

COPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO: INFLUÊNCIA DO TIPO DE CATALISADOR NO COPOLÍMERO FORMADO

Márcia S. Lacerda Miranda*, Jairton Dupont e Griselda B. Galland

Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Raul Quijada

Departamento de Ingeniería Química - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas - Universidad de Chile - Casilla 2777 - Santiago - Chile

Recebido em 22/2/95; aceito em 10/8/95

ETHYLENE COPOLYMERIZATION: THE INFLUENCE OF CATALYST TYPE ON THE COPOLYMER FORMATION. The behaviour of catalytic systems based on zirconium compounds as $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (1) and Cp_2ZrCl_2 (2) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$), in the copolymerization of ethylene with 1-hexene and 1-octene have been investigated. It has been observed that the presence of the bridge between the cyclopentadienyl ligands has no effect on the catalytic activity for the ethylene-1-hexene copolymerization. ^{13}C NMR analysis showed that the copolymers obtained with the bridged catalyst presented higher incorporation of comonomers. Thermal analysis data and viscosity measurements proved the effect of the comonomer concentration on the structure and molecular weight of the polymer formed. Infrared results show that a possible termination reaction is the β -elimination. Reactivity ratio values calculated by Fineman-Ross and ^{13}C NMR methods showed a close relation between them. Values of r_1 and r_2 show that the metallocene and the α -olefin have a strong effect on the structure of the polymer.

Keywords: metallocene; ethylene copolymerization; reactivity ratios.

INTRODUÇÃO

Os copolímeros de etileno com α -olefinas como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, são produtos com alto valor comercial e nesse intuito, grandes esforços têm sido feitos no desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes para a produção desses polímeros¹. Os copolímeros produzidos por metallocenos possuem propriedades únicas se comparadas àqueles obtidos por catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. Essas diferenças têm sido atribuídas a uma maior incorporação e distribuição do comonomero na cadeia polimérica.

Os catalisadores Ziegler-Natta solúveis, resultantes da combinação de um metalloceno e metilaluminoxana (MAO), têm-se mostrado eficazes na poli- e copolimerização α -olefinas, apresentando alto rendimento e produzindo polímeros de alto peso molecular^{2,3}. O polietileno de alta densidade (PEAD), o polipropileno com diferentes taticidades (atático, isotático e sindiotático), bem como copolímeros de etileno com α -olefinas ou polietileno linear de baixa densidade (PELBD) são exemplos de polímeros produzidos utilizando-se este sistema catalítico.

O presente trabalho teve como objetivos principais: 1) sintetizar e caracterizar copolímeros à base de etileno, 1-hexeno e 1-octeno, empregando-se catalisadores homogêneos tipo metallocenos que se diferenciam pelo ligante, tais como $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (1) e Cp_2ZrCl_2 (2); 2) determinar as razões de reatividade, verificando-se a influência do tipo de catalisador e de comonomero na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros formados.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de argônio, usando-se técnicas de Schlenk padrão.

Materiais: Etileno grau polímero (COPESUL); 1-hexeno e 1-octeno (Ethyl Co., grau de pureza de 97,1%) foram refluxados e destilados em presença de sódio, em atmosfera de argônio;

metilaluminoxana (MAO), 4,8% em tolueno, usado como co-catalisador, (Schering S.A.); tolueno (COPESUL), foi tratado para retirada de tiofenos e em seguida refluxado sobre sódio e destilado em atmosfera de argônio.

Catalisadores: Os catalisadores (1)⁴ e (2)⁵ foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura e são apresentados a seguir:

