
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS –GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POLIMERIZAÇÃO DE ETENO EM ALTAS PRESSÕES E
TEMPERATURAS UTILIZANDO CATALISADORES
NÍQUEL- α - DIIMINA.**

Denise dos Santos Martini

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de *Mestre em Química*.

Porto Alegre, Agosto de 2005.

Denise do Santos Martini

**POLIMERIZAÇÃO DE ETENO EM ALTAS PRESSÕES E
TEMPERATURAS UTILIZANDO CATALISADORES
NÍQUEL- α - DIIMINA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Roberto Fernando de Souza

Porto Alegre

2005

*Aos meus pais Adilson e Erica, pelo incentivo,
amor e dedicação permanentes
Ao meu querido esposo Sandro, pelo amor,
compreensão e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

Agradeço ao professor Roberto Fernando de Souza que orientou esta Dissertação de Mestrado, responsável direto, mentor e amigo, pela ajuda sincera proporcionada desde a concepção do projeto, pelas nossas discussões para desmistificar o mecanismo catalítico, pela oportunidade e liberdade de opinião; a Prof^a. Raquel Santos Mauler pela execução de análises de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C, ao professor Ronilson Vasconcelos Barbosa pelas discussões em relação às propriedades dos polímeros e também pela execução das análises de densidade.

Agradeço ao Prof. João Henrique Ziminoch dos Santos, ao Prof. Osvaldo Casagrande Jr. , a Prof^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti e a Prof^a Maria Madalena C. Forte pela participação na banca examinadora.

Agradeço ao meu esposo Sandro Martini, pelo companheirismo e amor ao longo deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Adilson Rodrigues do Santos e Erica Hruby dos Santos por terem me dado apoio e condições para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço aos colegas e amigos do Laboratório K-110 no Instituto de Química pelo companheirismo e amizade, discussões e sugestões, em especial a amiga Larissa Ribeiro Rodrigues.

Agradeço à empresa Politeno, pela oportunidade de pesquisa e pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS DA PESQUISA	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1.Histórico da produção de polímeros com catalisadores Níquel-Diimina.....	17
3.2.Tipos de Polietilenos.....	25
3.2.1. Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	25
3.2.2. Polietileno Linear de Baixa Densidade (PLBD).....	26
3.2.3.Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	27
3.2.4. Polietileno de Ultrabaixa Densidade (PEUBD).....	28
3.2.5.Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).....	29
3.3. Classificação dos Polietilenos	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	32
4.1. Preparação do Catalisador	32
4.1.1. Síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina.....	32
4.1.2. Preparação do complexo NiCl ₂ (dme).....	34
4.1.3. Preparação do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina dicloro-níquel (II) (1).....	35
4.2. Polimerização de Eteno	37
4.3. Caracterização dos Polímeros	40
4.3.1. Preparação de Filmes.....	41
4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	41

4.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³ C) e de Próton (RMN ¹ H).....	42
4.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	43
4.3.5. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	44
4.3.6. Índice de Fluidez (MFI).....	45
4.3.7. Densidade.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. Estudo dos parâmetros reacionais.....	49
5.1.1 Produtividade e Peso Molecular dos PE em função do tempo de reação.....	50
5.1.2. Produtividade e Peso Molecular dos PE em função da temperatura de pré-aquecimento de reação.....	51
5.1.3. Produtividade e Peso Molecular dos PE em função da quantidade de catalisador.....	54
5.1.4. Produtividade e Peso Molecular dos polietilenos em função da pressão de eteno	56
5.2. Mecanismo de Polimerização.....	59
5.3. Comportamento Térmico dos polietilenos obtidos com o sistema (1)/MAO.....	63
5.4. Estrutura Física dos polietilenos obtidos com o sistema (1)/MAO.....	65
5.5. Avaliação da fluidez dos polietilenos.....	70
6. CONCLUSÕES.....	74
7. BIBLIOGRAFIA.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do complexo Ni- α -diimina-Br ₂ obtida por de Difração de Raios-X.....	20
Figura 2. Tipos de ramificações do Polietileno de Linear de Baixa Densidade (PELBD).....	26
Figura 3. Tipos de ramificações do polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	27
Figura 4. Classificação dos tipos de copolímeros de eteno/1-octeno de acordo com a morfologia e cristalinidade.....	30
Figura 5. Esquema de reação química da síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina.....	32
Figura 6. Espectro de RMN ¹ H do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina.....	33
Figura 7. Esquema de reação química da síntese do complexo 1,4-bis (2,6-diisopropilfenil) acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (1) à partir do ligante.....	35
Figura 8. Espectro de RMN ¹ H do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (1).....	36
Figura 9. Reator Parr modelo n° 4767 utilizados nas polimerizações.....	38
Figura 10. Pipeta de adição acoplada ao reator para introdução de reagentes.....	38
Figura 11. Sistema de polimerização para reações em altas pressões e temperaturas.....	39
Figura 12. Produtividade versus tempo de reação (P: 60 atm ,[Ni]:16 μ mol, T:100°C) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.....	51
Figura 13. Produtividade versus temperatura de pré-aquecimento (P:30 atm ,[Ni]:19 μ mol, t: 10min) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.....	53

