



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)

Fábio F. Mota,* Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr.

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil, E-mail: ffmota@iq.ufrgs.br

*Controlling Polyethylene Characteristics by Combining Soluble Ni(II)-diimine/*ansa*-Metallocene catalysts*

Ethylene was polymerized using a combination of Ni(α -diimine)Cl₂ (**1**) and *rac*-ethylenebis(IndH₄)ZrCl₂ (**2**) compounds activated with MAO in hexane at three different temperatures (0, 30, and 50°C), and varying the zirconium loading molar fraction (x_{Zr}). The polyethylene properties have been evaluated by means of differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), and dynamic mechanical analysis (DMA). The PE produced showed monomodal molecular weight distributions with narrow polydispersities. The DMA results performed for polyethylenes obtained at 30 °C displayed that the dynamic mechanical properties of the polymer can be tailored by simple adjust of molar fraction (x_{Zr}).

Introdução

O desenvolvimento de sistemas catalíticos aplicados a polimerização do etileno e olefinas- α , utilizando a combinação de diferentes tipos de precursores catalíticos, tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisas nos últimos anos. Este processo, denominado de "reactor blending", apresenta a vantagem de gerar blendas com diferentes propriedades químicas e mecânicas pela simples variação das condições reacionais no processo de polimerização (temperatura, concentrações molares, pressão, cocatalisador, solvente, etc).¹

Recentemente foi demonstrado que a combinação entre Ni(diimina- α)Cl₂ (**1**) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilphenil)-acenaftenodiimina) e *rac*-etilenebis(IndH₄)ZrCl₂ (**2**) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahydro-1- η^5 -indenila) (Figura 1) produz diferentes tipos de polietileno² dependendo da temperatura de polimerização e da fração molar de Zr (x_{Zr}). Estes primeiros resultados nos levaram a investigar a influência do tipo do solvente e temperatura de polimerização sobre as propriedades dos polietilenos. Neste trabalho serão apresentados os resultados de polimerização relacionados a combinação de **1** e **2** em hexano ou tolueno à 0, 30 e 50°C, e utilizando MAO com cocatalisador.

Experimental

Procedimento de Polimerização.

O composto *rac*-etilenebis(IndH₄)ZrCl₂ (**1**) foi doado pela OPP Petroquímica S.A. e usado como

recebido. O complexo Ni(α -diimina)Cl₂ (**2**), foi sintetizado seguindo procedimento descrito na literatura.³ As reações de polimerização foram efetuadas em um reator de vidro de fluxo contínuo (1L) dotado de agitação mecânica e banho termostaticado.

Caracterização dos Polímeros.

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) através de um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10⁰C/min após dois ciclos de aquecimento até 200°C e resfriamento a 40°C. Os testes dinâmico-mecânicos foram realizados utilizando um instrumento MK II Polymer Laboratories operando no modo de tensão. A dimensão das amostras foi de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram tomadas a 1 Hz. A temperatura foi variada de -130 a 180°C, numa razão de varredura de 2°C/min. As análises cromatográficas de permeação em gel foram efetuadas em um cromatógrafo Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel a 140°C. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi executada em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de 10 kV.

Resultados e Discussão

As reações de polimerização do etileno foram conduzidas empregando a combinação dos precursores catalíticos **1** e **2** em hexano ou tolueno à 0, 30 e 50°C. As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados das reações de polimerização onde

também foi variada a fração molar de zircônio (x_{Zr})⁴ empregada nos sistemas.

Influência de x_{Zr} e temperatura sobre a distribuição de peso molecular (M_w) e polidispersividade (M_w/M_n).

Comparando-se os pesos moleculares dos polímeros obtidos nos diferentes solventes observa-se que os valores em hexano foram sempre superiores quando utilizados os sistemas 1/MAO e 2/MAO separadamente. No entanto, os materiais obtidos a partir das misturas de 1 e 2 não apresentaram o mesmo comportamento, sendo que as blendas obtidas em tolueno apresentaram, na maioria das vezes, pesos moleculares superiores quando comparados àquelas obtidos em hexano. Para ambos os solventes ocorre a diminuição dos valores de M_w com o aumento da temperatura de polimerização como conseqüência de um aumento da taxa de eliminação- β de hidreto.⁵ Para todos os casos um comportamento monomodal de distribuição de peso molecular foi observado, ficando os valores de polidispersividade da maioria das amostras próxima a 2, semelhante aos resultados descritos na literatura⁶ para os sistemas 1/MAO e 2/MAO separadamente. Isso sugere que nas misturas os precursores 1 e 2 formem polímeros com M_w semelhantes.