- I) Preparo do Cp_2ZrCl_2 : Após craqueamento e destilação do ciclopentadieno, obteve-se o ligante através da sua reação com n-butil lítio em n-hexano. Simultaneamente, preparou-se o aduto de tetracloreto de zircônio com THF à baixa temperatura (-78°C) e, sobre este, adicionou-se gota-a-gota e sob forte agitação, o ânion ligante previamente preparado. Procedeu-se a extração sólido-líquido utilizando-se clorofórmio seco como solvente e, em seguida, evaporou-se todo o solvente, obtendo-se um sólido cristalino de cor branca.
- II) Preparo do $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$: Após craqueamento e destilação do ciclopentadieno, fez-se a reação deste com hidreto de sódio em THF à baixa temperatura (-40°C). Depois de 3 horas de reação, adicionou-se gota-a-gota o dicloreto de dimetilsilano observando-se a formação de cloreto de sódio como subproduto. A reação processou-se por 16 horas; ao final desse período a mistura foi hidrolizada com água destilada para a retirada do cloreto de sódio e o composto organossilano foi extraído com éter etílico. Concentrou-se o extrato etéreo, o resíduo foi destilado à baixa pressão ($52\text{--}54^\circ\text{C}$; $0,03\text{ atm}$); obtendo-se um ligante de aspecto oleoso e de cor amarela. Preparou-se, então, o ânion ligante, Me_2SiCp_2 , pela reação do composto organossilano com n-butil lítio em éter de petróleo. Simultaneamente, sintetizou-se o aduto de tetracloreto de zircônio com THF à baixa temperatura (-78°C) e, sobre este, adicionou-se, gota-a-gota, o ânion ligante previamente preparado. Após 3 dias de reação, evaporou-se o solvente e o resíduo amarelo-alaranjado de aspecto oleoso foi colocado em um aparelho Soxhlet, sob atmosfera inerte. Procedeu-se à extração sólido-líquido

* Trabalho baseado na dissertação de mestrado da autora.

utilizando-se clorofórmio seco como solvente. Obteve-se, então, uma solução amarela, cujo solvente foi removido sob vácuo até quantidade mínima deste para solubilização do produto. Sobre este, foi adicionado pentano seco para precipitar o produto desejado. O processo de recristalização foi realizado por duas vezes utilizando-se o par de solventes tolueno/pentano. Obteve-se um sólido cristalino de cor amarelo-claro.

Polimerização: As copolimerizações foram efetuadas em reator de vidro de 1,0 litro, equipado com agitador mecânico, válvula para introdução dos gases e uma entrada para os reagentes líquidos. Durante o processo de copolimerização, a reação foi mantida a 60°C pelo uso de um banho termostático. As reações foram iniciadas a partir da adição da solução catalítica (catalisador + tolueno + MAO) ao reator e terminada pela adição de uma solução metanólica de HCl a 5%. Os copolímeros obtidos foram lavados com metanol e secos em estufa a vácuo, a 40°C, até apresentarem massa constante.

Caracterização dos copolímeros: As medidas de RMN ¹³C foram realizadas a 80°C em um espectrômetro VARIAN XL-200 ou em um VARIAN XL-300. As amostras foram dissolvidas em ortodichlorobenzene/benzene-d₆, numa concentração de 20%. Foi utilizada uma substância paramagnética, o triacetilacetato de cromo, para diminuir o tempo de relaxação e tornar possível o tratamento quantitativo dos picos de ¹³C. As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras foram realizadas em um sistema Perkin-Elmer DSC-4 para os copolímeros de etileno-1-hexeno, e em um aparelho PL DSC, da Polymer Laboratories, para os copolímeros etileno-1-octeno, sendo que, em ambos os casos, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A distribuição de massa molecular dos copolímeros foi determinada em 1,2,4-triclorobenzene, através de cromatografia de permeação em gel (GPC) em um aparelho da WATERS modelo 150C. A viscosidade intrínseca dos copolímeros foi determinada em decalina a 135°C, em um viscosímetro do tipo VISCOSIMATIC-SOFICA. As análises de infravermelho foram realizadas em espectrômetro FTIR, modelo 3020 Galaxy-Series 3000, utilizando-se amostras sob a forma de filmes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A) Influência do 1-hexeno e 1-octeno como comonômero na atividade catalítica em copolimerização com etileno

Foram realizadas várias copolimerizações para avaliar a influência da concentração do comonômero no meio reacional na atividade catalítica dos metalocenos (1) e (2). As reações de copolimerização foram normatizadas obedecendo-se às seguintes

condições reacionais: número de moles de Zircônio (nZr) = 1,91 x 10⁻⁶ mol; razão número de moles de Alumínio/ número de moles de Zircônio (nAl/nZr) = 1750; temperatura = 60°C; tempo de reação = 30 min; pressão de eteno = 1,6 atm (absoluta).

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos de atividade catalítica em função da concentração de 1-hexeno e de 1-octeno, no meio reacional, para os catalisadores homogêneos citados acima. Esses indicam que existe uma dependência da atividade catalítica, em função da concentração de comonômero para ambos os sistemas.

