



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)



OBTENÇÃO DE PELBD UTILIZANDO CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SÍLICA MODIFICADA COM PMHS



Paula P. Greco, Griselda B. Galland*, João H. Z. Santos

Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre/RS – griselda@if.ufrgs.br

Obtention of LLDPE using metallocene catalyst supported on silica modified with PMHS

In this work is presented the homopolymerization and copolymerization of ethylene with 1-hexene using the metallocene catalyst $(n\text{-Bu})_2\text{ZrCl}_2$ in solution and supported with organosilicon-modified silicas. The catalytic systems were analyzed by RBS and DRIFTS; and the polymeric materials 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 10^5 - 10^6 gpol/molZr.h.bar range.

Introdução

Desde a descoberta de um novo sistema catalítico, oriundo da combinação de metallocenos e metilaluminoxano (MAO)^[1], os catalisadores metallocênicos têm sido objeto de intensa pesquisa, não só devido a sua elevada atividade, mas também pela diversidade de novos materiais que eles permitem obter, em particular, copolímeros com propriedades controladas, tais como peso molecular e sua distribuição, bem como microestrutura polimérica^[2].

Entretanto, esses catalisadores encontram-se inadequados para a maioria das plantas existentes, as quais utilizam processo em fase gasosa, ou em massa, empregando catalisadores heterogêneos. 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^[3], e visam aumentar a atividade, devido ao menor impedimento estérico da sílica. Nesse trabalho, utilizamos organossilano, 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 utilizando o catalisador metallocênico $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica modificada com o organossilano PMHS (polimetilhidrosiloxano).

Experimental

Reagentes

Utilizou-se tolueno como solvente, em atmosfera inerte de Argônio (Técnica de Schlenk). Sílica Grace 948 (255 m^2/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).

Preparação dos Catalisadores Suportados

Inicialmente, a superfície da sílica foi modificada através de imobilização com o organossilano pelo método de impregnação empregando concentrações de 0,15 a 8,0 % Si/SiO₂ (ponderal) proveniente do PMHS, 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% Zr/SiO₂ (ponderal)), à temperatura ambiente por 1h, efetuando lavagem de 10 alíquotas de 2 mL de tolueno. Os teores metálicos dos catalisadores obtidos, foram determinados por Espectroscopia de

Retroespalhamento Rutherford (RBS) e as espécies de superfície foram monitoradas por Espectroscopia de Refletância Difusa (DRIFTS).

Reações de Polimerização

As polimerizações foram realizadas em reator de vidro de 1,0 L à pressão absoluta de 1,6 bar e à temperatura de 60°C, durante 30 min. Inicialmente, o reator foi lavado com solvente hexano e trimetilalumínio (TMA), em atmosfera inerte de argônio. Após 15 min., hexano foi substituído por tolueno. MAO (perfazendo uma relação Al/Zr = 2500) foi adicionado em atmosfera inerte, seguido de adição de 1-hexeno (0,38M), no caso de copolimerizações. O gás argônio foi trocado pelo eteno e o catalisador em suspensão ($1,9 \times 10^{-6}$ mol Zr) foi adicionado, caracterizando o início da reação. A polimerização foi interrompida através da coleta da solução polimérica em solução de metanol acidificado. O polímero resultante foi filtrado, lavado abundantemente com água e seco em atmosfera a vácuo por 48 horas. Estes polímeros foram caracterizados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR).

Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1, os resultados obtidos pela técnica RBS demonstram que maiores teores de PMHS na superfície da sílica contribuem para uma menor fixação do metaloceno devido à redução dos grupos de OH para a fixação do metaloceno.

Tabela 1 – Influência da concentração de PMHS, no teor de zircônio imobilizado na superfície da sílica

Composto	%Si	%Zr
PMHS	0,15	0,4
	0,3	0,4
	0,5	0,3
	1,0	0,3
	3,0	0,3
	5,0	0,3
	8,0	0,3

Sendo assim, foi realizado o estudo de superfície dos catalisadores suportados em sílica modificada com PMHS. Observou-se, então, a possibilidade da existência de mais de um sítio catalítico ativo através da fixação do metaloceno nos OH isolados e nas ligações Si-H, na superfície da sílica; como ilustra a Figura 1. Na Figura 1a, observamos a presença de grupos silanol isolados (3746 cm^{-1}). A adição de PMHS elucida a presença de grupos Si-H (do PMHS) a 2179 cm^{-1} . Com a adição de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre o suporte observamos o consumo parcial de grupos OH isolados e de Si-H, de forma que tal imobilização parece promover a geração de duas espécies ativas distintas na superfície.

