



CATALISADORES BINÁRIOS PARA A SÍNTESE DE COPOLÍMERO DE ETILENO-HEXENO COM A UTILIZAÇÃO DE AGENTE DE TRANSFERÊNCIA ALQUÍDICA¹

Letícia Quinello Pereira²

Renata dos Santos Pereira³

Maria de Fátima Vieira Marques⁴

Resumo

Os sistemas de catalisadores binários consistem da combinação de dois tipos de catalisadores de sítio único no mesmo reator, produzindo materiais poliméricos diferenciados. Além disso, a utilização de diferentes tipos de catalisadores em um mesmo processo permite a combinação de propriedades específicas vantajosas que os catalisadores atuando de forma isolada não conferem ao polímero. A adição de um agente de transferência alquídica a esse sistema possibilita a produção de novos copolímeros em multiblocos, com propriedades superiores as dos copolímeros aleatórios. O objetivo do presente trabalho foi sintetizar copolímeros de etileno-hexeno do tipo LLDPE utilizando dois catalisadores metalocênicos com diferentes capacidades de controle microestrutural, a fim de se avaliar o efeito da variação da concentração do agente de transferência alquídica dietil zinco (DEZ) em parâmetros como: atividade catalítica, propriedades térmicas e o teor de comonômero incorporado na cadeia polimérica. Os resultados mostraram que o catalisador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ obteve uma resposta melhor ao DEZ, influenciando na atividade e na temperatura de fusão cristalina dos copolímeros. Os dois catalisadores utilizados nas copolimerizações possuem alta incorporação de comonômero, afetando a densidade e a cristalinidade do material. Os perfis de DSC mostraram a presença de segmentos rígidos de blocos de etileno e segmentos amorfos de etileno-hexeno.

Palavras-chave: Mistura binária; Agente de transferência; Catalisadores metalocênicos.

BINARY CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF ETHYLENE-HEXENE WITH THE USE OF SHUTTLING AGENT

Abstract

Binary catalyst systems consist of a combination of two types of single-site catalysts in one polymerization reactor, producing novel linear polyolefin materials. In addition, the use of different types of catalysts in the reaction process allows the combination of advantageous specific properties that the catalysts acting isolated do not achieve. By adding a chain shuttling agent to a binary system, the synthesis of new multiblock copolymers can be performed, with characteristics that are superior from those of the typical LLDPE random olefin copolymer. The aim of this study was to synthesize ethylene-hexene copolymers using two metallocene catalysts with ability to incorporate comonomer differently in order to evaluate the effect of varying the concentration of the shuttling agent zinc diethyl (DEZ) on parameters such as catalytic activity, polymer thermal properties and content of comonomer in the polymer chain. The results showed that the catalyst $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ has a better response to DEZ, influencing the activity and the melting temperature of the copolymers. Both catalysts used in copolymerization have high comonomer incorporation, affecting the density and crystallinity of the material. The DSC profiles demonstrated the presence of blocky segments of hard ethylene sequences and amorphous ethylene-hexene.

Key words: Binary catalysts, Chain shuttling, Metallocene catalysts.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluna de Mestrado

³ Aluna de Iniciação Científica

⁴ Professor Associado (IMA-UFRJ)



1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novas técnicas de polimerização de olefinas e de sistemas catalíticos, os catalisadores binários (que consistem da combinação de dois tipos de catalisadores de sítio único em um reator) produzem materiais poliméricos diferenciados, uma vez que permitem um maior controle da massa molar (M_w) e da distribuição de massa molar (MWD) do polímero. Estudos revelaram que as produtividades, assim como as propriedades desses polímeros, são fortemente influenciadas pelos parâmetros de polimerização, pois polímeros que foram sintetizados por mistura de catalisadores em um único reator apresentaram efeito de sinergia quanto as suas propriedades.⁽¹⁾

A combinação de catalisadores favorece a obtenção de uma mistura polimérica íntima, formando uma blenda mais homogênea. Outra vantagem é que a utilização de diferentes tipos de catalisadores em um mesmo processo permite a combinação de propriedades específicas que o catalisador atuando de forma isolada não confere ao polímero.⁽²⁾

Recentemente, tem sido investigada a polimerização viva com catalisadores de sítio único para se obter copolímeros em bloco, uma vez que esta técnica permite um controle preciso da microestrutura do polímero através da adição sequencial de monômeros.⁽³⁾