O aumento da atividade catalítica, à medida que a concentração de 1-hexeno aumenta no meio reacional, tem sido visto para outros sistemas, tanto homogêneos como heterogêneos, não sendo possível ainda obter-se uma conclusão definitiva para o problema. Fink propõe que esse aumento pode ter duas causas possíveis⁶. A primeira pode estar relacionada com o aumento do número de centros ativos, devido à adição ou à presença da α-olefina, considerando-se que nem todos os sítios estariam ativos durante a homopolimerização do etileno. A segunda causa deve-se, possivelmente, a um aumento da constante de velocidade de inserção do etileno pela presença do comonômero, seja incorporando-se ou ficando nas proximidades do centro ativo⁶.

A tabela 1 mostra também os resultados comparativos para os dois sistemas catalíticos na copolimerização de etileno com 1-hexeno e com 1-octeno. Para o catalisador (1), os resultados mostraram que não existe diferença entre as atividades catalíticas. Isso indica que não existe influência do tipo de comonômero sobre a atividade. Já para o catalisador (2), existe uma diferença encontrada para o 1-octeno. A atividade catalítica superior verificada para essa copolimerização mostra que esse comonômero tende a acelerar a velocidade de homopolimerização de etileno mais do que o 1-hexeno. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de o 1-octeno ser, provavelmente, deslocado com maior facilidade pelo eteno. Isso pode ocorrer dada a maior liberdade de movimento dos anéis ciclopentadiênicos; tendo o 1-octeno uma cadeia maior, a possibilidade de ele se coordenar ao centro metálico se torna menor, frente a presença do etileno.

B) Incorporação do 1-hexeno ou 1-octeno no copolímero formado

A incorporação de comonômero na cadeia polimérica dos copolímeros foi determinada através de espectroscopia de RMN ¹³C. A figura 1 mostra um espectro típico de copolímero etileno-1-hexeno obtido com catalisador (1), a uma concentração de comonômero de 0,267M.

A tabela 2 mostra os resultados, em percentuais, de incorporação de 1-hexeno na macromolécula, para os catalisadores

Tabela 1. Efeito da adição de comonômero na atividade catalítica dos complexos metalocênicos na polimerização de etileno^a.

Metaloceno	[1-Hexeno](mol/l)	Rendimento(g)	Atividade x 10 ⁻⁶ b	[1-Octeno](mol/l)	Rendimento(g)	Atividade x 10 ⁻⁶ b
(1)	0	18,4	11,5	0	18,4	11,5
	0,080	22,4	14,0	0,064	25,9	16,2
	0,187	24,3	15,2	0,149	25,9	16,2
	0,267	27,0	16,9	0,213	25,1	15,7
	0,380	26,9	16,8	0,303	26,9	16,8
	0,500	21,5	17,2	0,400	21,5	17,2
(2)	0	16,6	10,4	0	16,6	10,4
	0,080	21,3	13,3	0,064	31,0	19,4
	0,187	24,6	15,4	0,149	31,4	19,6
	0,267	26,4	16,5	0,213	33,6	21,0
	0,380	28,2	17,6	0,303	33,3	20,8
	0,500	29,1	18,2	0,400	35,0	21,9

a) Condições reacionais: nZr = 2,0 x 10⁻⁶ mol; nAl/nZr = 1750; T = 60±2°C; t = 30 min; P_{eteno} = 1,6 atm (absoluta); b) Atividade = g Pol/mol Zr.h.atm;

Tabela 2. Percentual de incorporação de 1-hexeno e 1-octeno nos copolímeros para várias concentrações de comonômero no meio reacional, usando-se catalisadores homogêneos^a.

Metaloceno	[1-Hexeno] no meio reacional(mol/l)	1-Hexeno no copolímero(mol%)	[1-Octeno] no meio reacional(mol/l)	1-Octeno no copolímero(mol%)
(1)	0,080	2,6	0,064	-
	0,187	5,7	0,149	4,5
	0,267	6,5	0,213	-
	0,380	10,8	0,303	9,3
	0,500	13,4	0,400	-
			0,580	14,8
(2)	0,080	<1	0,064	-
	0,187	-	0,149	-
	0,267	4,4	0,213	3,3
	0,380	-	0,303	4,4
	0,500	7,9	0,400	-
	0,727	-	0,580	7,3
			0,912	11,2

a) Condições reacionais: $nZr = 1,91 \times 10^{-6}$ mol; $nAl/nZr = 1750$; $T = 60 \pm 2^\circ C$; $t = 30$ min; $P_{eteno} = 1,6$ atm (absoluta).