Figura 14. Produtividade versus quantidade de catalisador (P: 60 atm, t: 10min,T: 60 e 100°C) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.....	55
Figura 15. Produtividade versus Pressão de eteno (T: 60 °C, [Ni]: 19µmol,t: 10min) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.....	58
Figura 16. Representação das posições equatoriais (Eq) e axiais (Ax) na estrutura do complexo níquel-diimina (R = Me).....	59
Figura 17. Mecanismo de polimerização para o crescimento da cadeia polimérica.....	61
Figura 18. Mecanismo de polimerização para formação de polietilenos ramificados	62
Figura 19. Termograma de DSC da resina eteno-octeno comercial (Politeno/S.A).....	64
Figura 20. Termograma de DSC do PE obtido neste trabalho (Teste 17, da tabela V).....	65
Figura 21. Cromatograma de GPC do PE obtido neste trabalho utilizando o sistema catalítico (1)/MAO (Teste 1, Tabela III).....	69
Figura 22. Variação do MFI dos PE obtidos neste trabalho utilizando o sistema catalítico (1)/MAO em função do peso molecular e do número de ramificação (Testes 25,26 e 27, Tabela VIII).....	71
Figura 23. Espectro de IV do PE obtido neste trabalho utilizando o sistema catalítico (1)/MAO (Teste 1, Tabela III).....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Nomenclatura utilizada para identificar as ramificações no polietileno produzido com catalisador níquel-diimina.....	42
Tabela II: Valores de polidispersão (Mw/Mn) característica de algumas classes de polímeros.....	45
Tabela III: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO em relação ao tempo de reação.....	50
Tabela IV: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO em relação à temperatura de pré-aquecimento utilizada nas reações de polimerização de eteno.....	52
Tabela V: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO com diferentes quantidades de catalisador nas e temperaturas de 60 e 100°C.....	59
Tabela VI: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO em diferentes pressões de eteno.....	57
Tabela VII: Propriedades dos polietilenos sintetizados com o sistema catalítico (1)/MAO em diferentes condições reacionais.....	66
Tabela VIII: Distribuição de ramificações dos polímeros sintetizado com o sistema catalítico 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel(II) (1).....	67
Tabela IX: Índice de fluidez dos polietilenos sintetizados com o sistema catalítico (1)/MAO.....	70
Tabela X: Frequência do modo <i>rocking</i> dos metilenos.....	73

GLOSSÁRIO

HDPE (High Density Polyethylene) ou PEAD (Polietileno de alta densidade)

LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) ou PELBD (Polietileno de baixa densidade linear)

LDPE: (Low Density Polyethylene) ou PEBD (Polietileno de baixa densidade)

ULDPE: (Ultralow Density Polyethylene) ou PEUBD (Polietileno de ultrabaixa densidade)

HBPE: polietilenos hiper-ramificado

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

SCB: (Short Chain Branches) ou ramificações curtas

LCB: (Long Chain Branches) ou ramificações longas

SEC: Cromatografia de exclusão por tamanho SEC

GPC: (Gel Permeation Chromatography) ou Cromatografia de Permeação em Gel

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RMN ¹³C: Ressonância Magnética Nuclear do carbono 13

RMN ¹H: Ressonância Magnética Nuclear do próton

IV: espectroscopia no infravermelho

MFI: Índice de fluidez

DSC: (Differential scanning calorimetry) ou Calorimetria Diferencial de Varredura

