



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)



CARACTERIZAÇÃO DE POLIETILENOS PRODUZIDOS COM $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ IMOBILIZADO SOBRE SÍLICA MODIFICADA COM MAO



João Henrique Z. dos Santos^{1*}, Daniela Bianchini¹, Kátia M. Bichinho²

^{1*} Instituto de Química da UFRGS - jhzds@if.ufrgs.br - Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91.509-900 - Porto Alegre/RS;

² Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) – rua Washington Luiz, 157 – Porto Alegre/RS

Polyethylenes produced with zirconocene immobilized on MAO-modified silicas.

The effect of variation of Al content on MAO-modified silicas was evaluated on catalyst activity, on polymer properties and on residual metal content in the polymers. MAO-modified silicas were prepared by impregnating toluene-MAO solutions in concentration range corresponding to 0.5 - 20.0 wt.-% Al/SiO₂. Commercial MAO-modified silica (Witco) containing 24.4 wt.-% Al/SiO₂ was used for comparative reasons. Using external MAO as cocatalyst, at Al/Zr=2000 no difference in activity was observed among the prepared catalysts. Nevertheless, for Al/Zr=500, catalyst activities were shown to be higher for 0.0-2.0 wt.-% Al/SiO₂ range. According to DSC analysis, two T_m peaks were observed for polymers obtained with catalysts prepared with 10.0 wt.-% Al/SiO₂ (136 and 141°C) and 20.0 wt.-% Al/SiO₂ (133 and 141°C), while just one T_m peak was detected for polymer obtained with catalyst prepared with 0.5 wt.-% Al/SiO₂ (135°C).

Introdução

Os catalisadores metalocênicos utilizados na síntese de poliolefinas são complexos organometálicos de metais de transição do Grupo 4 (titânio, zircônio e háfnio), ligados a pelo menos um anel aromático (ciclopentadienila, indenila, fluorenila). Os metalocenos polimerizam com eficiência etileno, propileno e α -olefinas lineares e cíclicas.¹ Ao contrário dos catalisadores Ziegler-Natta, os sistemas metalocênicos são catalisadores de sítio único e produzem polímeros com características singulares.² A alta pureza e estabilidade dos polímeros, aliada a propriedades como transparência, impermeabilidade, baixa toxidez, baixo percentual de extraíveis, resistência à tensão, resistência ao impacto e resistência ao calor, conferem inúmeras aplicações em diversas áreas.

A alta atividade dos catalisadores metalocênicos é garantida pela adição de metilaluminoxano (MAO). O MAO tem como funções gerar e estabilizar a espécie ativa, bem como capturar as impurezas do meio reacional. As plantas industriais atualmente existentes utilizam a tecnologia em fase gasosa, onde os catalisadores empregados são do tipo Ziegler-Natta heterogêneos e a alimentação dos monômeros é

realizada em fase gasosa. A adaptação dos catalisadores metalocênicos a estes processos torna viável a produção de polímeros em escala industrial e permite a ampliação de plantas industriais.³ A imobilização de catalisadores metalocênicos diretamente sobre o suporte ou sobre o suporte previamente funcionalizado constitui uma alternativa para a sua utilização nas plantas industriais.

O elevado custo e a necessidade de grandes quantidades de MAO para garantir a alta atividade e a estabilidade dos sítios ativos dos catalisadores metalocênicos torna incompatível o seu uso, o que representa uma restrição na comercialização dos polímeros obtidos. Investigações a respeito da possibilidade de reduzir a quantidade requerida ou mesmo substituir o MAO estão sendo realizadas, sempre com o objetivo de melhorar as características do processo e produto obtido.

Nesse trabalho, foi estudado o efeito da variação do teor de Al impregnado em sílicas modificadas com MAO na atividade catalítica e nas propriedades poliméricas, bem como o efeito da razão Al/Zr no teor de metal residual dos polímeros.