Gibson⁽⁴⁾ relatou que no sistema de polimerização viva pode ocorrer à transferência alquídica, que é a realizada pelo metal empregado na polimerização. Com isso, a cadeia em crescimento é transferida para outro centro metálico (normalmente presente como um aditivo, chamado de agente de transferência alquídica ou grupo alquil-metálico, CSA) através de uma reação reversível. Os alquil-metálicos são estáveis à decomposição nas condições de polimerização, a cadeia polimérica é eventualmente transferida de volta para um centro propagante de metal de transição. Dessa forma, a polimerização se torna semelhante às polimerizações vivas, com algumas de suas vantagens.^(4,5) Aproveitando o processo de transferência da cadeia polimérica do centro metálico propagante para outra espécie metálica presente no meio, ao se adicionar um segundo catalisador a este sistema, forma-se um catalisador binário que transfere a cadeia em crescimento entre si através do aditivo alquil-metálico.⁽⁴⁾ Essa recente tecnologia dos catalisadores de troca alquídica, possibilita a produção de novos copolímeros em multiblocos, empregando dois catalisadores com diferentes capacidades de incorporação de comonômeros, ou com diferentes estereosseletividades, adicionando-se a esse sistema um agente de transferência que tem a função de promover a troca alquídica entre os catalisadores, em um reator contínuo.^(3,5,6) Com isso, o intermediário formado entre o CSA e a cadeia do polímero é relativamente estável, o que torna menos freqüente a terminação da cadeia. Um exemplo de agente CSA é o dietil zinco (DEZ).⁽⁷⁾ O copolímero em multibloco sintetizado pela tecnologia de transferência alquídica consiste em blocos cristalinos de etileno- α -olefina (com baixa quantidade de comonômero e alta temperatura de fusão), alternando com blocos amorfos (com alta quantidade de comonômero e baixa temperatura de fusão).^(8,9) Arriola e colaboradores⁽³⁾ explicaram o mecanismo de troca alquídica (*chain shuttling*) em reator único. O processo requer um catalisador, com alta seletividade para etileno, que forma um segmento rígido, e um segundo catalisador, com alta incorporação de comonômero, responsável pelas cadeias amorfas, formando um polímero com um bom balanço entre rigidez e tenacidade. As espécies metálicas que foram adicionadas à polimerização nesses sistemas binários são usadas para



transferir uma cadeia em crescimento de um sítio ativo para outro, dos dois catalisadores. Esse processo resulta em polímeros que contém segmentos (blocos) com o caráter da microestrutura de cada catalisador e permite sintetizar materiais poliolefínicos com multiblocos, que podem ser produzidos em larga escala pela primeira vez.⁽⁴⁾ Shan e Hazlitt⁽¹⁰⁾ relataram que este copolímero em multibloco apresenta polidispersão relativamente estreita ($M_w/M_n \sim 2$), e que o comprimento dos blocos pode ser controlado pela concentração do agente de transferência alquílica durante a polimerização, assim como a densidade, o índice de fluidez, a quantidade e a composição dos segmentos podem ser controlados a fim de se obter materiais sob medida para uma aplicação específica.

Este trabalho tem como objetivo sintetizar copolímeros de etileno-hexeno utilizando os catalisadores Cp_2ZrCl_2 (dicloreto de bis-ciclopentadienila zircônio) e $Et(Ind)_2HfCl_2$ (dicloreto de etilideno bis-indenila háfnio), a fim de se avaliar o efeito da variação da concentração do agente de transferência alquílica (DEZ) no sistema binário de catalisadores metalocênicos em parâmetros como: atividade catalítica, propriedades físicas e o teor de comonômero incorporado na cadeia dos polímeros.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta sessão são apresentados os materiais e métodos experimentais empregados na realização das copolimerizações.

2.1 Material

Etileno e nitrogênio: origem White Martins Gases Industriais S.A., grau petroquímico, purificados por passagem através de colunas de peneira molecular ativada (4Å) e catalisador de cobre; metilaluminoxano (MAO), fornecido pela Crompton GmbH Alemanha, solução a 10% p/p em tolueno, usado como recebido; sódio metálico, procedência: Riedel-de-Haën, grau de pureza: PA, usado como recebido; tolueno, origem: Ipiranga Petroquímica, usado após tratamento em peneira molecular de 3 Å, seguido de purificação por refluxo e destilado sob nitrogênio com o sistema Na^0 /benzofenona a 110°C; 1-hexeno, procedência: RioPol, grau de polimerização, seco em peneira molecular (4Å).

