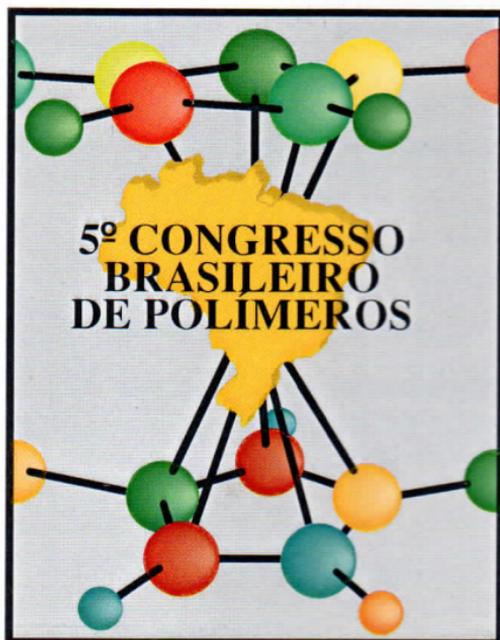


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

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)

Elizabete 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 (CNPq/EMBRAPA)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)

Elizabete 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)



## ESTUDO DOS PARÂMETROS REACIONAIS DAS COPOLIMERIZAÇÕES DE ETILENO-1-HEXENO UTILIZANDO-SE CATALISADORES METALOCÊNICOS

Luciana Portal da Silva, João Henrique Zimnoch dos Santos e Griselda Barrera Galland  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil  
e-mail: griselda@if.ufrgs.br

**Abstract:** 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  $\text{SiO}_2$  and with the MAO/ $\text{SiO}_2$  system. The polymeric materials were analyzed by  $^{13}\text{C}$  NMR, DSC and GPC. The catalytic activities and characterization of the copolymers were presented in function of the comonomer content and Al/Zr ratio. The activities of the homogeneous and supported catalytic systems used are in the  $10^6$ - $10^7$  gpol/molZr.h.bar range.

**PALAVRAS –CHAVE:** poliolefinas, copolimerização, catalisadores metallocênicos, MAO, atividade catalítica.

### INTRODUÇÃO

As poliolefinas são os polímeros mais utilizados no mundo atualmente, apesar de terem sido os últimos polímeros a serem comercializados. O grande avanço na produção de novas poliolefinas só foi possível com o desenvolvimento de novos catalisadores. A pesquisa nesta área visou principalmente o aumento da produtividade do catalisador e o melhoramento na qualidade do polímero.

As pesquisas com compostos metallocênicos vêm sendo progressivamente adotadas na indústria de polímeros. O desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados nestes complexos e metilaluminoxana (MAO) tem permitido a obtenção de polímeros com elevado controle de estereorregularidade e distribuição homogênea de comônômeros na cadeia polimérica. A MAO é um derivado de trialkilalumínio e é requerido como cocatalisador para ativar o catalisador metallocênico, gerando estabilidade e elevadas atividades<sup>1</sup>.

Um fator de enorme importância industrial utilizado na polimerização de  $\alpha$ -olefinas é a transformação de catalisadores metallocênicos homogêneos em heterogêneos, pois permite utilizar as plantas existentes que foram planejadas para a utilização de catalisadores heterogêneos<sup>2</sup>.

Neste trabalho foi estudada a copolimerização de etileno com 1-hexeno, utilizando-se o catalisador metallocênico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  em solução (**1**), suportado diretamente com  $\text{SiO}_2$  (**2**) e com o sistema MAO/  $\text{SiO}_2$  (**3**).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores **2** e **3** foram suportados utilizando-se a técnica de *grafting*. As polimerizações foram realizadas em tolueno, à pressão de 1,6 bar, temperatura de 60°C, por 30 min. Utilizou-se  $1,9 \times 10^{-6}$  mol Zr e empregou-se a MAO como cocatalisador a uma razão Al/Zr variável. A concentração de comônômero (1-hexeno) foi mantida constante (0,38 M). Os polímeros resultantes foram caracterizados por  $^{13}\text{C}$  NMR, DSC e GPC.

A tabela 1 permite verificar que um aumento na razão Al/Zr ocasiona um crescimento na atividade catalítica quando utiliza-se os catalisadores suportados e mantém-se constante no caso do catalisador metallocênico em solução.