λ_c : cristalinidade medida com DSC

δ : deslocamento químico, em ppm, no espectro de RMN

MAO: metilaluminoxano

TMA: trimetilalumínio

TiBA: triisobutilalumínio

C_p : capacidade calorífica

m_{pol} : massa de polímero produzido

M_w : Peso Molecular

M_n : peso molecular numérico médio

Polidisp.: Polidispersão: M_w/M_n

t : tempo de polimerização

T: temperatura

T_f: Temperatura de fusão

χ: fração molar

Produt.: produtividade (kg/mol_{cat}.h)

ppm: partes por milhão

h: hora

s: segundos

min: minutos

H: hidrogênio

Me: metila

Me_{is}: metilas isoladas

Me_{tot}: número total de metilas

Et: etila

Pr.: propila

Bu.: butila

Am: amila

Pt: pentila

Hx₊: hexilas ou longas

1,4 -Hx₊: hexilas ou longas separadas por 2 -CH₂-

L_{is}: n° de ramificações longas isoladas

1,4 -L: n° de ramificações longas do tipo 1,4

L_{tot}: n° total de ramificações longas

Ramific: ramificações

D_{tt}: densidade do líquido

V_{dés}: volume do líquido deslocado

RESUMO

O complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-dicloroníquel(II) (**1**), em combinação com metilaluminoxano (MAO) foi utilizado para polimerizar eteno utilizando altas pressões e temperaturas.

Foram investigados os efeitos da pressão de eteno, da temperatura, do tempo de reação e da quantidade de catalisador bem como, as propriedades dos polietilenos sintetizados.

Os polietilenos obtidos com o sistema (**1**)/MAO foram altamente ramificados. As ramificações variaram de metil até hexil ou até mais longas, sem adição de comonômero.

Os polietilenos não apresentaram metilas isoladas, apresentando uma grande quantidade de metilas 1,4, metilas 1,5 e metilas 1,6 e cadeias longas. A presença de ramificações foi devido ao mecanismo denominado *chain-walking*. Os valores de ramificações nos PE foram maiores que 105 e menores que 277 ramificações/1000C. O aumento do número de ramificações foi devido ao aumento na temperatura de polimerização e uma diminuição da pressão de eteno.

Os PE obtidos com o sistema (**1**)/MAO apresentaram peso molecular (Mw) elevado entre 44.000 e 105.000 Daltons e valores de polidispersão de 2,0 a 4,0, dependendo das condições reacionais. O peso molecular dos polímeros diminuiu com o aumento da temperatura de polimerização.

Palavras chave: níquel-diimina, polimerização, eteno, polietileno, ramificação, caracterização,

ABSTRACT

The combination of 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthenediimine-dichloronickel(II) (**1**) and methylaluminoxane (MAO) was highly active in ethylene polymerization under high pressures and temperatures.

Herein we investigated the effects of ethylene pressure, reaction temperature, reaction time and amount of catalyst on polymer properties and reaction performance.

The polyethylenes obtained with **1**/MAO are highly branched. The branches goes from methyl to hexyl or even longer, and this without comonomer addition. These polyethylenes obtained do not shows isolated methyl groups, but shows 1,4-methyl, 1,5 and 1,6 methyl patterns. The branching was due to the so-called *chain-walking* mechanism. The branch content, which is in the range 105 to 277 branches/1000 C, increased with the temperature rising or the ethylene concentration decrease.

The polyethylenes produced with these system have molecular weight between 44.000 and 105.000 Daltons and polydispersions from 2,0 to 4,0 depending on the reactions conditions. The polymer molecular weight tended to decrease with increasing polymerization temperature.

Key words: *nickel-diimine, ethylene, polymerization, polyethylene, branching, polymerization, parameter identification.*

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de novos materiais poliméricos é tema de indiscutível relevância, tanto pelo aspecto de melhor desempenho quanto pelo menor custo quando comparado a outros materiais suscetíveis de substituição. Estes novos materiais encontram ampla aplicação na vida moderna, ganhando progressivamente espaço nos mais diversos setores de atividade. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65% dos termoplásticos, dos quais 43% correspondem aos polietilenos.⁽¹⁾

Atualmente existe uma ampla gama de materiais que são fabricados utilizando-se compostos poliméricos⁽²⁾. Dentre os exemplos que podem ser citados destacam-se os tubos para encanamento, canetas, lapiseiras, sacos de lixo, sacolas de compra, colchões, cobertores de fibras acrílicas, roupas de náilon e de poliéster, válvulas, tintas, borrachas, espumas sintéticas, componentes de eletrodomésticos, computadores, carros e bicicletas, próteses, etc.