Tabela 1. Polimerização do etileno, utilizando uma combinação de (1) e (2) sob pressão atmosférica de etileno, $[M]^{a)} = 5 \mu\text{mol}$, $[Al]/[M] = 500$, usando MAO como cocatalisador e tolueno como solvente.

| Entrada | $x_{Zr}^{b)}$ | T_p (°C) | T_m (°C) | χ (%) | M_w ($\times 10^{-3}$) | M_w/M_n |
|---------|---------------|---------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------|
| 1 | 0,00 | 0 | 118 | 29 | 408 | 2,2 |
| 2 | 0,25 | 0 | 119, 127 | 31 | 464 | 1,9 |
| 3 | 0,33 | 0 | 113 124 | 31 | 448 | 1,9 |
| 4 | 0,50 | 0 | 109, 127 | 33 | 413 | 2,1 |
| 5 | 0,67 | 0 | 134 | 35 | 548 | 1,7 |
| 6 | 0,75 | 0 | 136 | 37 | 493 | 1,8 |
| 7 | 1,00 | 0 | 135 | 39 | 506 | 2,3 |
| 8 | 0,00 | 30 | - | - | 180 | 2,0 |
| 9 | 0,25 | 30 | 133 | 28 | 571 | 2,7 |
| 10 | 0,33 | 30 | 134 | 31 | 477 | 4,0 |
| 11 | 0,50 | 30 | 135 | 44 | 362 | 2,4 |
| 12 | 0,67 | 30 | 136 | 47 | 447 | 1,9 |
| 13 | 0,75 | 30 | 135 | 42 | 365 | 2,0 |
| 14 | 0,90 | 30 | 135 | 38 | 470 | 1,9 |
| 15 | 1,00 | 30 | 135 | 36 | 501 | 1,6 |
| 16 | 0,00 | 50 | - | - | 130 | 1,9 |
| 17 | 0,05 | 50 | 133 | 32 | 263 | 4,0 |
| 18 | 0,10 | 50 | - | - | 83 ^{c)} | 2,5 ^{c)} |
| | | | 130 ^{e)} | 54 ^{e)} | 284 ^{d)} | 2,9 ^{d)} |
| 19 | 0,20 | 50 | 129 | 37 | 380 | 2,2 |
| 20 | 0,40 | 50 | 134 | 37 | 315 | 2,2 |
| 21 | 0,67 | 50 | 130 | 38 | 222 | 2,4 |
| 22 | 1,00 | 50 | 138 | 41 | 194 | 2,4 |

^{a)} $[M]$ = quantidade total de metal (Ni + Zr) nas reações de polimerização, ^{b)} $x_{Zr} = [Zr]/([Zr] + [Ni])$, ^{c)} polímero amorfo, ^{d)} polímero cristalino. A reação de polimerização foi interrompida no tempo onde poderia ocorrer problemas de transporte de massa dentro do reator.

O sistema 2/MAO/hexano apresentou-se inativo na reação de polimerização a 0°C⁷, no entanto, mesmo sem atividade aparente, o precursor 2 exerce influência sobre o peso molecular médio. Observa-se que a presença de uma pequena quantidade do precursor catalítico 2 ($x_{Zr} = 0,25$) promove uma diminuição no valor de M_w de 600.000 para 440.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (entradas 23 e 24). Estes resultados indicam algum tipo de interação entre as espécies catalíticas conduz a formação de polímeros com pesos moleculares menores quando comparados aos polímeros obtidos utilizando outras frações molares.