2.2 Métodos

2.2.1 Copolimerizações

As copolimerizações de etileno/hexeno foram realizadas no reator vidro Büchi encamisado com 500 mL de capacidade, equipado com agitação mecânica e controle da temperatura. As reações foram realizadas em tolueno usado após tratamento em peneira molecular de 3 Å, seguido de purificação por refluxo e destilado sob nitrogênio com o sistema Na^0 /benzofenona a 110°C; a pressão total de etileno foi de 2,6 bar e temperatura reacional de 80°C. A ordem de adição dos componentes no reator, sob nitrogênio, foi à seguinte: 100 mL de tolueno; 0,75 mL de cocatalisador (MAO) (razão molar Al/Zr = 1032), e 7,5 mL MAO (razão molar Al/Hf = 25,8) pré-contato de 15 minutos. Logo após, adicionou-se 1-hexeno seco; adição do agente de transferência (DEZ); solução dos catalisadores em tolueno e saturação com o etileno. Diferentes concentrações de DEZ foram usadas nas polimerizações com os sistemas catalíticos escolhidos.



O início da reação foi considerado ao término de injeção da solução do catalisador no sistema e o tempo reacional foi de 30 minutos. Etileno foi alimentado continuamente durante a polimerização de forma a manter constante a pressão no reator.

Os copolímeros de etileno-hexeno recém sintetizados foram precipitados em metanol. Passadas 24 horas sob agitação magnética, o copolímero foi recuperado após filtração. O material foi lavado com solução de bicarbonato de sódio 5%, etanol, acetona, e em seguida filtrado e seco em estufa à vácuo a 60°C até massa constante.

2.2.2 Cálculo da atividade catalítica

A atividade catalítica é uma medida da eficiência do catalisador empregado e é determinada com a obtenção da produtividade da reação, ou seja, de acordo com o rendimento de polímero sintetizado. Foi calculada na unidade Kg/molMe.molE.h; onde: molMe= concentração molar de catalisador (Me=metal Zr ou Hf) no meio reacional; molE = concentração molar de etileno no meio reacional; h = tempo reacional de 1 h. A concentração de etileno dissolvido no meio reacional foi calculada utilizando a equação de estado, considerando os valores de temperatura crítica, pressão crítica e fator de compressibilidade (w).

2.2.3 Cálculo de densidade

As densidades dos copolímeros foram determinadas segundo o método ASTM D 792-91, que corresponde ao método do picnômetro, empregando como solvente o etanol absoluto.

2.3 Caracterização dos copolímeros

2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e infravermelho próximo com transformada de Fourier (FTIR)

A determinação da incorporação de comonômero no copolímero etileno-hexeno foi realizada por meio de análise de FTIR, empregando-se uma curva de calibração apresentada na Figura 1.⁽¹¹⁾ Os espectros das amostras foram obtidos e foi calculada a razão entre as absorbâncias em 1.377 cm⁻¹ e 4.323 cm⁻¹.

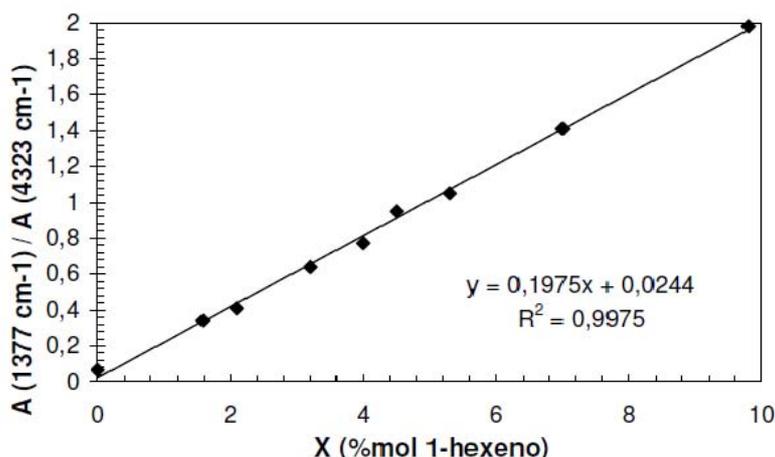


Figura 1. Curva de calibração para copolímeros de etileno-hexeno empregando a técnica de FTIR, onde $y = A_{1377}/A_{4323}$.⁽¹¹⁾

