

Estudo da Copolimerização de Etileno com 1,5 - Hexadieno Através de Catalisador Ziegler-Natta Suportado

Maria de Fátima V. Marques e Fernanda M. B. Coutinho*

Resumo: Foi sintetizado catalisador à base de $TiCl_4$ suportado em MgH_2 para polimerização de etileno e 1,5-hexadieno. A estrutura da unidade repetitiva do dieno no homopolímero foi investigada através de espectrometria no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de carbono-13. Nas copolimerizações de etileno com 1,5-hexadieno foram estudados os efeitos da concentração de dieno no meio reacional, do tempo de reação e da razão Al/Ti na composição, estrutura e propriedades físicas dos copolímeros.

Palavras-Chave: Catalisador Ziegler-Natta, polidienos, copolimerização de α -olefinas e dienos.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais levou a obtenção de sistemas catalíticos mais ativos nas polimerizações [1]. Os catalisadores de segunda geração com atividade ainda mais alta resultaram da fixação do composto de metal de transição $TiCl_4$ em um suporte, preferencialmente à base de magnésio [2,3]. O $MgCl_2$ tem sido um dos suportes mais estudados na síntese de catalisadores para polimerização de olefinas [4,5], porém para torná-lo um suporte ativo, é necessário prévia e extensiva manipulação [6,7]. A característica de alta área específica já encontrada no MgH_2 sintetizado por via catalítica [8,9] (ca. $90\text{ m}^2/\text{g}$) é um fator extremamente positivo na obtenção de catalisadores heterogêneos. A reação entre MgH_2 e $TiCl_4$ leva a eliminação de H_2 e a formação de espécies [10] do tipo $-Mg-Cl-TiCl_3$, bastante similar ao sistema catalítico $MgCl_2/TiCl_4$.

A copolimerização de α -olefinas com dienos, apesar de sua importância prática e teórica, tem sido pouco estu-

da [11, 12]. Os copolímeros resultantes apresentam propriedades físicas interessantes, tais como alta cristalinidade do tipo poliolefinico e alto peso molecular, além da presença de ligações duplas, que possibilitam uma posterior modificação química do polímero.

Neste trabalho foi estudada a copolimerização de etileno com 1,5-hexadieno com o sistema catalítico $MgH_2/TiCl_4-AlEt_3$ em condições de reação variada. As composições dos copolímeros foram determinadas e as razões de reatividade dos monômeros foram calculadas. A estrutura das unidades repetitivas do dieno incorporado foi discutida.

EXPERIMENTAL

Materiais

Ao Tolueno foi adicionada uma pequena quantidade da liga Na/K e destilado sob argônio. O mesmo procedimento foi realizado com o 1,5-hexadieno. Trietilalumínio (TEA) e

Maria de Fátima V. Marques e Fernanda M. B. Coutinho* — Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro — C. Postal. 68525, Rio de Janeiro - RJ, Tel. (021) 270.1035 (enviar correspondência para*).

TiCl₄ foram usados após destilação. Argônio e etileno foram usados após passagem através de colunas com peneira molecular 3 Å.

Síntese do catalisador TiCl₄ suportado em MgH₂

O catalisador foi preparado segundo técnica já descrita na literatura [9].

Copolimerização

As copolimerizações de etileno com 1,5-hexadieno foram realizadas em reator de vidro de 250 ml (Buechi, Uster) empregando-se tolueno como solvente. A suspensão de catalisador e o monômero foram adicionados ao reator. Etileno foi introduzido até a pressão de 0,7 bar. A polimerização foi iniciada pela injeção de TEA na mistura reacional. A velocidade de polimerização de etileno foi acompanhada pelo registro de fluxo de gás consumido. A reação foi interrompida pela adição de metanol.

