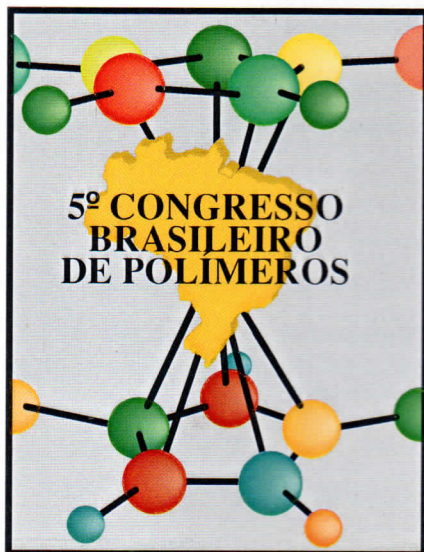


5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

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 (CNPDIA/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)



METALOCENOS SUPORTADOS: EFEITO DA ESFERA DE COORDENAÇÃO E ÁTOMO CENTRAL NO TEOR DE FIXAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA

Rafael Guimarães Pereira, João Henrique Zimnoch dos Santos e
Fernanda C. Stedile

Instituto de Química/UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - RS - 91500.000

Abstract

A variety of SiO₂ supported metallocene were prepared and used as catalysts for ethylene polymerizations. From the catalysts and resulting polymers analysis, the central atom and the coordination sphere effects were discussed concerning metal loading and catalyst activity. The Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ system showed the largest metal loading, while the (MeCp)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ one yielded the best polymerization activity. The MAO-modified silica surface proved to be more effective to perform higher metal load and active ethylene polymerization.

PALAVRAS -CHAVE

metaloceno; metaloceno suportado em sílica; polimerização de etileno

INTRODUÇÃO

Desde que o sistema Kamiski/Sinn¹ foi descoberto, muitos recursos têm sido empregados na pesquisa de sistemas metalocênicos. A razão é a flexibilidade que estes catalisadores possuem em polimerizar olefinas e cicloolefinas de baixa reatividade, alta incorporação de comônômeros e microestrutura controlada², permitindo a criação de novos materiais³ e logo de novas aplicações e mercados⁴.

Metallocenos homogêneos de alta atividade podem ser utilizados como substitutos em plantas existentes (*drop in*) que operam em meio solúvel ou altas pressões. Para processos em fase gás ou *slurry*, no entanto, os catalisadores devem ser imobilizados em um suporte adequado e ao mesmo tempo manter as características essenciais de seus precursores homogêneos. Para ser efetivamente utilizado industrialmente, um catalisador metalocênico suportado deve exibir alta atividade, incorporação de comônômero eficiente, boa estabilidade, não formar “finos” no reator e permitir bom controle morfológico.

Fica evidente que o desenvolvimento de catalisadores metalocênicos para processos fase gás e *slurry* e o desenvolvimento de resinas com boa processabilidade constitui o desafio tecnológico do momento.

A proposta central deste trabalho é avaliar a influência do átomo central e da esfera de coordenação em catalisadores metalocênicos suportados, no teor de fixação sobre sílica e na atividade catalítica frente a homopolimerização de etileno.

EXPERIMENTAL

Materiais

Sílica Grace 948 (255 m²g⁻¹) foi ativada a 450°C por 18 horas sobre vácuo(10⁻⁵ mbar). O suporte foi resfriado até temperatura ambiente sobre vácuo dinâmico e estocado sobre argônio seco. MAO [solução 10,0%_{peso} (Witko) com 2,3%_{peso} de Al na forma de *trimetilalumínio* (TMA)] e os precursores catalíticos Cp₂ZrCl₂, Cp₂TiCl₂, Et(Ind)₂ZrCl₂, Et(Ind)₂HfCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, (nBuCp)₂ZrCl₂, (iBuCp)₂ZrCl₂ e (MeCp)₂ZrCl₂ (Witko ou Aldrich), foram utilizados sem purificação.

Preparação do Catalisador Suportado

Foram preparadas duas séries de catalisadores suportados: uma sobre sílica e outra sobre sílica modificada com metilaluminoxana (MAO).