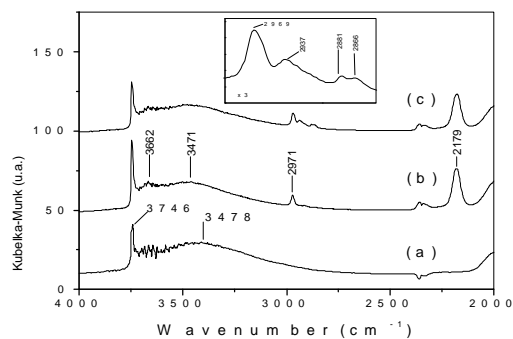


Figura 1 – Espectro DRIFTS do sistema (a) sílica ativada a 450°C; (b) sílica modificada com 1,0% Si/SiO₂ (ponderal de PMHS); (c) sílica modificada impregnada com 0,3% Zr/SiO₂ (ponderal).

Para estes sistemas catalíticos foram investigadas homopolimerizações de etileno e copolimerizações de etileno/1-hexeno. Em ambos os casos, podemos observar a tendência em aumentar a atividade catalítica quando adicionamos até 5,0% Si/SiO₂ (ponderal); a partir deste ponto a atividade catalítica sofre um decréscimo. Estes resultados podem ser vistos na Figura 2.

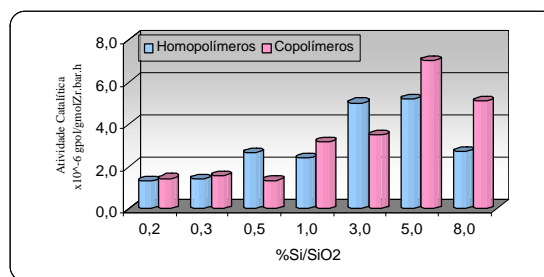


Figura 2 – Atividade catalítica para os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno/1-hexeno, obtidos com os sistemas funcionalizados com PMHS.

O teor de PMHS parece não influenciar na variação de peso molecular (Mw). Os homopolímeros de etileno apresentaram alto peso molecular e estreita polidispersão (Mw/Mn), como pode ser visto na Tabela 2. Entretanto, os homopolímeros obtidos com os catalisadores contendo 0,3%, 3,0%, 5,0% e 8,0% Si/SiO₂ (ponderal), apresentaram curvas características de polímeros bimodais; indicando a possível existência de mais de um sítio catalítico ativo durante o processo de polimerização; conforme mostra a Figura 3.

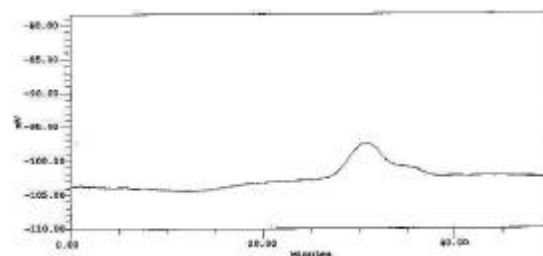


Figura 3 – Curva obtida pela análise de GPC para o homopolímero resultante do sistema catalítico contendo 0,3% Si/SiO₂. Evidencia a formação de mais de um sítio catalítico ativo.

A temperatura de fusão (T_m) ficou em torno 132°C. Podemos observar um aumento na temperatura de fusão quando maiores teores de PMHS são adicionados (Tabela 2). Os homopolímeros de etileno apresentaram alta cristalinidade (X_c), evidenciando a formação de estruturas cristalinas regulares.

Tabela 2 – Propriedades dos homopolímeros de etileno sintetizados.

Catalisador (%Si)	M_w ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n	T_m (°C)	X_c (%)
0,15	1,6	2,4	133	59
0,3	1,7/0,08	1,5/1,3	133	41
0,5	1,5	2,3	125	39
1,0	2,1	2,1	133	64
3,0	3,0/0,17	1,7/1,3	132	74
5,0	1,5/0,08	1,7/1,7	141	-
8,0	4,4/0,21	1,7/1,3	140	72

Os copolímeros de etileno/1-hexeno apresentaram alto peso molecular, porém menores do que os obtidos para homopolímeros de etileno. A polidispersão manteve-se estreita (Tabela 3). Uma polidispersão maior (4,9) pode ser a indicação da existência de mais de um sítio catalítico ativo. O copolímero obtido com o sistema catalítico contendo 8,0% Si/SiO₂ apresentou características bimodais bem definidas através de análise por GPC, como mostra a Figura 4; garantindo a existência de mais de um sítio catalítico ativo.

Tabela 3 – Propriedades dos copolímeros de etileno/1-hexeno sintetizados.

Catalisador (%Si)	M_w ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n	T_m (°C)	X_c (%)
0,15	1,3	2,6	109	19
0,3	0,9	2,8	107	23
0,5	1,0	1,6	112	24
1,0	0,9	4,9	106	23
3,0	0,5	1,9	105	28
5,0	0,8	1,6	106	23
8,0	6,1/0,09	1,1/1,5	107	25

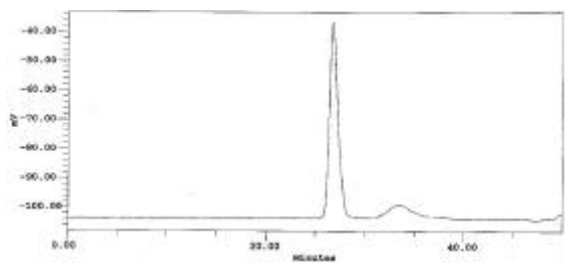


Figura 4 – Curva obtida pela análise de GPC para o copolímero resultante do sistema catalítico contendo 8,0% Si/SiO₂. Evidencia a formação de mais de um sítio catalítico ativo.