Tabela 2. Polimerização do etileno, utilizando uma combinação de (1) e (2) sob pressão atmosférica de etileno, $[M]^{a)} = 5 \mu\text{mol}$, $[Al]/[M] = 500$, usando MAO como cocatalisador e hexano como solvente.

| Entrada | $x_{Zr}^{b)}$ | T_p (°C) | T_m (°C) | χ (%) | M_w ($\times 10^{-3}$) | M_w/M_n |
|---------|---------------|---------------|---------------|------------|-------------------------------|-----------|
| 23 | 0,00 | 0 | 116 | 29 | 600 | 1,8 |
| 24 | 0,25 | 0 | 122 | 31 | 440 | 1,9 |
| 25 | 0,75 | 0 | 127 | 32 | 400 | 2,2 |
| 26 | 1,00 | 0 | - | - | - | - |
| 27 | 0,00 | 30 | - | - | 270 | 2,0 |
| 28 | 0,25 | 30 | 127 | 9 | 340 | 2,3 |
| 29 | 0,33 | 30 | 127 | 13 | 290 | 2,1 |
| 30 | 0,50 | 30 | 131 | 18 | 270 | 2,0 |
| 31 | 0,67 | 30 | 129 | 31 | 400 | 2,3 |
| 32 | 0,75 | 30 | 134 | 33 | 420 | 2,1 |
| 33 | 1,00 | 30 | 135 | 42 | 545 | 2,0 |
| 34 | 0,00 | 50 | - | - | 154 | 1,8 |
| 35 | 0,25 | 50 | 134 | 32 | 263 | 2,3 |
| 36 | 0,50 | 50 | 139 | 38 | 257 | 2,3 |
| 37 | 0,75 | 50 | 139 | 42 | 222 | 2,1 |
| 38 | 1,00 | 50 | 139 | 42 | 230 | 2,0 |

^{a)} $[M]$ = quantidade total de metal (Ni + Zr) nas reações de polimerização, ^{b)} $x_{Zr} = [Zr]/([Zr] + [Ni])$, ^{c)} kg de PE/mol[M] .h

Influência de x_{Zr} e temperatura sobre as propriedades térmicas dos polímeros.

Através das análises de DSC foram determinadas as temperaturas de fusão (T_m) e cristalinidades (χ) das amostras. Verifica-se que os materiais obtidos a partir sistema 1/MAO ($x_{Zr} = 0,00$) a 30 e 50°C, para ambos solventes, não apresentam T_m devido a maior contribuição de polímero ramificado.⁸ No entanto, nas polimerizações efetuadas a 0°C a partir de 1/MAO o polímero apresentou T_m (118 °C, entrada 1 e 116°C, entrada 23) em vista da formação do material mais linear. Com relação aos polímeros obtidos a partir do sistema 2/MAO ($x_{Zr} = 1,00$) verifica-se que os valores de T_m pouco variaram com a mudança de solvente e temperatura, ficando estes entre 135 e 139 °C (entradas 7, 15, 22, 33 e 38). Com relação às misturas observa-se uma variação mais significativa nos valores de T_m , principalmente nas amostras obtidas a 0°C em ambos os solventes, 30°C em hexano e a 50°C em tolueno (ver Tabelas 1 e 2).

Essas variações da T_m das amostras conforme x_{Zr} reforça a hipótese da interação entre os complexos, como citado anteriormente, que proporciona a

formação de polímeros diferentes daqueles obtidos quando utilizados os sistemas 1/MAO e 2/MAO separadamente.

Outro parâmetro que contribui para a variação da T_m é a miscibilidade entre os polímeros diferentes nas blendas, visto que com o aumento da temperatura ocorre uma separação das fases em vista da menor miscibilidade dos materiais formados. O processo de separação de fase é tão evidente a 50°C que os dois polímeros separam-se espontaneamente, permitindo a análise de ambas as fases separadamente (entrada 18).

Com o objetivo de determinar a morfologia das fases constituintes dos polímeros sintetizados, os materiais obtidos a partir de $x_{Zr} = 0,50$ dos sistemas a 0 e 30°C em tolueno (entradas 4 e 11) foram submetidos, após fratura criogênica, a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM). O polietileno ramificado obtido a 0°C forma partículas muito pequenas dispersas no polietileno linear, porém para aquele obtido a 30°C formaram-se partículas maiores e mais soltas no polietileno linear. Estes são resultados preliminares e um estudo mais detalhado da morfologia das blendas está em andamento.

Efeito de x_{Zr} nas propriedades mecânicas dinâmicas dos polietilenos.

As análises de DMTA dos polímeros obtidos a 30°C foram efetuadas objetivando avaliar a influência do solvente e da x_{Zr} sobre as propriedades mecânicas dinâmicas dos polietilenos. As Figuras 2a e b apresentam os resultados referentes a $Tan \delta$ onde é possível observar as transições α , β e γ ⁹ para as frações molares utilizadas nas reações de polimerização em tolueno e hexano respectivamente.