Tabela 1: Propriedades dos copolímeros etileno-1-hexeno

Catalisador	Al/Zr	Atividade $\times 10^{-6}$ (g pol/molZr.h.bar)	[H] (mol %)	$M_w \times 10^{-4}$ (g/mol)
<b>1</b>	200	18,3	5,3	3,0
	2500	18,3	7,2	4,9
<b>2</b>	200	1,4	4,6	9,9
	2500	3,1	4,1	10,4
<b>3</b>	200	0,5	3,6	13,3
	2500	2,4	3,2	14,7

Observa-se, ainda, que os melhores resultados de atividade foram obtidos quando a razão Al/Zr foi de 2500, sendo que o sistema homogêneo **1** demonstrou os melhores resultados. O sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  suportado diretamente sobre sílica apresentou atividades levemente superiores ao sistema MAO/SiO<sub>2</sub>. Evidencia-se que o sistema homogêneo permite uma maior incorporação de comonômero na cadeia polimérica, enquanto que os sistemas suportados conduzem a polímeros de maiores pesos moleculares. O sistema **2** apresentou incorporações de 1-hexeno pouco superiores ao sistema **3**, sendo que os pesos moleculares dos polímeros sintetizados utilizando-se este último sistema apresentaram-se maiores que os demais. Os copolímeros obtidos com o catalisador homogêneo apresentaram melhores incorporações quando utilizou-se a razão Al/Zr de 2500. Já os copolímeros obtidos com os catalisadores **2** e **3** não apresentaram variação muito significativa do teor de 1-hexeno com a razão. Em todas as copolimerizações, os pesos moleculares mais elevados foram obtidos com a razão Al/Zr de 2500.

De acordo com os resultados de <sup>13</sup>C NMR expostos na tabela 2, pode-se observar que em todos os casos obtém-se unidades de 1-hexeno entre unidades de etileno, sendo as razões de reatividade  $r_E$  do etileno superiores no caso das polimerizações heterogêneas o que evidencia a maior dificuldade para a copolimerização com estes catalisadores. Os três tipos de copolimerização mostram o caráter aleatório da incorporação do comonômero.

Tabela 2: Dados referentes às análises de <sup>13</sup>C NMR dos copolímeros etileno-1-hexeno sintetizados

Catalisador	Al/Zr	[H] (mol %)	[HHH] (mol%)	[EHH] (mol%)	[EHE] (mol%)	[EEE] (mol%)	[HEH] (mol%)	[HEE] (mol%)	nE	nH	$r_E$
<b>1</b>	200	5,3	0	0	5,3	83,2	1,0	10,5	16	0,91	53
	2500	7,2	0	0	7,2	77,4	1,2	14,3	12	0,92	38
<b>2</b>	200	4,6	0	0	4,6	86,1	0	9,3	21	1,0	68
	2500	4,1	0	0	4,1	87,6	0,3	8,1	23	1,0	75
<b>3</b>	200	3,6	0	0	3,6	89,3	0	7,2	27	1,0	89
	2500	3,2	0	0	3,2	90,5	0	6,3	30	1,0	103

## CONCLUSÃO

As polimerizações realizadas com o catalisador metalocênico em solução apresentaram maiores atividades e melhores incorporações de 1-hexeno, em comparação às polimerizações realizadas com o catalisador metalocênico suportado. Entretanto, os pesos moleculares dos primeiros mostram-se inferiores.

Na comparação entre os dois tipos de suporte, o que contém MAO apresentou atividades e incorporações de 1-hexeno levemente inferiores e pesos moleculares superiores.

A razão Al/Zr de 2500 apresentou melhores resultados de atividade para os catalisadores suportados frente à razão Al/Zr de 200. A maior razão ainda mostrou maiores pesos moleculares e melhor incorporação de comonômero quando utilizou-se o catalisador homogêneo.

## REFERÊNCIA:

1. Krentsel, B.A.; Kissin, Kleiner, V.I.; Stoskaya, L.L. *Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins*; Hanser Publishers, Munich Vienna New York;
2. Gupta, V. K.; Satish. S.; Bharddwaj; J. M. S. – *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C34 (3), 439-514 (1994).

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq/PIBIC, CNPq, PADCT III, Copesul e OPP Petroquímica.