Procedimentos Analíticos

O espectro de NMR-C¹³ de uma solução a 3% p/v do homopolímero de 1,5-hexadieno em 1,2,4-triclorobenzeno e 1,1,2,2-d₂-tetracloroetano, foi obtido a 120°C com o espectrômetro Bruker WM-300 com transformada de Fourier, 75.5 MHz (tubo de 10 mm; largura do pulso 45; número de transientes ca. 8000). A composição dos copolímeros foi calculada integrando-se a curva de fluxo de etileno registrada durante a reação. Os espectros quantitativos de absorção no infravermelho de filmes dos copolímeros foram obtidos com o instrumento Nicolet 7199 com transformada de Fourier. A diferença entre os resultados obtidos na análise de absorção no infravermelho (com o auxílio de uma curva de calibração construída a partir de misturas dos homopolímeros) e a composição dos copolímeros, permitiu estimar a razão entre as estruturas ciclo/vinílica das unidades de 1,5-hexadieno na cadeia polimérica. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado considerando-se a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino igual a 293 J/g [13]. As viscosidades intrínsecas dos polímeros foram obtidas em decalina a 135°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Homopolímero de 1,5-hexadieno

A Figura 1 mostra o espectro de absorção no infravermelho do homopolímero de 1,5-Hd. Nesse espectro estão presentes, do mesmo modo que o espectro do monômero, as bandas a 910 e 1650 cm⁻¹, características de absorção do grupo vinílico, além do pico a 850 cm⁻¹, ausente no espectro do monômero, e que pode ser atribuído à presença de ciclos saturados de 5 carbonos. Isso indica que as estruturas das unidades repetitivas do 1,5-Hd na cadeia polimérica são de dois tipos: uma linear com insaturação vinílica

e outra cíclica. A razão entre essas duas estruturas no homopolímero foi estimada, segundo método da literatura [14], em 50% de cada tipo.

Por outro lado, o espectro de NMR-C¹³ do mesmo homopolímero (Figura 2) curiosamente não apresentou nenhum sinal de ressonância na região de carbonos vinílicos (115 e 140 ppm). O espectro apresentou apenas 6 picos, que se referem unicamente a estrutura cíclica mostrada na Tabela 1.

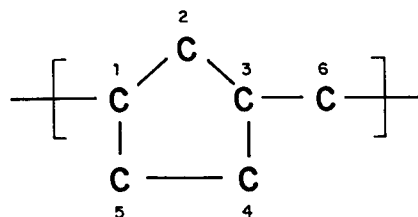


TABELA 1

COMPARAÇÃO ENTRE OS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS CALCULADOS E OBSERVADOS NO ESPECTRO DE NMR-C¹³ DO HOMOPOLÍMERO DE 1,5-HEXADIENO

Carbono	δ Calculado (ppm)	δ Observado (ppm)
1 3	37,05 d	38,0 d; 38,1 d 39,4 d; 39,5 d
2	41,42 t	41,6 t; 41,7 t; 39,5 d
4 5	34,47 t	32,2 t 33,4 t
6	44,36 t	44,0 t; 44,0 t; 43,9 t

