



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)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES MISTOS ZIEGLER- NATTA/METALOCENO PARA COPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO –1- BUTENO



Fernanda O. V. Cunha¹, Madalena C. Forte¹, João H. Z. Santos² and Jorge J. Zacca³

¹UFRGS/ E.E. / LAPOL – fovcunha@bol.com.br; ²UFRGS/ Instituto de Química- jhzreg@ufrgs.br; ³OPP
Petroquímica S.A

Synthesis and characterization of Ziegler-Natta catalyst for ethylene-1-butene copolymerization

In the present work CpTiCl_3 pretreated with triisobutylaluminum (TIBA) was immobilized on MgCl_2 supported Ziegler-Natta catalyst. The catalysts UV/Visible spectrum showed a broad absorption band at 390 nm indicating the presence of metallocene cyclopentadienyl ring. According to XPS analysis, only hybrid catalysts showed two peaks in the Ti (2p3/2) region after the spectrum deconvolution. Was employed a 2^3 factorial experiment design for the evaluation of ethylene-1-butene copolymerization and the following reaction parameters were used as independent variables: catalyst type, Al/Ti molar ratio and 1-butene concentration. The catalyst activity and polymer characteristics were evaluated by surface curves. The catalyst type has a significant effect on the activity, melt flow index (MFI) and 1-butene content. The copolymers obtained showed crystallinity values from 46 to 58% and melt temperature in the range of 128 to 131°C. The polymer comonomer content varied from 2 to 6%. Microscopic analysis showed that the polymer replicated the spherical morphology of the catalyst grain..

Introdução

Os polímeros denominados polietileno linear de baixa densidade (PELBD) são obtidos através da copolimerização do etileno e alfa-olefinas. Quanto mais uniforme a distribuição das ramificações na cadeia melhores serão as propriedades dos polímeros produzidos.¹ Devido a natureza dos vários tipos de centro ativos, característico de catalisadores sólidos, os PELBD produzidos por catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos apresentam distribuição de pesos moleculares (DPM) larga e distribuição de comonômero não uniforme, ocorrendo principalmente incorporação da alfa-olefina nas cadeias de menor peso molecular. Os catalisadores metallocênicos homogêneos que caracterizam-se por apresentar um único tipo de centro ativo, mais acessível a alfa-olefinas superiores, permitem uma incorporação e distribuição de comonômero na cadeia polimérica mais homogênea, aliada a uma distribuição de pesos moleculares estreita.²

A utilização de métodos estatísticos em trabalhos experimentais tem sido uma ferramenta muito útil no desenvolvimento de trabalhos a nível de laboratório. Para que se tenha bons resultados é necessário a

escolha apropriada dos parâmetros estudados e a realização dos experimentos de maneira adequada e reprodutiva.

Foram preparados catalisadores mistos através da fixação do composto metallocênico $\text{Cp}(\text{iBu})\text{TiCl}_2$ em um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo à base de TiCl_4 , MgCl_2 e DIBP. A inserção de um novo tipo de sítio ativo, referente ao metalloceno, na superfície do catalisador Ziegler-Natta teve como objetivo modificar o desempenho deste para a produção de polímeros com propriedades diferenciadas. Estes catalisadores foram testados na copolimerização de etileno-1-buteno onde a presença do sítio metallocênico pode favorecer a incorporação de comonômero na cadeia polimérica. A nível comercial, os catalisadores mistos podem ser utilizados nas plantas industriais existentes, pois são catalisadores heterogêneos. De maneira a se otimizar os resultados e melhor avaliar a influência dos parâmetros de reação no desempenho do catalisador foi utilizado um projeto de experimentos fatorial do tipo 2^3 .