Amostras dos copolímeros de etileno-1-hexeno foram depositados sobre janela de KBr. As análises procederam nas seguintes condições: 50 scans, resolução de 4 cm^{-1} e faixa de 5.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

2.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises foram realizadas em equipamento TA Instruments Q-1000. A massa da amostra analisada variou de 4,0 mg a 5,0 mg, e foi aquecida de 25°C a 170°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O material passou por dois aquecimentos, o primeiro para apagar a história térmica do polímero sintetizado. Em seguida, a amostra foi resfriada a 25°C em taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob fluxo de nitrogênio. A substância de referência para calibração do DSC foi o Índio.

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas a partir da segunda curva de aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) do polímero está relacionado à entalpia de fusão da amostra. A partir do valor de entalpia de fusão (ΔH_f) determinado por DSC, a cristalinidade da amostra foi obtida de acordo empregando a equação 1.

Foi utilizado o valor de 293 J/g como a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino.⁽¹³⁾

$$X_c = (\Delta H_f^a / \Delta H_f^{100}) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade (%);

ΔH_f^a : calor de fusão da amostra (J/g);

ΔH_f^{100} : calor de fusão do polietileno 100% cristalino.

3 RESULTADOS

Inicialmente foram realizadas copolimerizações de etileno-1-hexeno, empregando isoladamente os dois catalisadores metallocênicos estudados neste Trabalho, com e sem agente de transferência alquídica DEZ. A mistura dos dois catalisadores metallocênicos foi avaliada, mantendo-se as condições das reações com os sistemas isolados constantes. A concentração de DEZ foi variada.

Os resultados obtidos nas sínteses dos copolímeros de etileno-1-hexeno são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que a atividade para o catalisador zirconoceno é mais elevada que para o hafnoceno na ausência de agente de transferência alquídica (DEZ) na polimerização, como esperado.

O catalisador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ respondeu melhor à presença do agente de transferência alquídica (DEZ), provocando o aumento da atividade em cerca de 3 vezes, enquanto a do catalisador Cp_2ZrCl_2 praticamente não se alterou com a adição do composto alquil-metálico. Por outro lado, nas misturas dos catalisadores observou-se que houve um discreto decréscimo do rendimento com o aumento da concentração de DEZ no meio reacional.

Tabela 1. Caracterização dos copolímeros de etileno-hexeno

Catalisador	[Zn]/[C ₂ H ₄] 10 ³ M	Rend (g)	a*	d	H (%mol)	T _m (°C)	X _c (%)	T _c (°C)
Cp ₂ ZrCl ₂	-	1,4	20740	1,06	13	103	5	90
	0,5	1,2	17777	0,93	5	105	33	94
Et(Ind) ₂ HfCl ₂	-	18,8	464	0,84	25	105	1	74
	0,5	53,0	1308	0,93	7	120	50	110
Cp ₂ ZrCl ₂ + Et(Ind) ₂ HfCl ₂	-	54,0	1331	0,93	14	123	27	113
	0,5	49,7	1225	0,91	18	122	27	111
	2,5	42,5	1047	0,93	20	124	30	113

Condições de polimerização: Temperatura = 80 °C; P etileno = 2,6 bar; Solvente: 100 mL tolueno; Zr = 1.10⁻⁶ mol; Hf = 6.10⁻⁴ mol; cocatalisador MAO: Al/Zr = 1130; Al/Hf = 2,1; t = 30 min; *[H] = [1-hexeno] = 0,38 M; T_m - temperatura de fusão; X_c - cristalinidade; T_c - temperatura de cristalização; a* Atividade: Kg/molM.molE.h; d- densidade; Rend- rendimento.

Em relação à incorporação de comonômero, nota-se que para ambos os catalisadores isolados o teor de hexeno incorporado à cadeia polimérica foi muito elevado e a adição de DEZ provocou a redução do teor de comonômero. Dessa forma, observa-se a tendência de aumento da temperatura de fusão, de cristalização e do teor de cristalinidade com o aumento da concentração do alquil-metal. Contudo, para o caso das reações com o sistema catalítico binário, o teor de hexeno no polímero produzido não variou acentuadamente com o aumento da concentração de DEZ, assim como as propriedades térmicas e o grau de cristalinidade dos materiais.