Experimental

Preparação dos catalisadores suportados

A sílica Grace 948 foi ativada por 16 horas a 450°C e pressão inferior a 10^{-4} mbar. A sílica ativada foi impregnada com MAO (Witco - solução 10% p/p em tolueno) para teores 0,5-20,0% p/p Al/SiO₂. A suspensão foi mantida sob agitação constante por 1 hora à temperatura ambiente. A sílica comercial modificada (Witco), contendo 24,4% p/p Al/SiO₂, foi utilizada para fins de comparações. O catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂ (Aldrich) foi imobilizado sobre a sílica modificada com 1,5% p/p Zr/SiO₂. A suspensão foi mantida sob agitação constante por 30 minutos a 60°C. A suspensão foi filtrada em um tubo Schlenk munido com filtro sinterizado. O sólido resultante foi lavado com 10 alíquotas de 2 mL de tolueno e seco por 4 horas sob vácuo. O método de determinação do teor de metal fixado está descrito na literatura.⁴

Reações de polimerização

As polimerizações foram processadas em um reator de vidro Pyrex (1L), utilizando-se tolueno como solvente. Como cocatalisadores, foram utilizados MAO nas razões Al/Zr=500 e 2000, e MMAO-7 (MAO modificado, Akzo Nobel - solução 12,89% p/p em tolueno) na razão Al/Zr=500. Por último, foi introduzida a solução catalítica contendo 10^{-5} M de Zr. A reação foi realizada na pressão de 1 bar de etileno por 30 minutos a 60°C. O polímero foi recolhido em uma solução etanólica acidificada, filtrado, lavado com água destilada e seco sob pressão reduzida.

Caracterização dos polímeros

A massa molar (\bar{M}_w) e a distribuição de massa molar (\bar{M}_w/\bar{M}_n) foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). Os polímeros foram analisados no equipamento GPC Waters, modelo 150 CV-Plus System equipado com um detector de índice de refração diferencial do tipo deflexão ótica (modelo 150 C) e três colunas tipo HT Styragel (HT3, HT4 e HT6). Os pesos moleculares foram calculados a partir de uma curva de calibração universal obtida com padrões de poliestireno, polipropileno e polietileno. O solvente utilizado foi o 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) na temperatura de 140°C. O ponto de fusão (T_m) e a cristalinidade (χ_c) dos polímeros foram determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os polímeros foram analisados em um instrumento DSC Polymer Laboratories entre 30°C a 150°C, a uma taxa constante de 10°C/min. Os percentuais de cristalinidade foram calculados relacionando-se as entalpias por unidade de massa da amostra (ΔH_f) e de um padrão do polímero analisado 100% cristalino ($\Delta H_f^0=69,4$ mcal/mg) conforme a expressão: $\chi_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100$.

O teor residual de Zr e Al nos polímeros foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raio-X (XRF). Os polímeros foram analisados pelo equipamento da marca RIGAKU e modelo RIX 3100,

operando a 50 kV e 70 mA, dotado de tubo de ródio, cristal de LiF e contador de cintilação.

Resultados e Discussão

A superfície da sílica é constituída por grupos silanóis (Si-OH) e moléculas de água adsorvidas. Quando a sílica é submetida a um tratamento térmico, as moléculas de água são removidas a partir de reações intermoleculares entre grupos silanóis vicinais, resultando grupos silanóis isolados, que são sítios potenciais para imobilização de organometálicos. A Figura 1 mostra a atividade catalítica para sistemas contendo diferentes teores de Al impregnado:

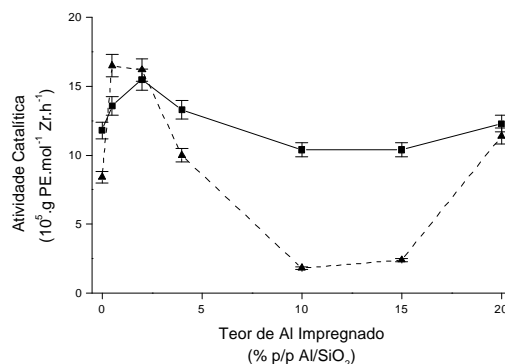


Figura 1 – Atividade catalítica para os sistemas onde MAO foi utilizado como cocatalisador nas razões Al/Zr (s) 500 e (n) 2000.