Experimental

Preparação do catalisador

Em um tubo de schlenck foram adicionados o catalisador metalocênico $CpTiCl_3$ (1mmol) e 8 ml de n-hexano. Em seguida sob agitação magnética foi adicionado lentamente na suspensão, 0,7 ml de TIBA 100% (2.8 mmol). A solução permaneceu sob agitação durante 2 horas à temperatura ambiente, até a obtenção de uma solução de coloração violeta escura quase negra. Esta solução foi então adicionada à uma suspensão do catalisador Ziegler-Natta (2 mmol de Ti) em n-hexano, em reator de vidro sinterizado equipado com agitador mecânico. A suspensão foi mantida a 300 rpm durante 5 horas à 40°C. Após o sólido residual foi lavado com hexano e seco em leito fluidizado de nitrogênio. Foram preparados catalisadores com razão molar Ziegler-Natta/Metaloceno (ZN/Met) de 2 e 5. Onde ZNM20 e ZNM24 possuem razão molar ZN/Met igual a 2, ZNM22 igual a 3,5 e ZNM21 igual a 5.

Os catalisadores mistos foram analisados por uma série de técnicas para avaliar a fixação do catalisador metalocênico no suporte do catalisador Ziegler-Natta. Utilizou-se técnicas de via úmida, XPS, ICP e UV/vis .

Copolimerização de etileno-1-buteno

As copolimerizações de etileno e 1-buteno foram feitas em reator büchi em aço de 2 litros equipado com agitação mecânica e controle de temperatura através de banho termostático. As reações de polimerização em suspensão de hexano (1000 ml) com 10 mg (5.10⁻⁶ mol) de catalisador foram realizadas a 400 rpm à 75 °C e pressão parcial de etileno de 7 bar. Foi utilizado 0,68 g de hidrogênio e tempo de reação de 2h. As seguintes condições de reação foram estudadas: razão Al/Ti, tipo de catalisador segundo a razão molar ZN/Met e concentração de comonômero. A ordem de adição dos componentes foi a seguinte: solvente, cocatalisador, catalisador, comonômero, hidrogênio e por último o etileno. Os polímeros obtidos em todas as reações foram secos ao ar livre por 24 hs e após secos em estufa com circulação de ar por 12 hs.

Os polímeros foram caracterizados através do seu índice de fluidez (plastômetro Tinius Olsen MP 987), teor de comonômero (FT-IR, Nicolet 710) e propriedades térmicas (DSC 1020-TA Instruments).

Projeto fatorial de experimentos

Foi utilizado um projeto fatorial de experimentos do tipo 2³ com ponto central e uma duplicata para estudar a copolimerização etileno-1-buteno, cujo os intervalos das variáveis independentes estão mostrados na Tabela 1. O tratamento estatístico dos dados foi feito utilizando o software statistic 4.3. Este programa utiliza o método da tabela one-way ANOVA para analisar os dados estatísticos. Para construir a tabela ANOVA é necessário calcular as somas quadradas (MQ), os graus de liberdade (GL) e as médias quadradas (MQ) dos efeitos principais, interações e resíduo. No final é calculado o valor do teste F e os fatores de significância (p), se o valor de F calculado for maior

que o valor de F tabelado este efeito ou interação é significativo.^{3,4}

Tabela 1. Níveis de variação das variáveis independentes na copolimerização de etileno-1-buteno.

Variáveis independentes (unidades)	Nível baixo (-1)	Ponto central (0)	Nível alto (+1)
Tipo de catalisador ¹	5	3,5	2
Al/Ti (razão molar)	200	600	1000
1-buteno (g/L)	29	44	59

1. razão molar de titânio ZN/Met

Resultados e Discussão

O catalisador metalocênico, $CpTiCl_3$, alquilado por uma solução de triisobutilalúminio (TIBA) leva a formação do composto $(Cp)(iBu)TiCl_2$ solúvel no meio o que favorece a interação ou a fixação deste nas faces do $MgCl_2$ do catalisador Ziegler-Natta. A fixação do novo composto de titânio ligado a um anel ciclopentadienílico pode introduzir um novo tipo de centro ativo no catalisador Ziegler-Natta de partida. Esse pode modificar a performance do mesmo na polimerização de olefinas e alguma das propriedades dos polímeros produzidos.

