3
4	2,8	0	0	2,8	91,6	0	5,6	34,7	1,0	116,4
5	2,6	0	0	2,6	92,1	0	5,2	37,2	1,0	126,0

CONCLUSÃO

A funcionalização da sílica com diferentes quantidades de PMHS parece não influenciar na incorporação de comonômero. No entanto, a atividade catalítica mostrou-se melhor, com o aumento da quantidade de PMHS na sílica.

O catalisador com isodrin apresentou melhor atividade do que o catalisador com PMHS, porém, promoveu menor incorporação de comonômero.

O alto peso molecular deve gerar espécies mais estáveis na superfície. Este fato é atribuído ao bloqueamento de um dos lados do sítio ativo pelo suporte, dificultando a transferência β-eliminação entre dois centros metalocenos, resultando em um grande crescimento da cadeia polimérica.

REFERÊNCIAS

1. H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 1980, **18**, 99.
2. Dal Pizzol, M.F.; Estudo das Estruturas de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade obtidos com Catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos. Porto Alegre, 1997. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS: À FAPERGS, PADCTIII, CNPq, Copesul e OPP Petroquímica.