Novas tecnologias para a produção de poliolefinas têm se constituído num ponto de enorme competição internacional. Um dos grandes desafios da indústria petroquímica é o de substituir polímeros mais caros por materiais que sejam recicláveis e de baixo custo. As poliolefinas constituem um grupo de polímeros extremamente atrativos, por apresentarem amplo domínio de aplicação, serem facilmente recicláveis e se encaixarem no conjunto de critérios econômicos e ecológicos atualmente desejáveis.

Nos processos de polimerização, os catalisadores acabam sendo um ponto chave não apenas no controle das propriedades dos polímeros obtidos, mas, também em relação aos aspectos econômicos no que tange aos custos operacionais de fabricação⁽³⁾. Existe um interesse constante tanto na comunidade científica quanto na indústria mundial em encontrar novas espécies catalíticas que possam levar à produção de polímeros capazes de substituir os materiais poliméricos atuais por materiais com propriedades inovadoras, melhores desempenho e menores custos de produção.⁽⁴⁾

O grande avanço na produção de poliolefinas se deveu à descoberta dos catalisadores do tipo Ziegler–Natta nos meados dos anos 50⁽⁵⁾. Desde então, existe um grande interesse na descoberta e desenvolvimento de novas famílias de catalisadores para a polimerização de α -olefinas visando obter um melhor controle das propriedades dos polímeros resultantes.

A maioria dos processos industriais para a produção de poliolefinas utiliza catalisadores Ziegler–Natta heterogêneos^(6,7), entretanto a partir da década de 80 catalisadores do tipo metalocênicos impulsionaram o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de poliolefinas. A superioridade dos catalisadores à base de metallocenos está associada à sua capacidade de atuar no controle da microestrutura do polímero obtido.⁽⁸⁾

Durante a segunda metade da década de 90 surgiu uma nova classe de catalisadores à base de níquel ou paládio contendo ligantes do tipo α -diimina, cuja aplicação foi desenvolvida por Brookhart e colaboradores⁽⁹⁾. Estes catalisadores vêm despertando grande interesse na comunidade científica, pois, com algumas modificações na estrutura dos ligantes ou nas condições reacionais é possível preparar polietilenos ramificados ou lineares apenas com a homopolimerização de eteno, o que não era possível anteriormente, pois, a produção atual de polímeros com ramificações controladas consiste basicamente em copolimerizar eteno com outros monômeros. A homopolimerização possibilita a obtenção de materiais com propriedades inovadoras e com menores custos de produção.

A união dos diferentes aspectos expostos acima levou-nos a estudar um destes novos catalisadores que polimerizam eteno, os chamados complexos níquel-(α -diimina), que além de apresentar alta atividade e seletividade são economicamente viáveis.

O presente trabalho mostra o que acontece com um dos catalisadores de níquel proposto por Brookhart, o complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**) quando submetido à polimerização de eteno em altas pressões e temperaturas associado a um cocatalisador do tipo metilaluminoxano (MAO) e quais são as propriedades dos polietilenos assim obtidos.

2 .OBJETIVOS DA PESQUISA

Um grande esforço de pesquisa tem sido dedicado objetivando a geração de novas espécies catalíticas que possam levar à produção de polímeros capazes de substituir os materiais poliméricos atuais por materiais com propriedades inovadoras, com melhores desempenho e menores custos de produção.

O principal objetivo desta pesquisa foi o de buscar um processo alternativo para obtenção de polietilenos ramificados através da homopolimerização de eteno com o uso de catalisadores Níquel-(α -diimina), em particular o complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel(II) (**1**), associado ao cocatalisador metilaluminoxano (MAO), em condições de alta pressão e temperatura, nas quais o comportamento destes complexos ainda não era conhecido, com menores custos de produção que os processos atualmente utilizados para produção de PE ramificados.