A Figura 1 mostra que todos os sistemas catalíticos são ativos em homopolimerizações utilizando-se MAO como cocatalisador. Para razão Al/Zr=2000, a atividade catalítica dos catalisadores imobilizados sobre sílica modificada é maior do que aquela obtida para o catalisador imobilizado diretamente sobre sílica. A atividade catalítica permanece aproximadamente constante para todos os catalisadores suportados, utilizando-se razão Al/Zr=2000. Para razão Al/Zr=500, os sistemas catalíticos parecem ser mais sensíveis à quantidade de cocatalisador utilizada, visto que catalisadores suportados sobre sílica contendo até 2,0% Al/SiO₂ apresentam um aumento na atividade catalítica, enquanto os catalisadores suportados sobre sílica contendo entre 4,0 e 15,0% p/p Al/SiO₂ sofrem uma redução da atividade catalítica. Esse comportamento pode estar relacionado à estabilidade dos sítios catalíticos para esta razão. O cocatalisador tem as funções de gerar e estabilizar os sítios ativos, assim como remover as impurezas do meio reacional. A razão Al/Zr=500 pode não ser suficiente para que ambas funções sejam realizadas eficientemente. O sistema catalítico contendo 20,0% p/p Al/SiO₂ apresenta uma elevada atividade catalítica, que pode estar relacionada a grande quantidade de TMA presente no MAO utilizado na imobilização da sílica, ou a formação de MAO *in situ* na superfície da sílica através da hidrólise do TMA com a sílica hidratada.⁵ Os catalisadores suportados sobre sílicas modificadas com MAO também foram estudados em

polimerizações utilizando-se MMAO-7 como cocatalisador. A Figura 2 mostra a atividade catalítica obtida para os sistemas onde MAO e MMAO-7 foram utilizados como cocatalisadores:

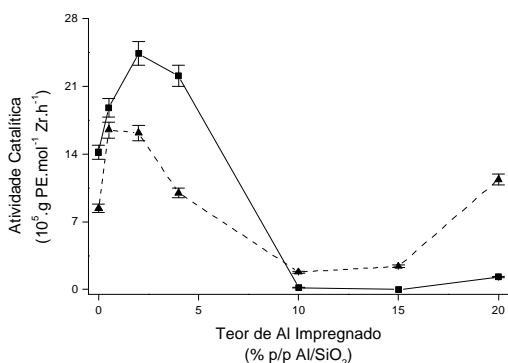


Figura 2 – Atividade catalítica para os sistemas onde (s) MAO e (n) MMAO-7 foram utilizados na razão Al/Zr=500.

A atividade catalítica para os sistemas onde MAO e MMAO-7 foram utilizados na razão Al/Zr=500 apresenta a mesma tendência. A atividade catalítica é maior para os catalisadores imobilizados sobre sílicas contendo teores de Al abaixo do teor saturação da superfície (8,0-10,0 p/p Al/SiO₂).⁴ Os catalisadores imobilizados sobre sílicas contendo teores de Al abaixo do teor de saturação mostraram-se mais ativos quando MMAO-7 foi utilizado como cocatalisador.

Os polímeros resultantes foram caracterizados por GPC, DSC e XRF. A Tabela 1 mostra as propriedades dos polímeros caracterizados por GPC e DSC.

Para os polímeros obtidos com razão Al/Zr=2000 de MAO, o peso molecular permanece aproximadamente constante para todos os teores de Al impregnados. O peso molecular para os polímeros obtidos com MAO na razão Al/Zr=500 é maior do que para polímeros obtidos com a razão Al/Zr=2000. Segundo a literatura,⁶ o MAO pode atuar como um agente de transferência de cadeia durante a reação de polimerização e o aumento da razão Al/Zr conduz a um peso molecular menor. Da mesma forma, observa-se um peso molecular maior para polímeros obtidos com MMAO-7 do que para polímeros obtidos com MAO na razão Al/Zr=500, sugerindo que o MMAO-7 é um agente de transferência de cadeia menos eficiente do que o MAO. O peso molecular dos polímeros obtidos com MAO e MMAO-7 na razão Al/Zr=500 varia com o teor de Al impregnado na superfície da sílica. O peso molecular é maior para polímeros obtidos com catalisadores suportados sobre sílicas contendo teores de Al acima do teor de saturação. É possível que menores razões Al/Zr de cocatalisador conduzam a um comportamento diferenciado dos sítios ativos gerados em teores acima e abaixo do teor de saturação da superfície. Este comportamento diferenciado influencia no peso molecular dos polímeros.