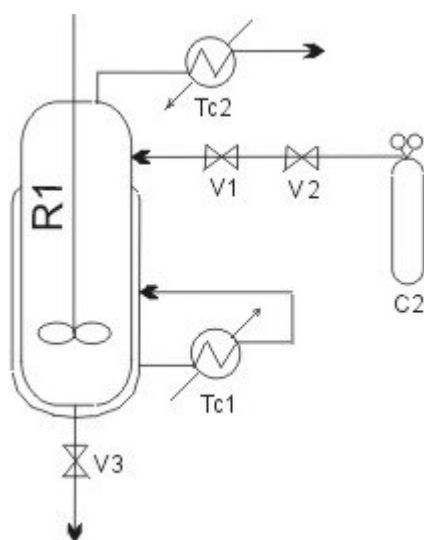
Método 1 (M/SiO₂): Os metalocenos foram imobilizados por *grafting* a 80°C, por 1 hora, a partir de soluções em tolueno correspondentes a 2,5 % M/SiO₂ (M = Ti, Zr ou Hf). Foram utilizadas 12 alíquotas de 2 ml de solvente de preparação, para lavagem dos catalisadores.

Método 2 (M/MAO/SiO₂): O MAO foi imobilizado por impregnação à temperatura ambiente por 1 hora, a partir de soluções em tolueno a 2% mássico. Os metalocenos foram imobilizados por *grafting* a 80°C, por 1 hora, a partir de soluções em tolueno correspondentes a 2,5% M/SiO₂ (M = Ti, Zr ou Hf). Foram utilizadas 12 alíquotas de 2 ml de solvente de preparação, para lavagem dos catalisadores.

Reações de Polimerização

As reações de polimerização do etileno foram realizadas em reator de vidro (Esquema 1) Pyrex de 1L acoplado a um trocador de calor à temperatura constante. O reator foi equipado com agitação mecânica, entradas para argônio e monômero e um rotâmetro modificado, para a monitoração da vazão de monômero na alimentação.

A reação de polimerização foi precedida de lavagem do reator com solução de TEA (trietilalumínio) a 10 % em hexano, e purga com fluxo de argônio por uma hora. A solução catalítica foi preparada em tubo Schlenk. A solução de lavagem foi removida e tolueno adicionado. Os sistemas catalíticos foram testados em homopolimerizações de etileno em reator operando em semi-batch, com alimentação contínua do monômeros (pressão levemente superior à atmosférica), sendo os reagentes (catalisador suportado e cocatalisador) adicionados em batelada. As reações de polimerização foram realizadas em tolueno (300 ml) a 60°C. O sistema suportado foi adicionado sob forma de suspensão (10⁻⁵ M em metal). A relação Al/Zr utilizada no meio reacional foi de 2000. A reação foi interrompida pelo cessamento de alimentação de monômero. O polímero resultante foi precipitado em metanol acidificado, lavado com água deionizada e seco em estufa à vácuo por 72 h. Cada reação foi replicada até que se obtivessem resultados reprodutíveis.



- R1:** Reator
- Tc1:** Trocador de Calor 1 – FS Model 801
- Tc2:** Trocador de Calor 2 – Condensador de vidro
- V1:** rotâmetro
- V2:** válvula gaveta primária
- V3:** válvula de drenagem do reator

Esquema 1

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de fixação dos metallocenos sobre o suporte

Dependendo do método de calcinação empregado antes da reação com o metalloceno, diferentes complexos podem se formar na superfície da sílica. Alguns destes complexos formam ligações covalentes com a superfície, os quais acredita-se serem inativos para polimerização; complexos iônicos, fracamente ligados e em concentração abaixo de 1%, formam espécies ativas⁵. Desta forma, não é surpresa que catalisadores suportados diretamente sobre sílica apresentem atividades menores que seus análogos homogêneos.

Neste trabalho foram utilizadas condições reacionais otimizadas, baseadas em estudos anteriores do grupo⁶. As condições de preparação do catalisador são brandas ($T=80^{\circ}\text{C}$) pois tem-se observado que a temperaturas elevadas há a decomposição dos ligantes⁵.

A Tabela 1 apresenta os resultados de teor de metal fixado, determinado pela técnica de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS), de acordo com método anteriormente desenvolvido⁷.