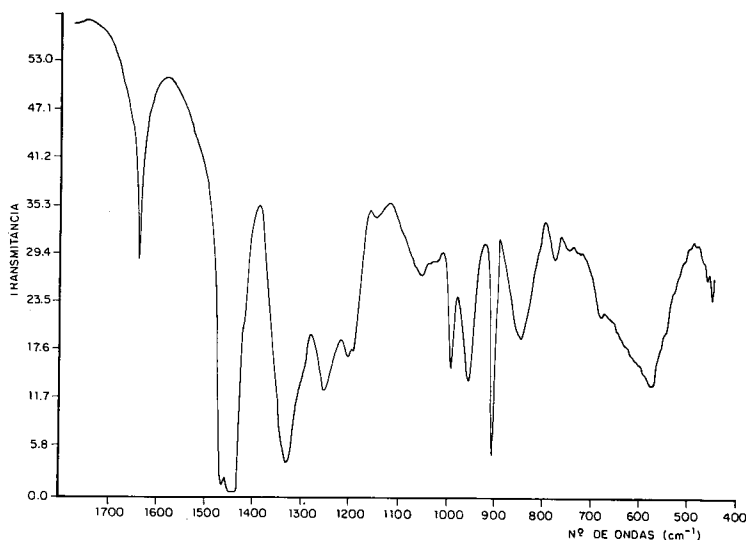


Fig. 1 — Espectro de absorção no Infravermelho do homopolímero de 1,5-hexadieno

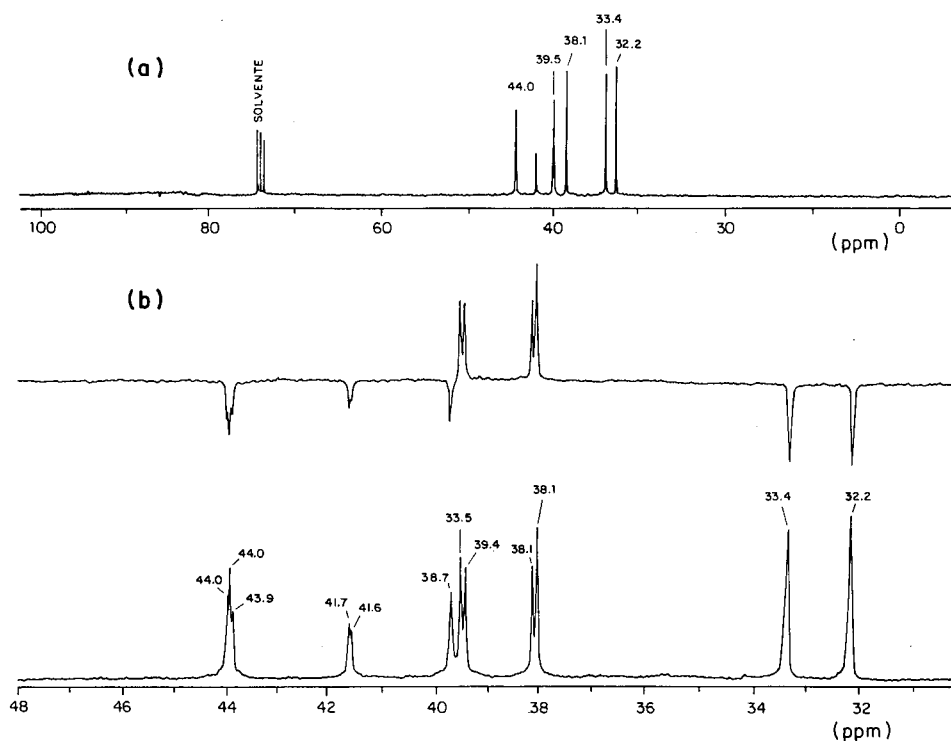


Fig. 2 — Espectros de NMR- C^{13} do homopolímero de 1,5-hexadieno: (a) normal; (b) expandido

Experiências realizadas [15] com os polímeros contendo 1,5-hexadieno mostraram que a $120^{\circ}C$ ocorreu forte oxidação, que resultou no desaparecimento gradual das ligações vinílicas a medida que o tempo de aquecimento aumentou. Concluiu-se então que amostra analisada por NMR- C^{13} deve ter sofrido degradação.

O mecanismo possível para a homopolimerização de 1,5-hexadieno com o catalisador $MgH_2/TiCl_4-AlEt_3$ é mostrado na Figura 3.

Copolimerização de etileno com 1,5-hexadieno

— Influência da concentração de dieno no meio reacional:

A concentração de etileno foi fixada em 0,1 mol/l e variou-se o conteúdo de dieno de 1,05 até 4,54 mol/l. Os valores de atividade catalítica das copolimerizações, bem como os resultados das análises calorimétricas (DSC) e viscosométricas dos produtos obtidos encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE 1,5-Hd NO MEIO REACIONAL. [CAT] = 1,5 mmol/Ti/l; Al/Ti = 5; [Et] = 0,1 mol/l; T = $40^{\circ}C$; t = 1 h.