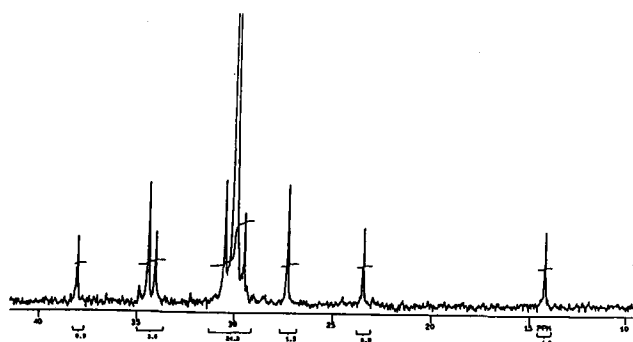


Figura 1. Espectro de RMN ^{13}C do copolímero de etileno-1-hexeno obtido com o catalisador (1) a uma concentração de comonômero de 0,267M.

com ponte, (1), e sem ponte (2). Observa-se que os copolímeros obtidos com o metalloceno com ponte entre os anéis ciclo-pentadiênicos (1) possuem maior teor de 1-hexeno incorporado, mostrando que a incorporação da α -olefina é controlada pelo acesso desta ao centro ativo, quando o mesmo é estereor-rígido⁷. O mesmo efeito foi observado na copolimerização de etileno-1-octeno, usando-se os metallocenos (1) e (2).

C) Determinação das razões de reatividade

Existem diferentes formas de se determinar as razões de reatividade, r_1 e r_2 em copolimerizações. Neste trabalho, foram utilizados os métodos de Fineman-Ross⁸ e de RMN ^{13}C ⁹. O método de Fineman-Ross utiliza a equação: $a - (a/b) = r_1(a^2/b) - r_2$, onde a é a razão molar de monômero (M)/comonômero (C) no meio reacional e b é a razão molar de monômero (M)/comonômero (C) no copolímero formado. O método de

RMN ^{13}C utiliza a equação: $r_1 = [MM].2/[MC].X$, onde [MM] e [MC] são as concentrações de díades nos copolímeros, obtidas pela medida da área dos picos de ressonância de cada região do espectro de RMN ^{13}C .

A tabela 3 mostra os resultados obtidos de razões de reatividade determinados por ambos os métodos, para os copolímeros de etileno-1-hexeno e etileno-1-octeno. A incorporação de 1-hexeno e 1-octeno é maior para o metalloceno (1).

Quanto ao produto de $r_1.r_2$, verificou-se que para todos os sistemas catalíticos esse valor foi menor do que 1,0 ($r_E r_H < 1$), mostrando a tendência à incorporação aleatória do 1-hexeno na cadeia polimérica, enquanto para o 1-octeno a tendência foi de formação de longas seqüências de etileno ao longo da cadeia ($r_E r_O > 1$).

D) Propriedades Térmicas

A figura 2 mostra os resultados obtidos para o ponto de fusão (P. F.) em função da concentração de comonômero no meio reacional para os copolímeros preparados com o catalisador (1). À medida que a concentração de comonômero no meio reacional aumentou, o P.F. do copolímero diminuiu, mostrando uma tendência ao aumento da incorporação de α -olefinas na macromolécula. Foram obtidos resultados semelhantes para os copolímeros de etileno-1-hexeno e etileno-1-octeno utilizando-se o catalisador análogo sem ponte (2).

E) Peso Molecular (PM) e Distribuição de Peso Molecular nos polímeros formados:

O PM e a distribuição de PM dos copolímeros obtidos foram determinados através de medidas de viscosidade e de análise de GPC.

A figura 3 apresenta os resultados obtidos da viscosidade intrínseca dos copolímeros etileno-1-octeno, em função da concentração de comonômero no meio reacional. Pode-se

Tabela 3. Valores de razões de reatividade para copolímeros etileno-1-hexeno e etileno-1-octeno utilizando-se diferentes catalisadores calculados pelos métodos de Fineman-Ross e de RMN ^{13}C ^a.