Tabela 1 : Teor de metal de transição (M = Ti, Zr ou Hf)

Precursor	%M/SiO ₂ (Método 1)	%M/MAO/SiO ₂ (Método 2)
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,68	0,76
Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	0,70	0,86
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	0,80	1,06
(iBuCp) ₂ ZrCl ₂	0,79	1,13
Cp ₂ ZrCl ₂	0,82	1,22
(MeCp) ₂ ZrCl ₂	1,02	0,82
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	1,47	2,48
Et(Ind) ₂ HfCl ₂	1,17	1,02
Cp ₂ TiCl ₂	0,35	0,48

Com relação ao tipo de metal central, verificamos que zirconocenos fixam teores superiores a Hf e Ti. Com relação ao hafnoceno testado, os menores teores observados podem ser atribuídos ao átomo central. Por outro lado, titanocenos são mais lábeis, em particular nas condições de imobilização testadas.

A rigidez que a ponte interanelar confere à estrutura do precursor metalocênico, contribui para o incremento do teor de fixação. Contudo, dependendo das peculiaridades estruturais do metalloceno, como no caso do Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ e do Et(IndH₄)₂ZrCl₂, fatores eletrônicos e espaciais podem atuar no sentido de abaixar o teor fixado, como veremos adiante.

Os metallocenos derivados de Cp substituído (Cp-R, onde R= H, Me, nBu, iBu), apresentam teores de fixação próximos, comparados dentro do mesmo método de preparação.

O ligante (IndH₄) é mais semelhante aos Cp-substituídos que com os *indenis*, com relação ao efeito indutivo eletrônico. No entanto, seu volume gera grande impedimento espacial, o que torna seu teor de fixação inferior a ambos.

Os complexos contendo ligantes *indenil* apresentam alta fixação devido à habilidade superior de doação eletrônica. No caso do precursor Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, o átomo de silício desloca a densidade eletrônica para si, diminuindo o efeito doador do ligante *indenil*, e portanto, reduzindo o teor de fixação⁸.

As diferenças (teor fixado) apresentadas entre catalisadores aparecem de forma mais nítida no Método 2 (M/MAO/SiO₂). Isto parece indicar que a superfície modificada é mais sensível a efeitos estéreos e eletrônicos.

Foi observado um teor de fixação superior na superfície de sílica previamente modificada com MAO. Provavelmente, o MAO uma vez depositado na superfície da sílica, propicie um maior número de sítios efetivos para a quimissorção. Isto explicaria o maior teor fixado em catalisadores preparados pelo Método 2.

Atividade na Polimerização de etileno

Quando se utiliza MAO como cocatalisador, é possível que ele cause dessorção dos precursores fracamente ancorados, levando a produção de alguma quantidade de catalisador solúvel. Neste caso a polimerização ocorre parte em solução e parte no catalisador suportado. Esta pode ser a razão pela qual alguns catalisadores preparados por este método exibem curvas de decaimento cinético similar aos homogêneos. No caso de catalisadores preparados sobre sílica modificada com MAO, assume-se que a imobilização do metaloceno aconteça através da extração de uma metila (ou Cl) pelo MAO ancorado, formando uma espécie metalocênica catiônica. Um catalisador produzido pelo Método 2 não necessita necessariamente de MAO adicional. Porém, neste caso, a atividade decresce consideravelmente. Acredita-se que estes catalisadores sofram mais intensamente o efeito de dessorção do metaloceno quando MAO externo é adicionado ao meio reacional.

O polímero produzido quando há dessorção de metaloceno, forma partículas finas, pobres em morfologia e pode produzir entupimento do reator. No entanto, existem benefícios em se suportar metalocenos. Devido à imobilização, os metalocenos estão afastados o suficiente para evitar a desativação por redução bimolecular e produzem polímeros com peso molecular superior aos análogos homogêneos, por diminuir sobremaneira a *beta*-eliminação, principal reação de terminação de cadeia em sistemas metalocênicos. Além disto, uma menor quantidade de MAO é requerida para a ativação.

As atividades obtidas pela polimerização de etileno, utilizando os catalisadores preparados pelos métodos 1 e 2 estão ilustradas na Tabela 2.