Pol. n°	[Dieno] (mol/l)	Rend. (g)	Ativ.Cat. (gPol/gTih)	Crist. (%)	Tm (C)	$[\eta]$ (dl/g)
HE-05	0	19,1	2215	67,4	135,7	10,5
CEH-01	1,05	14,3	1663	35,9	119,7	6,8
CEH-02	1,74	13,3	1540	28,9	117,8	4,8
CEH-03	2,79	12,2	1411	18,5	116,2	3,3
CEH-04	3,84	10,9	1271	16,4	117,3	3,1
CEH-05	4,54	11,2	1297	17,6	117,6	2,9

A atividade catalítica não apresentou uma redução drástica com a adição de 1,5-Hd ao sistema. Os copolímeros apresentaram teor de cristalinidade decrescentes a medida que se aumentou a quantidade de dieno no meio reacional. As viscosidades intrínsecas e, portanto, os pesos moleculares dos polímeros decresceram.

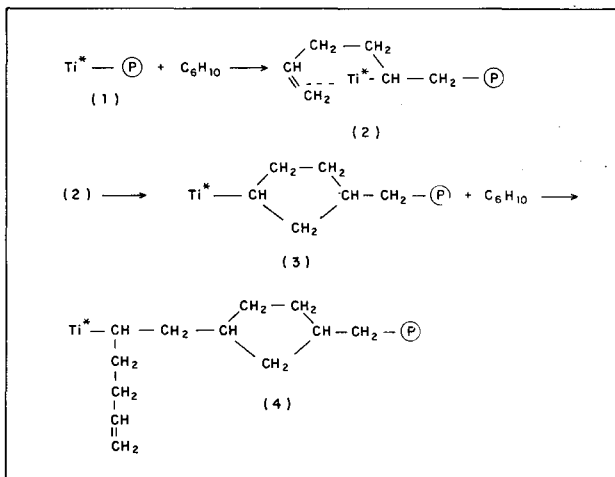


Fig. 3 — Mecanismo de homopolimerização de 1,5-hexadieno

Os resultados de composição dos copolímeros e os valores estimados para a razão entre as estruturas ciclo:vinil das unidades repetitivas do 1,5-hexadieno incorporado encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3

COMPOSIÇÃO DOS COPOLÍMEROS ETILENO-1,5-HEXADIENO. CONDIÇÕES DAS REAÇÕES NA TAB. 2

Pol. nº	[Dieno] (mol/l)	% 1,5-Hd (molar)	ciclo/vinil
CEH-01	1,05	9,3	3,9
CEH-02	1,74	13,6	2,4
CEH-03	2,79	21,3	1,5
CEH-04	3,84	27,2	1,2
CEH-05	4,54	32,9	1,3

% 1,5-Hd=teor de dieno no copolímero

Razão Ciclo/Vinil das unidades repetitivas do 1,5-Hd

Assim, pode-se afirmar que há uma tendência clara para o aumento do teor de estruturas cíclicas das unidades do 1,5-Hd a medida que se diminui a concentração de dieno no copolímero com etileno. As razões de reatividade dos monômeros foram calculadas, a partir das composições dos copolímeros, pelo método de Fineman-Ross, e resultou em r_1 (etileno) = 105,4; r_2 (1,5-Hd) = 10,7.10⁻³. O produto das razões de reatividade ($r_1 \cdot r_2 = 1,1$), que resultou em um valor próximo a unidade, é uma indicação para a formação de copolímero altamente aleatório.

— Influência do tempo de polimerização:

Foram realizadas também copolimerizações de etileno com 1,5-Hd ([diene] = 2,79 mol/l), onde se variou o tempo de reação de 5 a 75 minutos. A curva de atividade catalítica versus tempo (Figura 4) apresentou apenas um ligeiro decréscimo no intervalo estudado e os resultados das análises