A análise de DSC (Figura 2) mostrou perfis de curvas semelhantes dos copolímeros sintetizados por mistura de catalisadores, observando-se também um discreto alargamento das endotermas na presença de DEZ. Isto indica a formação de cristais com diferentes tamanhos e perfeição, possivelmente devido às reações de transferência alquílica.

Nos copolímeros sintetizados com os catalisadores isolados na presença de DEZ, observou-se que as endotermas de fusão apresentaram ombro, caracterizando a formação de blocos de etileno com diferentes teores de 1-hexeno. Isto mostra que nos catalisadores isolados, o composto DEZ influenciou a microestrutura do copolímero produzido, isto é, a distribuição dos tamanhos de seqüências de etileno nas cadeias dos copolímeros, como mostra a Figura 3.

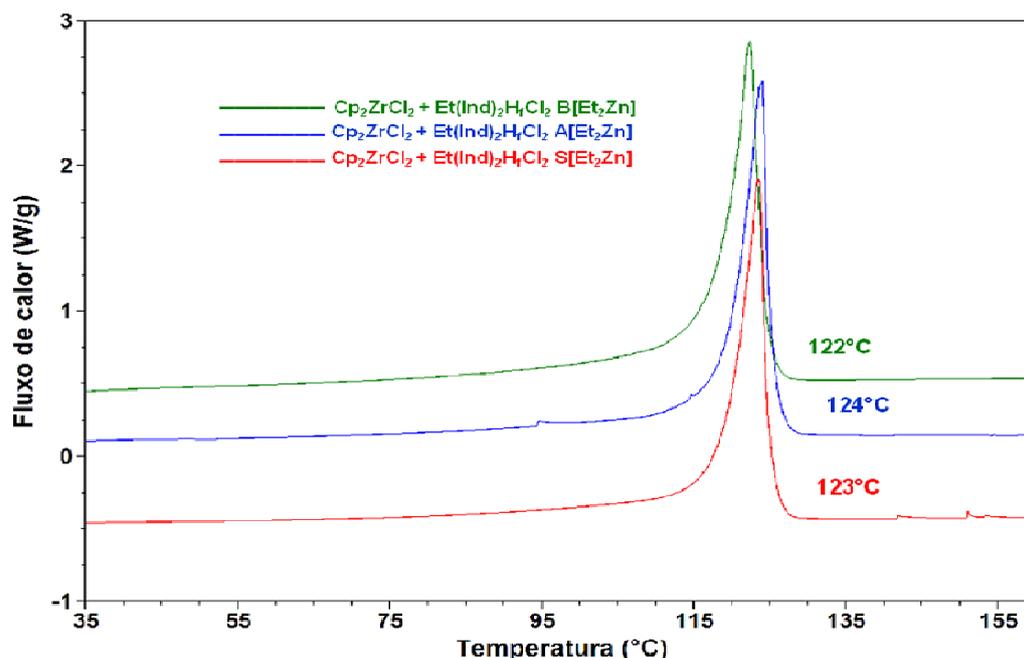


Figura 2. Endotermas de DSC dos copolímeros de etileno-hexeno sintetizados por mistura de catalisadores com diferentes concentrações de DEZ (S= zero; B=baixa; A=alta concentração).