Na busca de um processo alternativo de obtenção de PE ramificado, foi necessário realizar um estudo visando encontrar as melhores condições de reação no sentido de se obter maiores produtividades e melhores propriedades das poliolefinas obtidas. Este estudo foi realizado observando-se as propriedades dos PE obtidos em relação a certos parâmetros experimentais, tais como: tempo, temperatura de pré-aquecimento, quantidade de catalisador e pressão de eteno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE POLÍMEROS COM CATALISADORES NÍQUEL-DIIMINA

A química dos compostos diimina foi estudada primeiramente por Van Koten ⁽¹⁰⁾ e Tom Dieck ⁽¹¹⁾. Estes autores investigaram o uso do complexo $\text{Fe}(\text{diimina})_2$ na polimerização de acetileno. Não havendo um interesse imediato para o uso em polimerização de etileno. A primeira vez que se mencionou a obtenção de polietileno com o uso de complexos Ni-(diimina) foi em por 1990 por Pörschke e colaboradores. ⁽¹²⁾

No entanto, o grande avanço nos estudos deste tipo de catalisadores se deu a partir de 1995, quando Brookhart e colaboradores ⁽⁹⁾ mostraram que complexos catiônicos do tipo $[(\text{ArN}=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{NAr})\text{M}(\text{CH}_3)(\text{OEt}_2)]^+ [\text{BAr}']^-$ onde M = níquel ou paládio, R = H, Me ou Bu, Ar : 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{i-Pr})_2$ ou 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ e Ar' = 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ com ligantes diiminas com grande impedimento espacial eram capazes de converter eteno e α -olefinas em polímeros de elevado peso molecular, com microestruturas únicas. Estes autores constataram que estes catalisadores, que passaram a serem conhecidos como complexos de níquel ou paládio-(α -diimina), eram capazes de polimerizar eteno gerando tanto polietileno (PE) linear quanto polietileno ramificado, dependendo da estrutura dos ligantes incorporados ao catalisador e das condições reacionais. Os autores trabalharam em baixas temperaturas, entre 0 e 25°C e observaram que na medida em os valores de temperaturas foram elevados, houve um aumento significativo no número de ramificações e uma diminuição nos valores de Mw e Tm.

Em 1996, a Universidade da Carolina do Norte e a empresa E. I. Du Pont De Nemour's depositaram uma extensa patente cobrindo a classe dos catalisadores de níquel e paládio-(α -diimina), o seu uso para polimerização de olefinas e os materiais obtidos com tais catalisadores ⁽¹³⁾. Esta patente serviu de base para o estabelecimento do processo Versipol, anunciado para comercialização pela empresa Du Pont, no qual olefinas são polimerizadas empregando complexos de paládio ou níquel-(α -diimina) como precursores catalíticos. Embora os autores afirmem nas reivindicações cobrirem temperaturas de -100 a 200°C, nos exemplos a temperatura máxima usada foi de 80°C. Nas reivindicações nada foi

dito a respeito da pressão utilizada. Nesta patente aparecem alguns exemplos onde se utilizam pressões de até 69 atm (exemplos 396 ao 400).

Em 1997, de Souza e colaboradores ⁽¹⁴⁾ polimerizaram eteno obtendo PE com propriedades intermediárias entre o PEAD e o PEBD, utilizando baixas pressões e temperaturas, que variaram de 1 a 15 atm e de -10 a 25°C, respectivamente. Estes autores mostraram que o complexo $[\eta^3\text{-metalil-Ni-}\alpha\text{-diimina}]\text{PF}_6$ também é altamente ativo na polimerização de eteno quando combinado com cloreto de dietilalumínio. Este complexo utiliza o contra-ânion PF_6^- , ao invés de BAr'_4^- que apresenta custo elevado. A atividade deste sistema catalítico é sensível ao tipo de solvente: o sistema que emprega clorobenzeno apresentou maior atividade que o sistema usando tolueno. A explicação sugerida foi de que ocorre formação de maior quantidade dos centros ativos catiônicos no meio mais polar como o clorobenzeno.

Em 1998, Schleis e colaboradores ^(15,16) demonstraram o efeito de substituições sobre o fragmento 1,4-diazadieno constituintes dos catalisadores níquel-diimina, ou paládio-diimina, sobre a reatividade na polimerização de eteno e sobre a estrutura do polímero formado. Foi mostrado, através de estruturas obtidas por difração de raios-X, que o padrão de substituição nas posições 2 e 3 do ligante α -diimina pode influenciar significativamente a conformação dos substituintes 2,6-diisopropilfenil e, por conseqüência, influenciar em sua reatividade e nas propriedades dos polímeros obtidos. Os autores constataram também, que os complexos níquel-(α -diimina) com ligantes diimina quirais, obtidos a partir de derivados da canforquinona, também são ativos na polimerização de eteno e 1-hexeno. O número de ramificações e o peso molecular dos polímeros dependem do impedimento espacial provocado pelos substituintes arila ligados aos nitrogênios do grupo imina.