A Tabela 2 mostra os teores de Ti dos catalisadores mistos obtidos a, partir de três técnicas diferentes, ou seja ICP, via úmida e XPS.

Tabela 2. Comparativo entre os teores de Ti das técnicas utilizadas.

Catalisador	ICP	Via úmida	XPS
Ziegler - Natta	2,21	2,15	2,03
ZNM 24	2,74	2,95	2,51

Qualquer técnica utilizada na determinação de Ti no catalisador misto observou-se uma quantidade maior de Ti na amostra. Este aumento do percentual de Ti pode ser relacionado ao composto metalocênico fixado na superfície do catalisador Ziegler-Natta.

Pela análise UV/Vis dos espectros percebe-se que em solução o metaloceno, no caso $CpTiCl_3$, apresenta uma absorção máxima a 410nm⁵, e quando se adiciona TIBA a esta solução a absorção se desloca para uma região de maior energia para aproximadamente 325nm. Desta forma se o catalisador metalocênico estiver fixado na superfície do $MgCl_2$ o catalisador deve apresentar uma absorção entre 325 e 410nm referente ao orbital π^* ciclopentadienil. Os catalisadores mistos preparados com metaloceno, apresentaram absorção em torno de 300nm e 390nm. Esta absorção confirma a presença do metaloceno no catalisador Ziegler-Natta principalmente devido a absorção na região em 390 nm. O catalisador Ziegler-Natta de partida não apresentou nenhuma absorção na região do UV visível conforme já esperado.

A técnica de XPS permite identificar o tipo de elemento presente na superfície do catalisador bem como o estado de oxidação do mesmo. Neste caso foi investigado o tipo de titânio presente no catalisador

Ziegler Natta comercial, nos catalisadores mistos (ZNM21 e ZNM24).

Neste caso os únicos a apresentarem uma diferença no pico $2p^{3/2}$ do Ti são os catalisadores mistos. Isto pode ocorrer devido a presença do catalisador metalocênico. Através da análise dos resultados pode-se concluir que:

a) A fixação de $CpTiCl_3$ no catalisador faz surgir um outro pico de mais baixa energia na região do Ti.

b) Considerando o pico $2p^{3/2}$ do substrato do $TiCl_4$ do catalisador Ziegler-Natta a 457 eV, verificamos que a medida que aumenta o teor de $CpTiCl_3$ ocorre diminuição dessa energia (provavelmente devido a doação no sistema), e alargamento do pico (maior heterogeneização do ambiente em torno do átomo).

c) Com relação aos Ti dos catalisadores tratados com metaloceno, tomando o mesmo orbital, há diminuição da Energia de Ligação, o que provavelmente deveria se traduzir em aumento de atividade catalítica, ou seja o catalisador ZNM 24 seria mais ativo que o ZNM 21.

A performance dos catalisadores mistos ZN/Met foi avaliada na copolimerização etileno-1-butenosando trietilalumínio (TEA) como cocatalisador. As polimerizações foram realizadas conforme o projeto de experimentos fatorial do tipo 2^3 com ponto central e uma duplicata. As variáveis independentes avaliadas foram o tipo de catalisador, a razão molar Al/Ti e a concentração de comonômero.

A Tabela 3 mostra os dados de atividade catalítica (kgpol/gcat.h) e o índice de fluidez ($g/10'$), teor de comonômero (%), cristalinidade (%) e temperatura de fusão ($^{\circ}C$) dos polímeros, de acordo com o projeto fatorial de experimentos empregado.

Os dados mostrados na Tabela 3 sofreram um tratamento estatístico e a partir destes resultados foi possível avaliar quais fatores mais influenciavam cada variável dependente, bem como encontrar a equação característica de cada uma destas variáveis em função da variação das variáveis independentes.