Metaloceno	Método de Fineman-Ross			Método RMN ^{13}C		Método de Fineman-Ross			Método RMN ^{13}C	
	r_E	r_H	$r_E r_H$	r_E	r_H	r_E	r_O	$r_E r_O$	r_E	r_O
(1)	32,67	0,027	0,88	44,75	0	42,28	0,035	1,27	43,35	0
(2)	62,31	0,003	0,19	74,60	0	61,56	0,030	1,85	99,43	0

a) Condições reacionais: $nZr = 1,91 \times 10^{-6}$ mol; $nAl/nZr = 1750$; $T = 60 \pm 2^\circ C$; $t = 30$ min; $P_{eteno} = 1,6$ atm (absoluta).

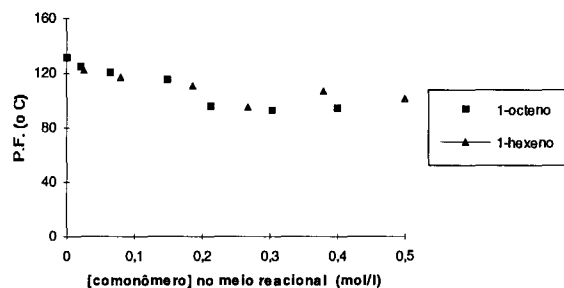


Figura 2. Comparação entre os pontos de fusão dos copolímeros etileno-1-hexeno e etileno-1-octeno para o catalisador (1).

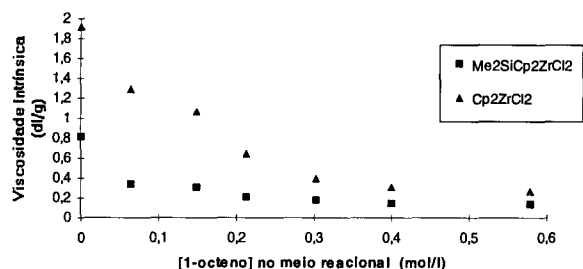


Figura 3. Comparação entre as viscosidades obtidas para o copolímero etileno-1-octeno utilizando-se os catalisadores (1) e (2).

verificar que ocorreu uma redução da viscosidade intrínseca à medida que a concentração de comonômero aumentou. Este resultado indica uma maior extensão de transferência de cadeia para o comonômero.

A presença de ponte entre os anéis ciclopentadiênicos no catalisador (1) favorece uma maior incorporação da α -olefina, aumentando, conseqüentemente, o número de ramificações ao longo da cadeia. Assim, fica facilitada a transferência via eliminação β de hidreto, que leva à redução do peso molecular dos copolímeros.

A tabela 4 mostra os resultados obtidos de viscosidades intrínsecas e pesos moleculares (PM) dos copolímeros etileno-1-hexeno obtidos com os dois metalocenos. Observa-se que os valores de distribuição de pesos moleculares (M_w/M_n) dos polímeros produzidos com os catalisadores sem ponte são mais altos, se comparados com aqueles obtidos com seus análogos com ponte. Esse fato é justificado pela possibilidade da existência de mais de um tipo de espécie ativa no catalisador sem ponte.

F) Determinação da dupla ligação terminal por Infravermelho (IV):

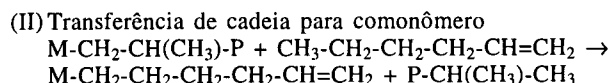
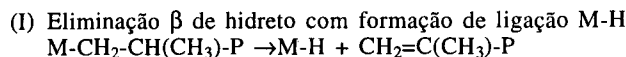
A presença de uma banda a 1640 cm^{-1} no espectro de infravermelho, característico de duplas ligações terminais,

Tabela 4. Comparação entre as viscosidades e pesos moleculares dos copolímeros de etileno-1-hexeno obtidos com os metalocenos (1) e (2)^a.

Metaloceno	[1-hexeno] (mol/l)	Viscosidade (dl/g)	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
(1)	0	0,81	3,01	1,30	2,34
(2)	0	1,91	-	-	-
(1)	0,080	0,37	1,32	0,61	2,17
(2)	0,080	1,08	-	-	-
(1)	0,187	0,28	0,97	0,50	1,96
(2)	0,187	0,44	-	-	-
(1)	0,267	0,25	0,69	0,37	1,89
(2)	0,267	0,41	-	-	-

a) Condições reacionais: $nZr = 1,91 \times 10^{-6}$ mol; $nAl/nZr = 1750$; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $t = 30$ min; $P_{\text{eteno}} = 1,6$ atm (absoluta).

sugere reações de eliminação β de hidreto (reação I) e/ou transferência de cadeia para comonômero (reação II) como processos predominantes na terminação do crescimento de cadeia.