Em 1999, Laine e colaboradores ⁽¹⁷⁾ observaram que complexos de níquel ou cobalto contendo ligantes piridino-imina, em combinação com MAO, mostram-se ativos na polimerização de eteno. Estes autores também observaram que os catalisadores a base de níquel produzem polímeros com ramificações predominantemente do tipo metila. Ainda no mesmo ano, Mecking e colaboradores ⁽¹⁸⁾ mostraram que combinações de catalisadores níquel-(α -diimina) e zirconoceno ou ferro(triazatrieno) e zirconoceno, produzem uma mistura de homo-polietilenos lineares e ramificados. Os autores afirmam também que a

adição de hidrogênio na combinação níquel-(α -diimina) zirconoceno reduz o peso molecular do polímero linear.

Em 1999 de Souza e colaboradores ⁽¹⁹⁾ analisaram os efeitos do tempo e da temperatura de reação na polimerização de eteno sobre os valores de produtividade e de peso molecular e sobre a microestrutura e as propriedades térmicas dos polímeros obtidos, utilizando o catalisador 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel(II) (**1**) associado a cocatalisadores como TMA ou TiBA . Os tempos de reação que foram utilizados nas reações variaram de 20 a 120 min, os valores de temperatura foram de 0°C, -20 e 30°C, as pressões utilizadas de 1,08 atm, a quantidade de catalisador (representada daqui por diante como [Ni]) foi de 125 μ móis e a razão Al/Ni de 200. Quando foi estudado o sistema 1/TiBA também foram utilizadas razões Al/Ni de 1000. As polimerizações de eteno que utilizaram o sistema 1/TMA mostraram ter dependência com o tempo e com a temperatura de reação. O sistema manteve a produtividade ao longo dos 120 min de polimerização. A produtividade aumentou com o aumento da temperatura, de -20 até 0°C, e após este intervalo diminuiu, com o aumento da temperatura, de 0 para 30°C. O polietileno apresentou um alto peso molecular: 497.000 g/mol na polimerização efetuada na temperatura de -20°C por uma hora. O peso molecular diminuiu com o aumento da temperatura, e a polidispersão aumentou com o aumento da temperatura. O peso molecular aumentou com o tempo de polimerização na temperatura mais baixa (-20°C), entretanto, este efeito de aumento de peso molecular com o tempo foi atenuado com o aumento da temperatura para 30°C. A cristalinidade do polietileno diminuiu com o aumento da temperatura de polimerização. No sistema 1/TiBA a produtividade do sistema aumentou com o aumento da temperatura de -20 para 0°C, e diminuiu com o aumento da temperatura de 0 para 30°C. A produtividade foi semelhante ao sistema 1/ TiBA, com valores superiores a 100 kg/mol_{cat}. O sistema manteve a produtividade ao longo dos 120 min de polimerização, exceto na temperatura de -20°C, em que a produtividade diminuiu com o aumento do tempo de polimerização. O peso molecular aumentou com o tempo de polimerização na temperatura de -20°C, e nesta temperatura a polidispersão foi inferior a 2,0. Além disso, a distribuição de peso molecular foi modificada pelo tempo de polimerização nesta temperatura, aumentando quando a temperatura aumentou de -20 para 0°C, e diminuindo quando a temperatura aumentou de 0 para 30°C. A cristalinidade do

polietileno aumentou com a diminuição da temperatura de polimerização. O polietileno sintetizado a -20°C durante 120min teve cristalinidade de 53%, similar a um polietileno linear, já o polietileno sintetizado a 30°C durante 120min teve uma cristalinidade inferior a 5%. Os autores observaram também que um aumento da relação molar alumínio/níquel de 200 para 1000 diminui a produtividade do sistema.

Em 2000, Gates e colaboradores ⁽²⁰⁾ estudaram o efeito da estrutura dos ligantes diimina nas propriedades dos polietilenos, e mostraram que no complexo tetraédrico $(\text{ArN}=\text{C}(\text{An})\text{C}=\text{NAr})\text{Ni}(\text{Br})_2$, onde $\text{Ar} = 2\text{-Me-6}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_6\text{H}_3$, e $\text{An} = \text{C}_{12}\text{H}_6$ (usualmente chamado de antracênica), o plano dos anéis arila ligados aos nitrogênios estão em posição quase perpendicular ao plano formado pelo níquel e os nitrogênios dos ligantes, conforme mostrado na Figura 1.