Para a transição γ ($\approx -125^\circ\text{C}$) não há variação significativa nos sinais γ conforme mudança na fração x_{Zr} e do solvente. A transição β ($\approx -50^\circ\text{C}$) para os materiais obtidos em tolueno, é detectada apenas nas frações $x_{Zr} = 0,00$ e $x_{Zr} = 0,25$ em vista da maior contribuição do polímero amorfo oriundo do sistema 1/MAO. Observa-se que para $x_{Zr} = 1,00$, $x_{Zr} = 0,67$, $x_{Zr} = 0,50$ e $x_{Zr} = 0,33$ não é detectado o sinal a -50°C considerando a alta cristalinidade do material polimérico. Quando utilizado hexano como solvente a transição β apresenta uma importante modificação nas intensidades dos sinais de acordo com x_{Zr} . Conforme o aumento do precursor 1 nas misturas ocorre um aumento significativo na intensidade dos sinais, devido a contribuição mais efetiva do polímero amorfo na blenda quando utilizado este solvente. Por fim, a transição α está presente em todas as amostras, exceto para $x_{Zr} = 0,00$ onde não foi detectado cristalinidade via DSC.

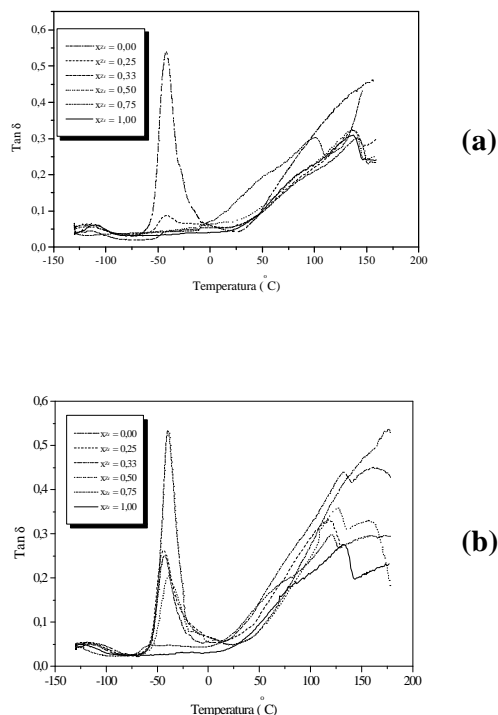


Figura 2. Amortecimento mecânico ($Tan \delta$) versus temperatura dos polímeros obtidos a partir das diferentes x_{Zr} a 30 °C (a) tolueno e (b) hexano.

As Figuras 3a e b apresentam o comportamento do módulo elástico (E'), com a variação da temperatura, dos polímeros obtidos nas reações realizadas.

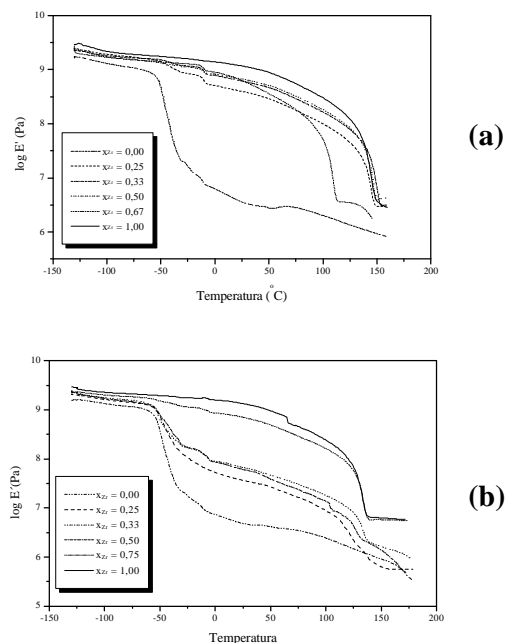


Figura 3. Curvas de módulo elástico (E') versus temperatura para as diferentes x_{Zr} a 30°C, (a) tolueno e (b) hexano