De forma geral, a polidispersão dos polímeros obtidos com MMAO-7 é maior que a polidispersão de polímeros obtidos com MAO. Isto indica que as

espécies poliméricas geradas são influenciadas pela natureza do cocatalisador utilizado.

A Figura 3 mostra os termogramas de DSC para os polímeros obtidos com MAO na razão Al/Zr=2000:

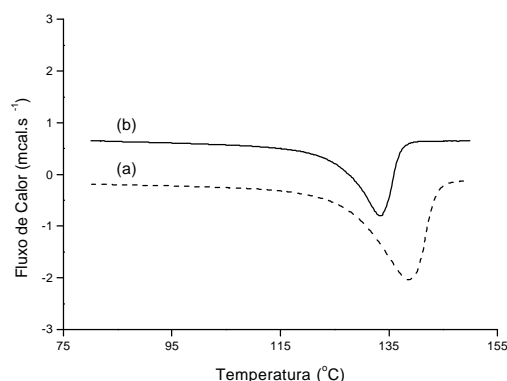


Figure 3 – Termogramas dos polietilenos produzidos com (nBuCp)₂ZrCl₂ suportado sobre sílica modificada contendo (a) 0,5% p/p Al/SiO₂ e (b) 10,0% p/p Al/SiO₂. MAO foi utilizado como cocatalisador (Al/Zr = 2000).

Para o polímero obtido com o catalisador contendo 0,5% p/p Al/SiO₂, T_m=139°C e para o polímero obtido com o catalisador contendo 10,0% p/p Al/SiO₂, T_m=133°C. A Figura 4 mostra os termogramas de DSC para os polímeros produzidos com MAO na razão Al/Zr=500:

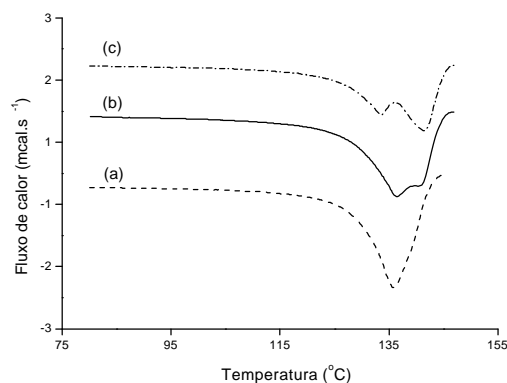


Figure 4 – Termogramas dos polietilenos produzidos com (nBuCp)₂ZrCl₂ suportado sobre sílica modificada contendo (a) 0,5% p/p Al/SiO₂ (b) 10,0% p/p Al/SiO₂ e (c) 20,0% p/p Al/SiO₂. MAO foi utilizado como cocatalisador (Al/Zr = 500).

Catalisadores suportados sobre sílica contendo teores de Al acima do teor de saturação produzem polímeros que apresentam duas temperaturas de fusão, correspondendo a duas espécies poliméricas diferentes. Para polímeros gerados com catalisadores contendo 0,5% p/p Al/SiO₂, T_m=135°C. Sob as mesmas condições de polimerização e caracterização, dois picos foram observados para polímeros obtidos com catalisadores suportados contendo 10,0% p/p Al/SiO₂ (136 e 141°C) e 20,0% p/p Al/SiO₂ (133 e 141°C).

Estes resultados sugerem a formação de diferentes espécies poliméricas. Estas espécies parecem apresentar pesos moleculares muito parecidos, visto que os cromatogramas obtidos por GPC apresentam curvas monomodais.

A razão Al/Zr utilizada na polimerização parece ter influenciado na cristalinidade dos polímeros. Dessa forma, a cristalinidade de polímeros obtidos com razão Al/Zr=2000 é maior que a cristalinidade de polímeros obtida com razão Al/Zr=500.

O teor de Al residual nos polímeros produzidos com razões Al/Zr=500 e 2000 foi determinado por XRF. O teor de Zr residual nos polímeros não pode ser

determinado, devido ao limite de detecção da técnica. A Tabela 2 mostra o teor de Al residual nos polímeros:

Tabela 2 – Teor de Al residual nos polímeros.

