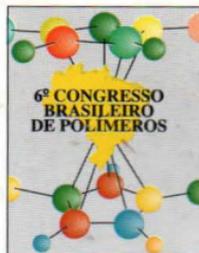




IX International Macromolecular
Colloquium

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)

PRODUÇÃO DE BLENDA DE POLIETILENO UTILIZANDO SISTEMA BINÁRIO HOMOGÊNEO FORMADO POR COMPLEXOS DE Ni(II) E Ti(IV) CONTENDO LIGANTES NITROGENADOS



Fábio A. Kunrath,^{†*} Raquel S. Mauler,[‡] Roberto F. de Souza[‡] e Osvaldo L. Casagrande Jr.[‡]

[†]Instituto de Química de Araraquara, UNESP, C. P. 355, Araraquara, SP, 14800-900, Brasil, pridi@vortex.ufrgs.br;

[‡]Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química da UFRGS – Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil, FAX: 3316-7304

Production of Polyethylene Blends Using Homogeneous Binary System Formed by Ni(II) and Ti(IV) Complexes Bearing Nitrogen Ligands

Ethylene was polymerized using a combination of Ni(α -diimine)Cl₂ (**1**) (α -diimine = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaphthenediimine) and {Tp^{M₂S*}}TiCl₃ (**2**) (Tp^{M₂S*} = hidridobis(3-mesitylpirazol-1-yl)(5-mesitylpirazol-1-yl)) compounds in hexane at 30 and 55°C, and the presence of methylaluminoxane as cocatalyst. The resulting polymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), melting flow index (MFI), intrinsic viscosity (IV) and dynamic-mechanic thermal analysis (DMTA). The polymers characteristics are remarkably dependent on the nickel molar fraction and the polymerization temperature.

Introdução

Uma grande variedade de poliolefinas com propriedades químicas e físicas inovadoras vem sendo produzidas por diversas classes de precursores catalíticos,^{1,2} desde a descoberta de Ziegler e Natta há 40 anos atrás.³ Entretanto, algumas projeções futuras mostram que o desenvolvimento industrial de novos polímeros será bastante limitado, e assim sendo a mistura de polímeros apresenta-se como um método eficaz para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Blandas poliméricas podem ser obtidas tanto pela mistura mecânica de dois ou mais polímeros fundidos quanto pela dissolução dos polímeros apropriados seguida por precipitação. Entretanto, um novo método denominado de "blandas de reator" vem sendo recentemente introduzido no intuito de produzir blandas de poliolefinas utilizando a mistura de precursores catalíticos, introduzidos ao mesmo tempo no reator de polimerização. Diversos estudos foram realizados no intuito de gerar "in situ" novas espécies catalíticas através da combinação de dois ou mais diferentes tipos de catalisadores, objetivando a produção de polímeros com propriedades diferenciadas em relação àqueles obtidos pelo uso dos catalisadores separadamente.⁴ Recentes descobertas nesta área mostram que a combinação de zirconocenos com catalisadores de níquel e ferro contendo ligantes nitrogenados na presença de MAO produzem blandas de reator de polietilenos linear e ramificado.^{4d}

Recentemente foi mostrado que a combinação de precursores catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) contendo ligantes nitrogenados em condições de blanda de reator produz diferentes grades de polietileno dependendo da concentração relativa de Ni(diimina- α)Cl₂ (**1**) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftendiimina) e {Tp^{M₂S*}}TiCl₃ (**2**) (Tp^{M₂S*} = hidridobis(3-mesitilpirazol-il)(5mesitilpirazol-1-il)).⁵

Estes resultados, extremamente interessantes, levaram-nos a investigar a influência do solvente e da temperatura de reação nas características dos polímeros obtidos. Neste trabalho, são descritos os resultados da polimerização relativos à combinação de **1** e **2** em condições de blanda de reator utilizando como solvente hexano em temperaturas de 30 e 55°C, utilizando MAO como cocatalisador.

Experimental

Materials

Os compostos Ni(diimina- α)Cl₂ (**1**)⁶ e {Tp^{M₂S*}}TiCl₃ (**2**),⁷ foram sintetizados seguindo procedimentos descritos na literatura. Etileno e hexano, fornecido pela OPP Petroquímica S.A foram utilizados após secagem através de peneira molecular (13 Å). O argônio e MAO (Witco, 5,21% Al em peso, em tolueno, massa molar média de 900 g·mol⁻¹) foram utilizados como recebidos.

Todas as manipulações foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera de argônio. Todas as reações de polimerização foram realizadas em um reator Büchi (2L) equipado com agitador mecânico e banho termostatzado para aquecimento e resfriamento.