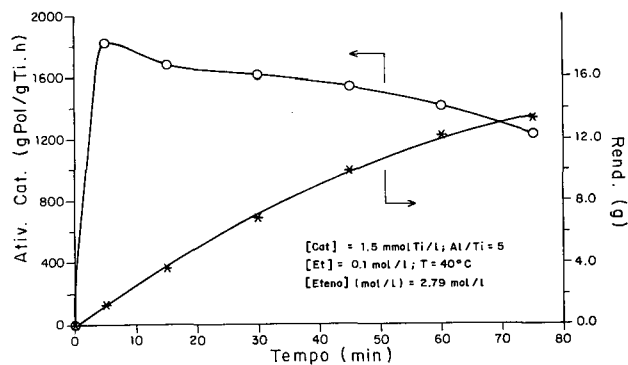


Fig. 4 — Influência do tempo de copolimerização de etileno com 1,5-hexadieno sobre a atividade catalítica

lises (Tabela 4) indicam que não houve variação significativa da composição ou da estrutura das unidades repetitivas do dieno incorporado.

TABELA 4

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO SOBRE A COMPOSIÇÃO DO COPOLÍMERO ETILENO-1,5-HEXADIENO. [CAT] = 1,5 mmolTi/l; Al/Ti = 5; [ET] = 0,1 mol/l; [DIENO] = 2,79 mol/l; T = 40°C.

Pol. nº	t (min)	% 1,5-Hd (molar)	ciclo/vinil
CEH-06	5	28,5	1,8
CEH-07	15	19,6	1,8
CEH-08	30	18,8	1,8
CEH-09	45	20,8	1,9
CEH-03	60	21,3	1,5
CEH-10	75	24,0	2,0

% 1,5-Hd=teor de dieno no copolímero

Razão Ciclo/Vinil das unidades repetitivas do 1,5-Hd

A Figura 5 mostra ainda que a viscosidade intrínseca aumentou ligeiramente até cerca de 75 minutos de reação. Esse resultado pode indicar a ocorrência de reações envolvendo a ligação vinílica do copolímero, com a formação de longas cadeias laterais. O grau de cristalinidade, por sua vez, diminuiu com o aumento do tempo de reação, o que confirma o indício de formação de longas cadeias laterais, que seriam responsáveis pela queda da cristalinidade do polímero.

— Influência da razão Al/Ti:

A concentração de AlEt₃ foi variada na faixa de razões Al/Ti de 1 a 30. A Figura 6 mostra as curvas de velocidade de polimerização em função do tempo. Foi observado o decréscimo de v_p após cerca de 40 minutos de reação, que se acentuou a partir da razão Al/Ti igual a 7.

TABELA 5

INFLUÊNCIA DA RAZÃO Al/Ti SOBRE A COMPOSIÇÃO DO COPOLÍMERO ETILENO-1,5-HEXADIENO. [CAT] = 1,5 mmolTi/l; [Et] = 0,1 mol/l; [DIENO] = 2,79 mol/l; T = 40°C.

Pol. Nº	Al/Ti (molar)	% 1,5-Hd (molar)	ciclo/vinil
CEH-11	1	23,0	0,7
CEH-12	3	20,9	1,8
CEH-03	3	21,3	1,4
CEH-13	5	22,1	1,3
CEH-14	7	22,1	1,4
CEH-15	10	22,4	1,6
CEH-16	15	22,4	1,5
CEH-17	30	22,7	1,9

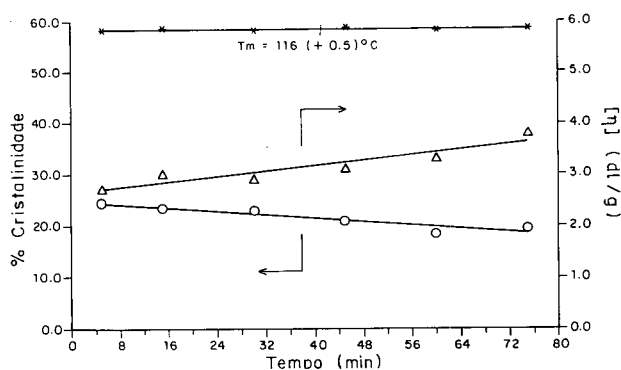


Fig. 5 — Influência do tempo de polimerização sobre a viscosidade intrínseca e sobre o grau de cristalinidade do copolímero etileno com 1,5-hexadieno