A quantidade de PMHS parece não influenciar na incorporação de 1-hexeno na cadeia polimérica, uma vez que os resultados obtidos ficaram em torno de 3,4% de incorporação de 1-hexeno ([H]) para todos os polímeros sintetizados, conforme nos mostra a Tabela 4. Maiores incorporações de comonômeros estão aliados a um decréscimo na T_m e X_c .

Os resultados obtidos por ¹³C-NMR, listados na Tabela 4, indicam a ausência das seqüências de tríades dos tipos [HHH], [EHH] e [HEH], sugerindo que ocorra inserção aleatória do comonômero na cadeia polimérica. A média de unidades consecutivas de etileno na cadeia polimérica (nE) ficou entre 27 e 30 unidades de etileno para 1 unidade de 1-hexeno (nH). Em comparação ao 1-hexeno, o etileno mostrou-se muito mais reativo à medida que a razão de reatividade do etileno variou entre 90 e 108, indicando a sua habilidade de inserção na cadeia polimérica.

Tabela 4 – Resultados das análises de ¹³C-NMR dos copolímeros de etileno/1-hexeno sintetizados.

Conclusões

A funcionalização da sílica com diferentes quantidades de PMHS parece influenciar no teor de Zr fixado sobre o suporte, pois a medida que aumentamos a quantidade de espaçador na superfície, ocorre menor fixação do metaloceno. No entanto, a atividade catalítica mostrou-se melhor quando adicionado até 5,0% Si/SiO₂ (ponderal). A análise do consumo parcial de grupos OH isolados e de grupos Si-H (do PMHS), quando da adição do metaloceno, sugere a geração de duas espécies ativas diferentes na superfície da sílica. O alto peso molecular obtido para os homopolímeros de etileno e os copolímeros de etileno/1-hexeno indica a formação de espécies mais estáveis na superfície; quando comparados aos resultados existentes na literatura^[4] do metaloceno utilizado neste trabalho, quando homogêneo. Este fato é atribuído ao bloqueamento de um dos lados do sítio ativo pelo suporte, dificultando a reação de terminação por eliminação β , resultando em um grande crescimento da cadeia polimérica.

Os resultados obtidos por GPC indicaram a formação de mais de um sítio catalítico ativo para os homopolímeros obtidos com alguns dos sistemas catalíticos modificados com PMHS. Entretanto, não há uma relação direta com a concentração empregada de espaçador. Porém, verificou-se a presença de mais de um sítio ativo para o copolímero obtido com o sistema catalítico contendo maior teor de PMHS (8,0% Si/SiO₂).

Os espectros de ¹³C-NMR mostraram baixa incorporação de comonômero nos copolímeros sintetizados, em relação aos obtidos com o catalisador (*n*BuCp)₂ZrCl₂ homogêneo^[4], isto pode ser comprovado quando analisamos o percentual de comonômero incorporado e a capacidade de adição do monômero na cadeia propagante através da razão de

reatividade. Os resultados referentes à concentração dos monômeros, observados nas tríades dos espectros, levam a concluir que estão sendo formados polímeros randômicos.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

1. H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, 18, 99.
2. W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 197, 3907.
3. Veja por exemplo: (a) S. I. Woo, Y. S. Ko, T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, 16, 489; (b) K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, 1369; (c) S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules*, 1992, 25, 1780; (d) K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1992, 13, 221; (e) W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1993, 14, 239. Para artigos em revistas: R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano *J. Org. Chem.* 1996, 61, 4439.
4. Galland, G. B.; Seferin, M. Mauler, R. S.; Dos Santos, J. H. Z.; *Polymer International*, 1999, 48, 660-664.

Tabela 4

Cat. (%Si)	[H] (mol%)	[HHH] (mol%)	[EHH] (mol%)	[EHE] (mol%)	[EEE] (mol%)	[HEH] (mol%)	[HEE] (mol%)	nE	nH	r _E
0,15	3,4	0	0	3,4	89,8	0	6,8	28	1,0	94,7
0,3	3,6	0	0	3,6	89,3	0	7,1	27	1,0	89,8
0,5	3,0	0	0	3,0	91,1	0	6,0	32	1,0	108,7
1,0	3,5	0	0	3,5	89,6	0	7,0	28	1,0	92,4
3,0	3,6	0	0	3,6	89,3	0	7,1	27	1,0	90,3
5,0	3,4	0	0	3,4	89,9	0	6,8	29	1,0	95,3
8,0	3,2	0	0	3,2	90,5	0	6,3	30	1,0	102,1