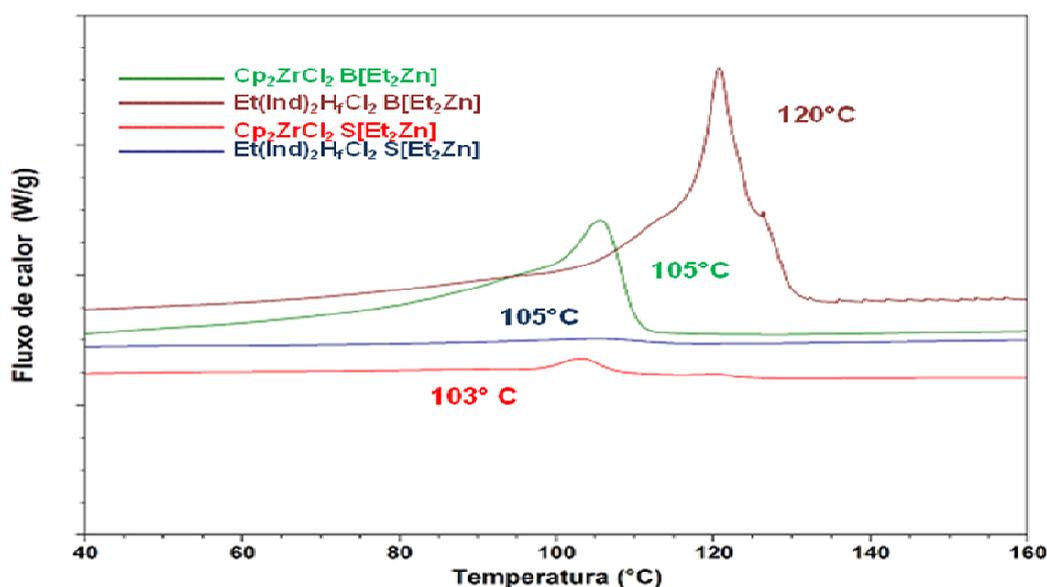
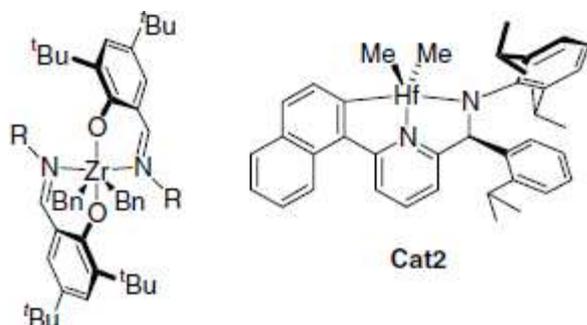


Figura 3. Endotermas de DSC dos copolímeros etileno-hexeno sintetizados com os catalisadores isolados com diferentes concentrações de DEZ (S= zero; B=baixa).

4 DISCUSSÃO

Arriola et al.⁽¹²⁾ sintetizaram copolímeros de etileno-octeno utilizando mistura de catalisadores de sítio único (Figura 4) e dietil zinco (DEZ). A Tabela 2 mostra que as temperaturas de fusão foram próximas as obtidas nos copolímeros sintetizados neste trabalho (Tabela 1). Porém, as densidades dos copolímeros de etileno-hexeno foram bem menores que a dos copolímeros da literatura, devido à baixa massa molar alcançada nas condições de polimerização empregadas. Ainda assim, é possível verificar que o catalisador zirconoceno incorpora mais hexeno que o hafnoceno, e a densidade do polímero produzido pelo primeiro é menor que no segundo sem DEZ. Com a introdução de agente de transferência no meio reacional,

o teor de hexeno nos dois copolímeros resultou o mesmo, apesar da temperatura de fusão do polímero produzido com o catalisador hafnoceno ser bem superior. Isto indica que este catalisador tende a formar maiores seqüências de etileno na cadeia do copolímero. Assim, os segmentos rígidos possivelmente advêm da microestrutura do catalisador de háfnio.



Cat 1a R = Isobutil
Cat 1b R= 2-metil-cicloexil
Bn= benzil

Figura 4. Catalisadores utilizados nas copolimerizações de etileno-octeno.⁽¹²⁾

Tabela 2. Propriedades dos copolímeros de etileno-octeno utilizando agente de transferência alquídicica em processo contínuo⁽¹²⁾

Amostra	Descrição	Catalisador	$[Zn]/[C_2H_4]$ ($\times 10^3$)	Densidade	Tm§ (°C)	ΔH_f § (J/g)
1	PE macio	Cat2+Et ₂ Zn	1,87	0,862	37	32
2	PE rígido	Cat1b+ Et ₂ Zn	2,07	0,938	124	184
3	Mistura	Cat1b+Cat2	-	0,890	125	90
4	Baixo CSA	Cat1b+Cat2+ Et ₂ Zn	0,56	0,883	124	68
5	Médio CSA	Cat1b+Cat2+ Et ₂ Zn	1,40	0,883	121	69
6	Alta CSA	Cat1b+Cat2+ Et ₂ Zn	2,39	0,879	120	60

* A concentração $[Zn]/[C_2H_4]$ é definida como a concentração molar de CSA por mol de etileno no reator. § Temperatura de fusão (T_m) e Entalpia de fusão (ΔH_f) determinados por DSC.