Observa-se que abaixo de -55°C as amostras apresentam valores do módulo de armazenamento próximos, variando entre $10^{9,3}$ Pa ($x_{\text{Zr}} = 1,00$) e $10^{9,1}$ Pa ($x_{\text{Zr}} = 0,00$). Acima de -55°C o comportamento do módulo é diferenciado em relação ao precursor e a fração molar utilizada, sendo que para a fração $x_{\text{Zr}} = 0,00$ ocorre uma queda acentuada em E' de $10^{9,1}$ a $10^{6,6}$ Pa em aproximadamente -55°C . Para a fração molar $x_{\text{Zr}} = 1,00$ é observada uma diminuição gradual no módulo até 120°C onde ocorre uma queda do módulo de $10^{9,3}$ a $10^{6,8}$ Pa. Em relação às blendas observou-se claramente um comportamento intermediário dentre aqueles descritos anteriormente, sendo que em tolueno as curvas de E' das misturas permaneceram numa faixa mais próxima a do material obtido da fração $x_{\text{Zr}} = 1,00$. Com o uso de hexano como solvente, os polímeros obtidos nas misturas apresentaram curvas numa faixa mais ampla de E' . Conforme o aumento da quantidade do precursor **1** no sistema, maior a queda do módulo elástico em aproximadamente -50°C , bem como menores os valores de E' no decorrer da análise, evidenciando a contribuição dos precursores **1** e **2** nas propriedades dos polímeros.

Estes resultados comprovam que, nas condições anteriormente descritas, é possível o controle das propriedades mecânicas dinâmicas dos materiais obtidos pela simples variação da fração molar (x_{Zr}) e do solvente empregados nos sistemas. O fato das misturas efetuadas em hexano proporcionar polietilenos com propriedades mecânicas dinâmicas mais abrangentes que aquelas observadas nos materiais obtidos em tolueno é atribuído às produtividades mais próximas dos sistemas **1/MAO** e **2/MAO** a 30°C em hexano. Isto caracteriza um balanço das propriedades de ambos nas misturas efetuadas nesta temperatura, tornando este sistema bastante interessante a nível tecnológico.

Conclusões

Em resumo, nós demonstramos que a combinação de **1** e **2** sob as condições do processo de formação das blendas de reator produzem tipos diferentes de polietilenos, dependendo da temperatura de polimerização, do solvente e da relação molar $[\text{Zr}]/[\text{Ni}]$ empregada. Foi possível variar as propriedades mecânicas dinâmicas dos polietilenos obtidos a 30°C pela mudança do solvente e a variação da fração molar de zircônio empregada. Os resultados de GPC mostraram a produção de polietilenos com distribuição de peso molecular monomodal e polidispersividades estreitas. Com o aumento da temperatura de polimerização ocorre a diminuição do peso molecular ponderal médio para ambos sistemas. As reações efetuadas a 50°C apresentaram uma completa separação das fases dos polietilenos em vista do aumento do grau de ramificação do polietileno produzido pelo sistema **1/MAO**.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERGS e OPP Petroquímica S.A pelo apoio financeiro. F.F.M. agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- 1 (a) D. Lee, K. Yoon, S. Noh, S. Kim, W. Huh, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 639. (b) R. W. Barnhart, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1082. (c) X. Yan, A. Chernega, M. L. H. Grenn, J. Sanders, J. Souter, T. Ushioda, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 119. (d) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 139.
- (2) (a) F. A. Kunrath, R. F de Souza, O. L. Casagrande Jr, *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21(6)*, 277. (b) Mota, F. F.; Mauler, RS; de Souza, RF; Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001**, *202*, 1016. (c) Mota, F. F.; Mauler, R S; de Souza, RF; Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001** (submitted). (d) Kunrath, F. A.; Mauler, R S; de Souza, RF; Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001** (submitted).
- (3) G. van Koten, K. Vrieze, in *Adv. Organomet. Chem.*; F. G, A Stone and R West, Eds., Acad. Press, New York 1982, *21*, 169.
- (4) x_{Zr} é definida como a fração molar de zircônio calculada a partir de $[\text{Zr}]/([\text{Zr}] + [\text{Ni}])$.
- (5) D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules*, **2000**, *33* (7), 2320.
- (6) Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1359.
- (7) (a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255. (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143. (c) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387. (d) V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1994**, *34*, 439. (e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem Rev.* **1998**, *98*, 2587. (f) H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205. (g) W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- (8) L. C. Simon, R. S. Mauler, R. F. de Souza, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1999, *37*, 4656.
- (9) Nitta K. H., Tanaka A., *Polymer* **2001**, 1219.