Tabela 2 : Atividade catalítica na polimerização de etileno para sistemas homogêneo e suportado

Precursor	Atividade (10^5 gPE.molZr ⁻¹ .h ⁻¹)	
	M/SiO ₂ (Método 1)	M/MAO/SiO ₂ (Método 2)
(MeCp) ₂ ZrCl ₂	58,3	91,8
Cp ₂ ZrCl ₂	27,6	54,0
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	26,0	48,9
Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	28,8	43,2
Cp ₂ TiCl ₂	10,0	15,3
(iBuCp) ₂ ZrCl ₂	52,8	13,9
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	-	4,9
Et(Ind) ₂ HfCl ₂	-	0,7
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	-	0,3

Em relação ao átomo central, observamos que os zirconocenos produzem as melhores atividades. O complexo indenílico possuem atividade desprezível, provavelmente devido à formação preferencial de complexos inativos durante a impregnação. Os catalisadores cujos ligantes são Cp substituídos, apresentam atividades coerentes com a contribuição estereo-eletrônica de seus substituintes. Tomando o Cp₂ZrCl₂ como referência, podemos fazer as seguintes suposições: (a) o grupo metila tem efeito espacial muito pequeno ao passo que sua contribuição eletrônica é decisiva para sua elevada atividade; (b) os efeitos espacial e eletrônico parecem se anular para os grupos nBu e IndH₄, onde encontramos atividades muito próximas ao do Cp não substituído; (c) o grupo iBu parece ter uma influência eletrônica grande para os catalisadores suportados diretamente sobre sílica (Método 1). Já para seu análogo suportado sobre sílica modificada com MAO (Método 2) o efeito estereo parece prevalecer; (d) o titanoceno Cp₂TiCl₂ apresenta atividade menor que o zirconoceno Cp₂ZrCl₂, provavelmente devido à labilidade do complexo na temperatura de polimerização.

O Método 2 apresentou melhor desempenho que o Método 1 quanto a atividade catalítica. Este comportamento pode ser fruto da dessorção de espécies metalocênicas durante a polimerização ou de uma interação favorável entre suporte e metaloceno, permitindo o balanço eletro-espacial ideal entre o sítio ativo e a olefina.

CONCLUSÃO

Dentre os metallocenos do grupo 4 estudados neste trabalho, os zirconocenos são os precursores que permitem um maior teor de fixação sobre sílica. Os ligantes e seus substituintes também influenciam no teor de fixação e na atividade catalítica com uma intensidade que vai depender da sua contribuição estereo-eletrônica. Ligantes do tipo *indenil* possibilitam maiores teores de fixação enquanto que catalisadores com ligantes ciclopentadienila conferem maior atividade. Sílica modificada com MAO possui performance superior, tanto quanto à possibilidade de fixação quanto a atividade catalítica. *Ansa*-metallocenos fixam mais sobre a suporte devido a sua estrutura rígida estereo-impedida. A atividade dos catalisadores suportados derivados dos precursores $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ (M = Zr e Hf) é desprezível em virtude da formação de espécies inativas ou degradação.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ (a) H. Sinn, W. Kaminski, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 99 (1980) e (b) W. Kaminski, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4**, 417 (1983);
- ² H. Britzinger, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1143 (1995);
- ³ (a) R. Mühlaupt et al., *Macromo. Symp.* **129**, 1 (1998), (b) R. Mühlaupt, R., "Ziegler Catalysts", p.35 e (c) W. Kaminski, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3907 (1996);
- ⁴ (a) A. M. Thayer, *C&EN*, **Sep. 11**, 15 (1995), (b) M. C. Forte, M. S. L. Miranda, *Química e Derivados*, **Março**, 28 (1995) e (c) F. Garbassi, L. Gila, A. Proto, *Polymer News*, **19**, 367 (1994);
- ⁵ A. Muñoz-Escalona, *Metallocenes Europe* 98, 71 (1998);
- ⁶ (a) J. H. Z. dos Santos et al., *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3529 (1997), (b) J. H. Z. dos Santos et al., *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 751 (1999) e (c) J. H. Z. dos Santos et al., *J. Polym. Sci., Part A ; Polym. Chem.*, **37**, 1987 (1999);
- ⁷ (a) P. F. Green e B. L. Doyle, *New Characterization Techniques for Thin Polymers Films*, H.-M. Tong e L.T. Nguyen, Eds., J. Wiley & Sons, New York, p. VI/139 (1990), e (b) J. M. Walls, The Cambridge University Press, Cambridge, Chapter 9, p.299 (1989);
- ⁸ (a) W. Spaleck et al., *Organometallics*, **13**, 954 (1994) e (b) P. C. Möhring, N. J. Coville, *Journal of Organometallic Chemistry*, **479**, 1 (1994);