5 CONCLUSÃO

A combinação dos dois catalisadores metalocênicos empregados neste Trabalho resultou em elevadas atividades nas copolimerizações com etileno-hexeno e altas concentrações de comonômero incorporado. As endotermas de fusão dos materiais sintetizados sofreram um alargamento com a adição de agente de transferência alquídicica no meio reacional. Acredita-se que os segmentos rígidos na cadeia do copolímero sintetizado com o sistema binário empregado tenham a microestrutura do catalisador hafnoceno.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio à realização deste Trabalho.



REFERÊNCIAS

- 1 KUNRATH, F. A.; MAULER, R.S.; SOUZA, R.F.; CASAGRANDE, O.L. Synthesis and properties of branched polyethylene/high-density polyethylene blends using a homogeneous binary catalyst system composed of early and late transition metal complexes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, n. 14, p. 2058-2068, out. 2002.
- 2 CONTE, A. Avaliação de misturas de reator na síntese de polipropileno sindiotático e isotático a partir de catalisadores metalocênicos suportados em sílica/MAO. 2006. 252 p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.
- 3 ARRIOLA, D.J.; CARNAHAN, E.M.; HUSTAD, P.D.; KUHLMAN, R.L., WENZEL, T.T. Catalytic production of olefin block copolymers *via* chain shuttling polymerization. *Science*, v. 312, n. 5774, p. 714-719, mai. 2009.
- 4 GIBSON, C.V. Shuttling polyolefins to a new materials dimension. *Science*, v.312, n. 5774, p. 703-704, mai. 2009.
- 5 TYNYS, E.; EILERTSEN, J.L.; SEPPÄLLÄ, J.V.; RYTTER, E. Propylene polymerizations with a binary metallocene system-chain shuttling by trimethylaluminium between active catalyst centers. *Journal of Polymer Science: Part A*: v. 45, n. 7, p. 1364-1376, abr. 2007.
- 6 KUHLMAN, R.L.; WENZEL, T.T. Investigations of chain shuttling polymerization using deuterium labeling. *Macromolecules*, v. 41, n.12, p. 4090-4094, mai. 2008.
- 7 ARRIOLA, D.J.; BOKOTA, M.; CARNAHAN, E.M.; HUSTAD, P.D.; KUHLMAN, R.L.; STIRN, P.J.; WENZEL, T.T. Pseudo block copolymers and process employing chain shuttling agent. US n. WO /2006/101597, 28 setembro 2006.
- 8 WANG, H.P.; KHARIWALA, D.U.; CHEUNG, W.; CHUM, S.P.; BAER, E. Characterization of some new olefinic block copolymers. *Macromolecules*, v. 40, n. 8, p. 2852-2862, mar. 2008.
- 9 ARRIOLA, D.J.; CARNAHAN, E.M.; DEVORE, D.D.; HUSTAD, P.D.; KUHLMAN, R.L.; STIRN, P.J.; WENZEL, T.T. Catalyst composition comprising shuttling agent for regio-irregular multi-block copolymer formation. US n. 2008/02622175, 23 outubro, 2008.
- 10 SHAN, C.L.P.; HAZLITT, L.G. Block index characterizing olefin block copolymers. *Macromolecular Symposia*, v. 257, n. 1, p. 80-93, Nov. 2007.
- 11 FALDI, A.; SOARES, J. B. P. Characterization of the combined molecular weight and composition distribution of industrial ethylene/ α -olefin copolymers. *Polymer*, vol. 42, p. 3057-3066, 2001.
- 12 ARRIOLA, D.J.; CARNAHAN, E.M.; DEVORE, D.D.; HUSTAD, P.D.; KUHLMAN, R.L.; STIRN, P.J.; WENZEL, T.T. Catalyst composition comprising shuttling agent for ethylene copolymer formation. US n. 2007/0167315, 19 julho, 2007.
- 13 VANDERMIERS, C.; MOULIN, J. F.; DAMMAN, P.; DOSIÈRE, M. Characterization of molecular heterogeneities of LLDPE by multiple crystallization – dissolution steps *Polymer*, vol. 41, p. 2915-2923, 2000.