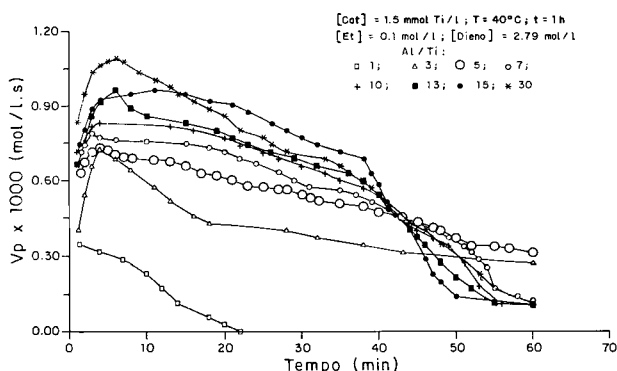


Fig. 6 — Influência da razão Al/Ti sobre o perfil cinético das copolimerizações de etileno com 1,5-hexadieno

Fica assim evidenciado que essa etapa da polimerização está relacionada à desativação química do catalisador, provavelmente por redução excessiva do titânico.

Quanto maior a concentração do composto de alumínio no meio reacional, maior a velocidade de desativação do catalisador e maior a queda de v_p nessa etapa. As curvas cinéticas resultantes na concentração de dieno empregada neste estudo foram, de uma maneira geral, decrescentes com o tempo.

Acredita-se que esse fenômeno está relacionado à desativação provocada pelo dieno. Por outro lado, nas razões Al/Ti entre 1 e 5, até 60 minutos de reação, só se observou o efeito da inibição pelo dieno, enquanto a desativação catalítica ainda não foi observada. A Figura 7 mostra a variação da atividade catalítica com a razão Al/Ti para as copolimerizações de etileno com 1,5-hexadieno. A partir da razão Al/Ti igual a 5, o aumento da atividade catalítica foi pouco significativo. Concluiu-se assim que a razão Al/Ti ideal para essa polimerização, nas condições empregadas, é igual a 5.

Foram calculadas as composições dos copolímeros e os resultados (Tabela 5) mostraram que, tanto o teor de comonômero incorporado quanto a sua estrutura não tiveram variação significativa em toda a faixa de razões Al/Ti estudada. Esse é um forte indício de que não houve variação no tipo de centro ativo presente no catalisador, mesmo na maior concentração de co-catalisador empregada.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por calorimetria (DSC) e viscosimetria e os resultados estão apresentados na Tabela 5. A Figura 8 mostra que o teor de cristalinidade praticamente não variou com o aumento da razão Al/Ti, mas a viscosidade intrínseca do polímero tendeu a diminuir. Isto se deve ao fato das reações de transferência de cadeia com o co-catalisador aumentarem com o aumento da concentração de composto alquil-alumínio, causando um decréscimo no peso molecular do polímero.

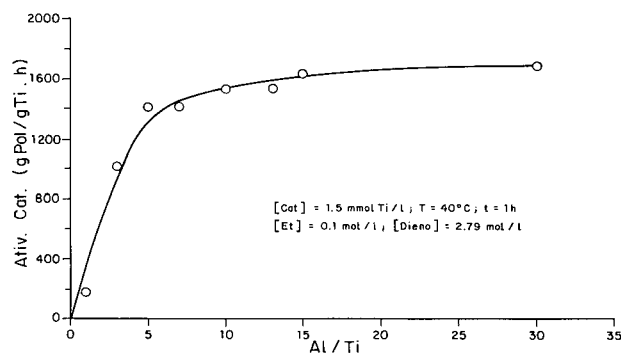


Fig. 7 — Influência da razão Al/Ti sobre a atividade catalítica nas copolimerizações de etileno com 1,5-hexadieno