Caracterização dos Polímeros

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) através de um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10°C/min após dois ciclos de aquecimento até 180°C e resfriamento a 40°C. As análises de viscosidade intrínseca foram determinadas utilizando-se viscosímetro Cinevisco, em decalina a 135°C, em concentrações de 0,1 dL/g. O índice de fluidez (MFI) foi determinado a 190°C utilizando uma carga padrão de 21,6 kg. 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 -150°C a 150°C, numa razão de varredura de 2 °C/min. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi executada em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de 10 kV.

Resultados e Discussão

A influência da $(x_{Ni})^i$ e da temperatura na microestrutura dos polietilenos foi avaliada através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosidade intrínseca (IV), índice de fluidez (MFI), medidas de DMTA e microscopia de varredura de elétrons (SEM). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

ⁱ x_{Ni} é definida como a fração molar de níquel calculada a partir de $[Ni]/([Ni] + [Ti])$.

Tabela 1. Resultados da polimerização do etileno utilizando uma combinação de Ni(diimina)Cl₂ (**1**) e {Tp^{Ms*}}TiCl₃ (**2**)^a

Entrada	[1]/[2]	[M] ^b μmol	x_{Ni} ^c	Temp. (°C)	T_m (°C)	χ (%)	IF ^d (g·10min ⁻¹)	η (dL/g)
1	15:0	15,0	1,00	30	-	-	0,36	4,41
2	12:4	16,0	0,75	30	132,8	17,6	0,25	6,65
3	10:5	15,0	0,67	30	130,7	11,4	0,30	6,67
4	7,5:7,5	15,0	0,50	30	132,4	26,2	0,10	9,14
5	5:10	15,0	0,33	30	133,5	37,7	0,05	10,05
6	4:12	16,0	0,25	30	131,7	34,9	0,06	9,91
7	0:15	15,0	0,00	30	133,4	49,9	0,01	-
8	15:0	15,0	1,00	55	-	-	22,1	2,20
9	12:4	16,0	0,75	55	134,7	61,8	5,73	5,70
10	10:5	15,0	0,67	55	135,0	61,6	5,83	5,14
11	7,5:7,5	15,0	0,50	55	134,5	66,4	5,37	5,11
12	5:10	15,0	0,33	55	133,8	70,5	5,26	4,67
13	4:12	16,0	0,25	55	134,2	72,4	5,92	4,81
14	0:15	15,0	0,00	55	133,9	76,1	7,61	4,30

^a Condições de polimerização: Reator Büchi (2L); hexano = 1L, [A]/[M] = 500; P_{C₂H₄} = 5,2 atm, ativador: MAO; ^b [M] = quantidade total de metal ([Ni] + [Ti]) na reação de polimerização. ^c $x_{Ni} = [Ni]/([Ni] + [Ti])$. ^d Índice de fluidez (IF) foram determinados a 190 °C usando uma carga padrão de 21,6 kg.

Os polietilenos produzidos a 30°C mostram T_m quase constante, $132 \pm 1,4^\circ\text{C}$, com cristalinidades variando entre 0 e 49%. O aumento da temperatura de polimerização para 55°C causa pouco efeito nos valores de T_m que atingem $134,4 \pm 0,6^\circ\text{C}$, entretanto, a cristalinidade destes polímeros varia de 61,6 a 76,1%. Estes valores mais altos de cristalinidade indicam a predominância das características do precursor catalítico **2** sobre os polímeros produzidos. Os valores de índice de fluidez e viscosidade intrínseca são afetados pela x_{Ni} e dependentes da temperatura de polimerização como pode ser visto nas Figuras 2 e 3. A

30°C o aumento da x_{Ni} está associada ao contínuo aumento do índice de fluidez (de 0,01 a 0,36 g·10min⁻¹) e decréscimo da viscosidade intrínseca $[\eta]$, de 9,91 a 4,41 dL·g⁻¹. A 55°C este comportamento é menos acentuado, levando em consideração que neste caso não ocorre variação contínua do índice de fluidez e da viscosidade intrínseca com a x_{Ni} . Neste caso, os valores de índice de fluidez dos polietilenos obtidos utilizando uma mistura de **1** e **2** encontram-se em $5,6 \pm 0,4$ g·10min⁻¹, enquanto que os valores de índice de fluidez dos polímeros obtidos utilizando **1** e **2** separadamente são 22,1 e 7,6 g·10min⁻¹,

respectivamente. De maneira similar, as viscosidades intrínsecas dos polietilenos não apresentam variação significativa, aumenta lentamente de 4,81 a 5,70 dL·g⁻¹, com o aumento de x_{Ni} no meio (entradas 9-13), decrescendo acentuadamente a 2,20 dL·g⁻¹ para o polietileno obtido pelo uso exclusivo de **1**.