Tabela 3

A Equação 1 descreve a variação da atividade catalítica como função do tipo de catalisador (x), razão molar Al/Ti (y) e concentração de 1-buteno (z), onde os valores x, y, e z variam de -1 a 1 conforme mostrado na Tabela 1.

$$\text{Atividade} = 6.60 + 0.89x + 1.61y + 0.19z - 0.26xy - 0.17xz + 0.17yz \quad (\text{Eq.1})$$

Onde, x é o tipo de catalisador; y é a razão molar Al/Ti e z é a concentração de 1-buteno.

Os valores do teste F mostram que o tipo de catalisador e a razão Al/Ti são extremamente significantes para a variação da atividade catalítica. Quanto maior a razão Al/Ti maior a atividade e quanto maior a quantidade de catalisador metaloceno no catalisador misto maior a atividade, o tratamento estatístico dos dados mostra ainda que existe um sinergismo entre tipo de catalisador e razão molar Al/Ti. Como a concentração de comonômero não exerce influência na atividade catalítica o termo

referente a concentração de 1-buteno (z) pode ser suprimido da equação da atividade catalítica, logo esta pode ser simplificada conforme mostra a Equação 2.

$$\text{Activity} = 5.600 + 0.890x + 1.610y - 0.256xy \quad (\text{Eq.2})$$

Onde, x é o tipo de catalisador e y é a razão molar Al/Ti.

Os dados referentes ao índice de fluidez, teor de comonômero incorporado, cristalinidade e temperatura de fusão dos polímeros receberam o mesmo tratamento da atividade catalítica.

Para os valores de índice de fluidez os fatores mais significantes foram o tipo de catalisador (x), a razão molar Al/Ti e a interação entre estes dois fatores. A Equação 3 descreve a simplificada a superfície de variação do índice de fluidez.

$$\text{MFI} = 1.750 + 0.465x + 1.065y + 0.444xy \quad (\text{Eq.3})$$

Onde, x é o tipo de catalisador e y é a razão molar Al/Ti.

Para o teor de 1-buteno incorporado ao copolímero produzido a variável independente mais significativa é a concentração de 1-buteno no meio reacional (z). Entretanto, tanto ao tipo de catalisador (x) quanto a razão molar Al/Ti (y) também exercem influência significativa na variação do teor de comonômero incorporado. A interação entre a razão molar Al/Ti e concentração de 1-buteno possuem um efeito sinérgico.

$$\% C_4 = 4.0 + 0.325x + 0.475y + 0.712z + 0.287yz \quad (\text{Eq.4})$$

Onde, x é o tipo de catalisador; y é a razão molar Al/Ti e z é a concentração de 1-buteno.

A cristalinidade e a temperatura de fusão são essencialmente dependentes da concentração de 1-buteno (z). A cristalinidade também é influenciada pela interação da razão molar Al/Ti e concentração de 1-buteno e a temperatura de fusão pela razão molar Al/Ti, conforme mostra as equações 5 e 6 respectivamente.

$$\% X_c = 51.9 - 1.312z - 1.687yz \quad (\text{Eq.5})$$

$$T_m = 129.95 - 0.56y - 0.81z \quad (\text{Eq.6})$$

Onde, y é a razão molar Al/Ti e z é a concentração de 1-buteno.

A morfologia do catalisador e do polímero formado foram estudados por microscopia óptica. A Figura 2 mostra a microscopia do catalisador misto (ZNM24) e do PELBD obtido com este catalisador. Observa-se que o tratamento com $CpTiCl_3$ e TIBA não modifica a morfologia esférica do catalisador e que o polímero apresenta o fenômeno de réplica morfológica.

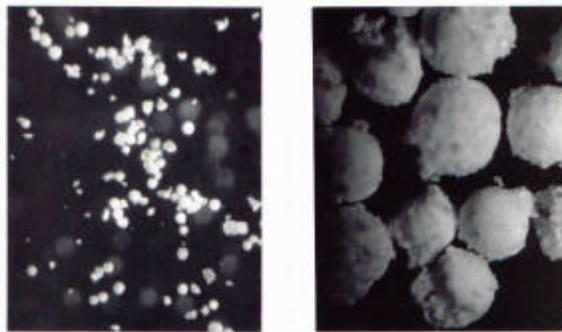


Figura 2. Micrografia óptica do catalisador misto ZNM24 (x100) e do polímero (x16).