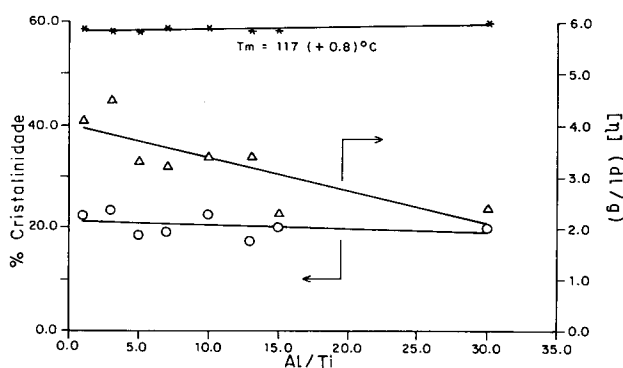


Fig. 8 — Influência da razão Al/Ti sobre a viscosidade intrínseca e sobre o grau de cristalinidade do copolímero etileno-1,5-hexadieno

CONCLUSÃO

Na copolimerização de etileno com 1,5-hexadieno o comonômero foi facilmente incorporado na cadeia polimérica e introduziu altos níveis de ligações vinílicas, apesar de ter ocorrido simultaneamente a ciclização (ca. 50%) do 1,5-hexadieno incorporado. O aumento do tempo de polimerização praticamente não influenciou a composição do copolímero ou a estrutura das unidades repetitivas do dieno encadeado, e não causou diminuição acentuada da atividade catalítica. A razão Al/Ti ideal para esse sistema foi igual a 5.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ). Maria de Fátima V. Marques agradece também ao Instituto Max-Planck für Kohlenforschung, em Mülheim, Alemanha, que permitiu trabalhar em seus laboratórios, e ao Professor Gerhard Fink, em particular, que foi o responsável pela orientação da parte experimental desse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – TAIT, P. J. T. — "The Development of high activity Catalysts in α -Olefin Polymerization" — in "History of Polyolefins", R. B. Seymour, T. Cheng (ed), D. Reidel Publishing, Dordrecht (1986).

2 – WEISSERMEL, K.; CHERDRON, H.; BERTHOLD, J.; DIEDRICH, B.; KEIL, K. D.; RUST, K.; STRAMETZ, H.; TOTH, T. — J. Polym. Sci. Symp., 51, 187 (1975).

3 – IVANCHEV, S. S.; BAULIN, A. A.; RODIONOV, A. G. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 2045 (1980).

4 – KASHIVA, N. — Polym. J., 12, 603 (1980).

5 – CHIEN, J. C. W.; WU, J. C.; KUO, C.-I. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 2019 (1982).

6 – CHIEN, J. C. W.; WU, J.-C.; KUO, C.-I. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 737 (1983).

7 – SERGEEV, S. A.; BUKATOV, G. D.; ZARHAROV, V. A.; MOROZ, E. M. — Makromol. Chem., 184, 2421 (1983).

8 – BOGDANOVIC, B.; LIAO, S.; SCHWICKARDI, M.; SIKORSKY, P.; SPLIETHOFF, B. — Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 818 (1980).

9 – KINKELIN, E.; FINK, G.; BOGDANOVIC, B. — Makromol. Chem., Rapid Commun., 7, 85 (1986).

10 – FINK, G.; KINKELIN, E. — "MgH₂-Supported Ziegler Catalysts" — in "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", R. P. Quirk (ed), Cambridge University Press, Cambridge (1988).

11 – SUN, L.; LU, Z.; LU, Y.; LIN, S. — J. Polymer Sci., Polymer Physics, 26, 2113 (1988).

12 – DOI, Y.; TOKUHIRO, N.; SOGA, K. — Makromol. Chem., 190, 643 (1989).

13 – WUNDERLICH, B. — "Macromolecular Physics" in "Crystal Melting", vol. 3, Academic Press, New York (1990).

14 – MARVEL, C. S.; STILLE, J. K. — J. Am. Chem. Soc., 80, 1740 (1958).

15 – MARQUES, M. F. V. — "Estudo das copolimerizações de olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta suportado em MgH₂", Rio de Janeiro, Univ. Federal do Rio de Janeiro, 1992, 407 p. (Doutorado).

Recebido em 01 de fevereiro de 1993
Aprovado em 23 de março de 1993