A figura 4 representa um espectro de infravermelho obtido para uma amostra de copolímero de etileno-1-hexeno sintetizado pelo catalisador (2) a uma concentração de comonômero de 0,267M.

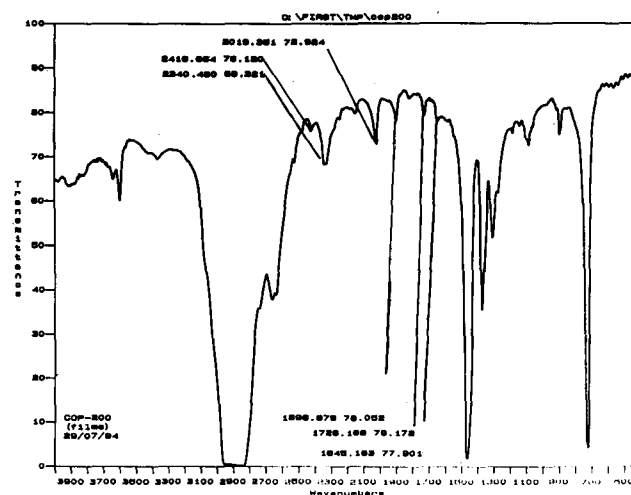


Figura 4. Espectro de infravermelho do copolímero de etileno-1-hexeno (filme) produzido com o catalisador (2) a uma concentração de comonômero de 0,267M.

CONCLUSÕES

1 - Observou-se que não houve influência da ponte entre os anéis do metaloceno sobre a atividade catalítica da copolimerização de etileno-1-hexeno quando foram empregados os catalisadores (1) e (2).

2 - As atividades catalíticas obtidas pelo metaloceno (2) para a copolimerização de etileno com 1-octeno foram superiores às obtidas com 1-hexeno.

3 - Quando se utilizou catalisador com ponte entre os anéis ciclopentadiênicos, (1), este mostrou que os copolímeros obtidos apresentavam incorporação do comonômero maior do que o análogo sem ponte. Esse fato deve-se, provavelmente, ao aumento do ângulo de coordenação com as olefinas.

4 - A forma de terminação de cadeia foi constatada ser

via eliminação β de hidreto ou transferência de cadeia para o comonômero.

5 - Verificou-se que a viscosidade dos copolímeros de etileno-1-hexeno e de etileno-1-octeno, para os dois sistemas catalíticos, (1) e (2) diminuiu, à medida que a concentração de comonômero no meio reacional aumentou.

6- Os copolímeros de etileno-1-hexeno obtidos com o catalisador (1) apresentaram distribuição de peso molecular estreita, $M_w/M_n \sim 2$, mostrando que provavelmente há apenas um único tipo de espécie ativa durante a polimerização.

7 - As razões de reatividade para a copolimerização de etileno com 1-hexeno com os metalocenos (1) e (2), foram menores do que 1,0, indicando a tendência à incorporação aleatória do 1-hexeno na cadeia polimérica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a COPESUL, WITCO e ETHYL, pelos reagentes, a POLISUL, pelas análises de GPC, a PPH, pelas medidas de viscosidade; a Sônia C. de Menezes da PETROBRÁS S.A., pelas análises de RMN ^{13}C , e a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Chowdhury, J., Moore, S., *Chemical Engineering*, **1993**, Abril.
2. Wanderley, A.M.R.F., M. Sc. Tese de Mestrado-IMA-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1985; Möhning, P.C., Coville, N.J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *1*, 479.
3. Quijada, R.; Dupont, J.; Miranda, M.; Scipioni, R.; Galland, G.; aceito para publicação no *Macromol. Chem. and Phys.*, **1995**.
4. Köpf, H., Klouras, N., *Zeitschrift für Naturforschung*, **1983**, *38b*, 321.
5. Piccolrovazzi, N.; Pino, P., Cosiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M., *Organometallics*, **1990**, *9*, 3098.
6. Herfert, N.; Montag, P.; Fink, G., *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, 3167.
7. Ewen, J.A., in: Keii, T., and Soga, K. (Eds.), "*Catalytic Polymerization of Olefins*", Kodansha, Tokyo, 1986, 271.
8. Odian, G., "*Principles of Polymerization*", 2nd Ed., New York, John Wiley & Sons, 1981, 731p.
9. Soga, K., Uozumi, T., *Makromol. Chem.*, **1992**, *193*, 823.