Al/Zr	Al (ppm)	Atividade Catalítica ($10^5 \cdot \text{g PE} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Zr} \cdot \text{h}^{-1}$)
500	1150	16,5
2000	6320	13,6

Embora a atividade catalítica não seja a mesma para os dois sistemas, podemos observar que a quantidade de Al residual é muito maior para o polímero obtido com a razão Al/Zr=2000.

Tabela 1 – Efeito do teor de Al impregnado nas propriedades dos polímeros.^a

Teor de Al Impregnado (% p/p Al/SiO ₂)	M _w (10 ⁵ ·g·mol ⁻¹)			M _w / M _n			T _m (°C)			χ _c (%)		
	MAO 2000	MAO 500	MMAO 500	MAO 2000	MAO 500	MMAO 500	MAO 2000	MAO 500	MMAO 500	MAO 2000	MAO 500	MMAO 500
	0,0	1,2	2,1	2,6	2,5	2,2	2,1	137	134	134	63	20
0,5	1,4	1,3	2,2	2,6	2,4	2,1	139	136	134	61	46	48
2,0	1,2	1,8	2,7	3,5	2,1	2,0	134	135	134	65	40	46
4,0	0,9	1,6	2,2	2,8	2,4	3,0	135	136	134	65	44	42
10,0	1,9	2,1	3,6	2,0	2,1	3,4	134	136	136	54	35	34
15,0	1,5	2,1	-	2,5	2,0	-	137	135	-	58	61	-
20,0	1,2	2,0	3,2	2,7	2,1	3,2	138	134	135	61	28	33
24,4 ^b	1,4	2,4	3,6	2,3	2,2	2,7	134	137	136	56	32	45

^a Condições de polimerização: T = 60°C; [Zr] = 10⁻⁵ M (tolueno); pressão de etileno: 1 bar; tempo de reação: 30 min.

^b Sílica comercial modificada com MAO (Witco).

Conclusões

Sílicas modificadas com MAO contendo diferentes teores de Al impregnados na superfície geram diferentes espécies catalíticas para teores abaixo e acima do teor de saturação da superfície. Estas espécies são sensíveis a natureza e a quantidade do cocatalisador utilizado, o que se reflete na atividade catalítica dos sistemas e nas propriedades dos polímeros produzidos.

Os sistemas catalíticos contendo teores de Al impregnado acima do teor de saturação da superfície são menos ativos em polimerização de etileno (Al/Zr=500), gerando mais de uma espécie ativa.

O peso molecular é maior para polímeros produzidos com catalisadores contendo teor de Al acima da saturação. Polímeros obtidos em reações cocatalisadas por MMAO-7 ou por MAO na razão Al/Zr=500 também são maiores.

A polidispersão não sofre uma variação significativa com a variação do teor de Al impregnado ou com a natureza e razão Al/Zr do cocatalisador.

Agradecimentos

CNPq

Referências Bibliográficas

1. B. A. Krentzel; Y. V. Kissin; V. I. Kleiner; L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers on Higher α -Olefins*, Hanser Publishers, Munich, 1997.
2. G. G. Hlatky in *Metallocene-based polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky, Eds.; West Sussex, 2000; Vol. 1, 201-218.
3. (a) W. Kaminsky *J. Chem. Sci., Dalton Trans.* 1998, 1413 (b) K. Soga; T. Shiono *Progr. Polym. Sci.* 1997, 22, 1503 (c) H. H. Britzinger; D. Fisches; R. Mülhaupt; B. Rieges; R. M. Waymouths *Angew. Chem. (at. Ed. Engl.)* 1995, 34, 1143 (d) G. G. Hlatky *Chem. Rev.* 2000, 100, 1347.
4. (a) J. H. Z. dos Santos; A. Larentis; M. B. da Rosa; C. Krug; I. J. R. Baumvol; J. Dupont; F. C. Stedile; M; C. Forte *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 751; (b) J. H. Z. dos Santos; S. Dorneles; F. C. Stedile; J. Dupont; M. M. C. Forte; I. J. R. Baumvol *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 3529.
5. S. Collins; W. M. Kelly; D. A. Holden *Macromolecules* 1992, 25, 1780.
6. D. – J. Byun; D. – K. Shin; S. Y. Kim *Macromolecular Rapid Communications* 1999, 20, 419.