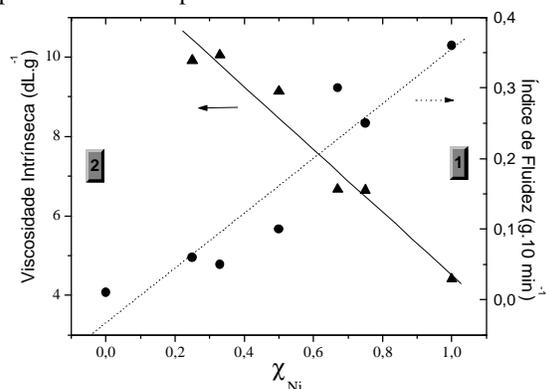


Figura 2. Dependência do índice de fluidez e da viscosidade intrínseca com x_{Ni} para as reações de polimerização realizadas a 30°C.

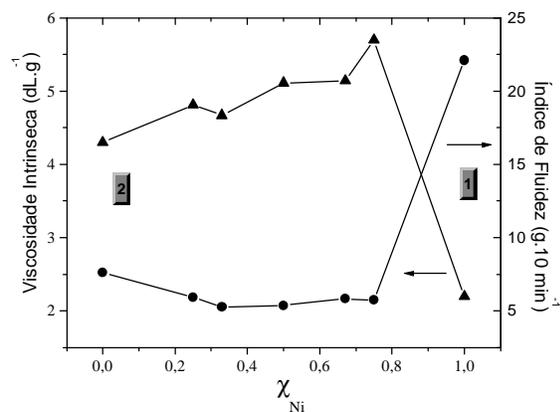


Figura 3. Dependência do índice de fluidez e da viscosidade intrínseca com x_{Ni} para as reações de polimerização realizadas a 55°C.

No intuito de buscar maiores informações sobre a constituição da porção amorfa das blendas poliméricas obtidas, foram realizadas análises de DMTA, onde foram avaliadas as propriedades mecânico-dinâmicas dos polietilenos obtidos, sendo os módulos de armazenamento apresentados nas Figuras 4a e 4b. Os resultados aferidos a 30°C mostram que o polietileno obtido a partir de $x_{Ni} = 1,00$ (exclusivamente **1**) apresenta módulo de armazenamento menor que aquele produzido utilizando $x_{Ni} = 0,00$ (exclusivamente **2**), sendo este fato relacionado à presença de lamelas cristalinas, que conferem a este último uma maior resistência a tração e deformação. Verifica-se ainda que para o polietileno produzido utilizando $x_{Ni} = 1,00$, observa-se uma diminuição brusca do módulo E' entre -46 e -20°C, a qual é atribuída ao alto grau de ramificação, que provoca perda de coesão entre as cadeias poliméricas.

No caso dos polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 0,75$ e 0,50, verifica-se que a presença de uma

maior quantidade do precursor catalítico **2** no meio reacional não exerce influência significativa no valor do módulo E' , sendo este similar para os dois casos. É interessante salientar que o valor destes módulos é intermediário entre aqueles encontrados no caso dos polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 1,00$ e 0,00.

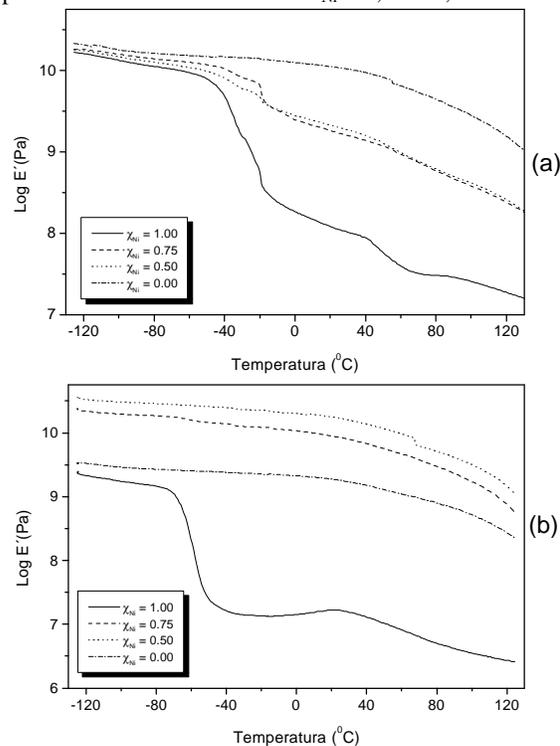


Figura 4. Curvas de módulo de armazenamento em função temperatura de teste para os polietilenos: (a) 30°C e (b) 55°C.

No caso dos polietilenos obtidos a 55°C, observa-se inicialmente uma diminuição do módulo de armazenamento dos polímeros obtidos utilizando $x_{Ni} = 1,00$ e 0,00, sendo que esta diminuição pode ser atribuída à produção de polímeros com menor peso molecular médio (Mw). No caso dos polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 0,75$ e 0,50 os valores do módulo E' são similares aos valores obtidos para os polietilenos produzidos a 30°C. Novamente, para o polímero obtido a partir de $x_{Ni} = 1,00$, observa-se perda do módulo de tração, mas neste caso este comportamento é mais brusco e ocorrendo em temperaturas de -70 a -55°C, o que pode ser atribuído a um maior grau de ramificação deste polímero quando comparado àquele obtido a 30°C.