Conclusões

A utilização de técnicas não usuais para a caracterização de catalisadores como o XPS e UV/Vis foram extremamente elucidativas. A imobilização do composto (Cp)(*i*Bu)TiCl₂ no suporte (MgCl₂) do catalisador Ziegler-Natta promove o aparecimento de duas espécies distintas de Ti no catalisador misto, conforme observado nas análises de XPS. A utilização de um projeto de experimentos fatorial do tipo 2³ permite a obtenção da equação de variação da superfície relativa as três variáveis independentes estudadas. Esse permite avaliar a influencia direta destas variáveis bem como as interações entre elas. A quantidade de metaloceno no catalisador misto é variável significativa tanto para a atividade catalítica como para o índice de fluidez e teor de comonomero incorporado no copolímero. As partículas de polímeros apresentam o fenômeno de réplica morfológica do catalisador.

Agradecimentos

CAPES, OPP-Petrquímica S.A. (Triunfo, Brasil). Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) pelas análises de ICP-AES, UV/Vis e XPS.).

Referências Bibliográficas

1. A.E. Hamielec; J.B.P. Soares, *Prog. Polym. Sci.*, 1996, 21, 651.
2. K-J. Chu, T-H Park *Material Letters*, 1997, 31, 11
3. R.M. Bethea, B.S. Duran; T.L. Boullion in *Statistical Methods for Engineers and Scientists*, Marcel Dekker Inc., New York, 1975.
4. R.G. Brereton in *Chemometrics applications of mathematics and statistics to laboratory systems*, Ellis Horwood Limited, England, 1990.
5. J. Kim, K.H. Kim, J. C. Cho, S. Kwak, K. U. Kim, W.H. Jo, H. S. Yoon, D.S. Lim, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1998, 36, 1733

Tabela 3. Atividade catalítica e índice de fluidez (IF), teor de comonomero (C₄), cristalinidade (X_c) e temperatura de fusão (T_m) dos copolímeros obtidos com catalisadores mistos Ziegler-Natta/Metaloceno.

Catalisador	Al/Ti (r.m.)	C ₄ ⁻ (g/L)	Atividade (kg _{pol} /g _{cat} .h)	IF (g/10 min)	C ₄ (%)	X _c (%)	T _m (°C)
ZNM 21	200	29	2.7	0.67	2.1	51	131
ZNM 21	200	29	2.4	0.26	2.0	52	131
ZNM 21	200	59	3.1	0.75	3.7	52	129
ZNM 21	200	59	3.2	0.85	3.8	52	129
ZNM 21	1000	29	5.9	1.80	2.6	56	130
ZNM 21	1000	29	6.4	1.80	2.8	55	129
ZNM 21	1000	59	7.0	2.20	4.6	60	128
ZNM 21	1000	59	7.0	1.70	3.8	55	128
ZNM 20	200	29	5.1	1.15	3.0	51	130
ZNM 20	200	29	5.7	0.29	3.3	49	129
ZNM 20	200	59	5.6	0.19	3.0	50	128
ZNM 20	200	59	4.2	1.08	3.3	52	129
ZNM 20	1000	29	7.5	2.20	3.4	53	128
ZNM 20	1000	29	7.6	2.60	3.1	58	130
ZNM 20	1000	59	8.0	4.00	5.9	47	126
ZNM 20	1000	59	8.3	6.00	5.6	46	128
ZNM 22	600	44	6.9	2.40	4.0	56	129
ZNM 22	600	44	6.3	2.50	4.0	53	130

Copolymerization conditions (2dm³ Büchi reactor): n-hexane=1L, time =120 min, temperature = 75 °C, P_{H₂} = 0,35 g/L, P_{ethylene}= 7 bar .