As transições α , β , γ podem ser observadas quando o amortecimento mecânico ($\tan \delta$) é plotado versus temperatura. Nas Figuras 5a e 5b são apresentados as curvas de $\tan \delta$ variando-se x_{Ni} para os polietilenos obtidos a 30 e 55°C. Considerando inicialmente os polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 1,00$ e analisando especificamente os resultados oriundos da transição β , a qual está relacionada aos movimentos das ramificações na região interfacial, observa-se que esta

é intensa devido ao alto grau de ramificação dos polietilenos e apresenta um deslocamento do pico para temperatura menor (de -25 para -50°C) quando aumenta-se a temperatura de polimerização, sendo que este fato está relacionado com o aumento do grau de ramificação como já observado anteriormente. No caso dos polietilenos obtidos utilizando $x_{\text{Ni}} = 0,00$, esta transição não é observada considerando o alto grau de cristalinidade deste polietileno.

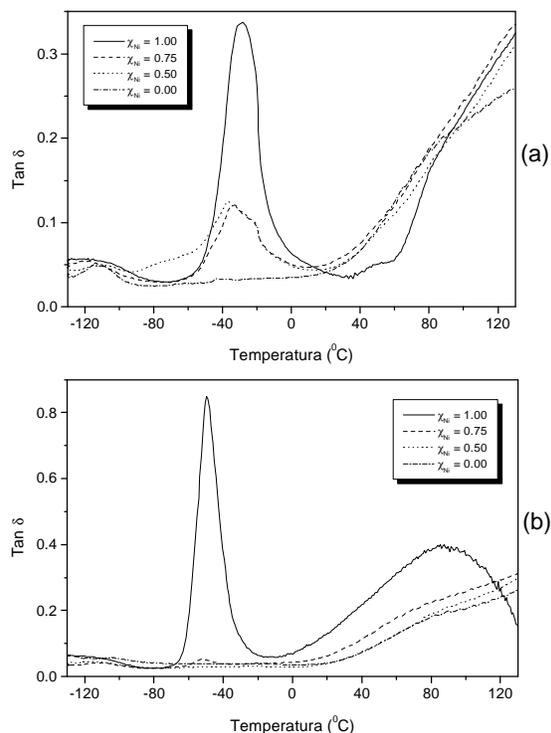


Figura 5. Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) em função da temperatura de teste para os polietilenos: (a) 30°C e (b) 55°C .

As curvas $\tan \delta$ para os polietilenos obtidos utilizando $x_{\text{Ni}} = 0,75$ e $0,50$ a 30°C (Figura 5a) mostram uma diminuição da intensidade da transição β em decorrência da diminuição do grau de ramificação como consequência direta da presença do precursor catalítico **2**, responsável pela produção de polietileno linear. Diferentemente, para os polietilenos obtidos a 55°C (Figura 5b), esta transição não é detectada considerando o fato de que nesta temperatura de polimerização a atividade do precursor catalítico **2** é muito superior àquela apresentada pelo precursor catalítico **1**, produzindo assim, um polietileno com características bastante similares a aquelas obtidas utilizando-se exclusivamente **2**.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que as propriedades dos polímeros obtidos podem ser moduladas pela escolha apropriada da composição do sistema catalítico e das condições reacionais, sendo

que, podem-se obter polímeros de diferentes cristalinidades, viscosidade intrínseca, índice de fluidez, peso molecular e grau de ramificação, que não podem ser obtidos com o uso de somente um dos catalisadores utilizados na reação de polimerização. Nas condições estudadas, as propriedades dos materiais obtidos podem ser melhor moduladas em condições onde os catalisadores apresentem produtividades semelhantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapergs pelo apoio financeiro, a UFRGS e OPP Petroquímica S.A. pela disponibilização do espaço físico para realização do trabalho. F.A.K. é aluno de doutorado do CPGUI-UNESP-Araraquara-SP e agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- (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. Engl.*, **1995**, *34*, 1143. (c) V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, **1994**, *34*, 439. (d) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem Rev.*, **1998**, *98*, 2587.
- (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169. (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. S. Brookhart, To Dupont de Nemours and Company and Univ. of North Carolina at Chapel Hill, PCT/US 96/01282, 1996. (c) D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2046.
- (a) K. Ziegler; E. Holzkamp, H. Briel; H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 541. (b) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 545. (c) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, *68*, 393. (d) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 553.
- (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 e referências citadas.
- F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21(6)*, 277.
- L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan., Br. 9904045-0, 1999, OPP Petrochemical.