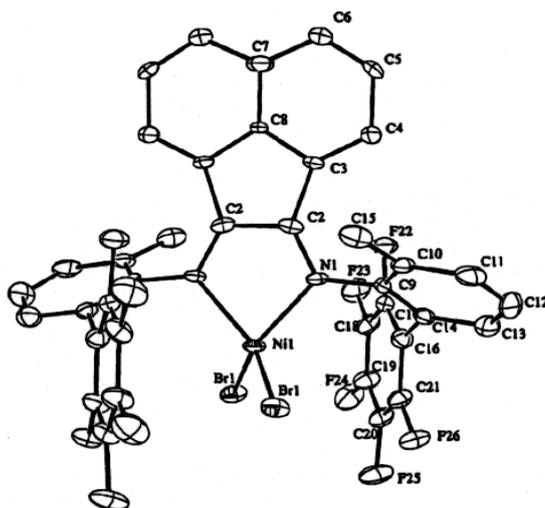


Figura 1: Estrutura do complexo Ni- α -diimina-Br₂ obtida por difração de raios-X.

Em 2000, Brookhart e colaboradores ⁽²¹⁾ publicaram um artigo de revisão descrevendo os avanços sobre a catálise de metais de transição na homopolimerização e copolimerização de eteno. Nesta revisão foram discutidos mecanismos de síntese de catalisadores, mecanismos de crescimento de cadeia, estruturas, atividade assim como a influência destes fatores na estrutura dos polímeros resultantes.

Em 2001, Brookhart e colaboradores⁽²²⁾ colocaram em evidência a ocorrência de polimerização viva do eteno utilizando um catalisador de paládio, numa temperatura de 5°C e pressões de eteno na faixa de 7 a 27 atm. Segundo os autores a combinação de baixas temperaturas e altas pressões leva à melhoria da estabilidade do catalisador e ao aumento da velocidade de iniciação, gerando polietilenos com polidispersão de 1,05 com um aumento da massa molecular com o tempo de reação.

Em 2001, de Souza e colaboradores publicaram dois artigos no que diz respeito ao estudo das polimerizações de eteno com o uso de catalisadores níquel–diimina. No primeiro artigo⁽²³⁾, os autores realizaram testes de polimerização de eteno, utilizando a combinação de dois catalisadores, o complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**), com o complexo rac-etileno-bis (IndH₄)ZrCl₂ (**2**), onde o fragmento IndH₄ significa 4,5,6,7-tetrahidro-1-η⁵-indenil, ativados com MAO em tolueno. As polimerizações foram realizadas numa pressão de eteno próxima a 1,0 atm e em três diferentes temperaturas (0, 30 e 50°C). A quantidade de catalisador, [M], que corresponde concentração total dos metais (Zr mais Ni) foi de 5 μmol, respeitando uma razão Al/[M] de 500. Os autores observaram qual o efeito da temperatura e da fração molar de zircônio (χ_{Zr}) na produtividade do sistema. Foi constatado que nas polimerizações realizadas nas temperaturas de 0 e 50°C a produtividade aumentou linearmente com a (χ_{Zr}). Já na temperatura de 30°C a produtividade alcança um valor máximo de 8,19.10³ kg/mol_{cat.h}. para χ_{Zr} igual a 0,67, indicando que não existe uma relação linear entre a produtividade e a (χ_{Zr}), nesta temperatura. Os polietilenos obtidos nos testes foram analisados por DSC, GPC e SEM. Os PE obtidos nas temperaturas de 0 e 30°C mostraram uma distribuição de peso molecular monomodal com distribuições estreitas de polidispersão. Porém, numa temperatura mais alta de reação (50°C), quando se utilizou uma χ_{Zr} igual a 0,10, dois diferentes polietilenos foram produzidos, um PE amorfo, com características de borracha, que apresentou um valor de Mw de 83.10³ g/mol e um PE linear de alta densidade que apresentou um valor de Mw de 84 x 10³ g/mol. A análise de DSC do PE obtido na temperatura de 0°C (χ_{Zr} entre 0,25 e 0,50) mostrou a presença de duas temperaturas de amolecimento (T_m), uma correspondente ao PE linear e outra ao PE ramificado, indicando a baixa compatibilidade entre as fases. Observaram também, através da análise de SEM,

que o PE ramificado obtido na temperatura de 0°C formou uma grande quantidade de pequenos agregados dispersos no polietileno linear, por outro lado, o polímero obtido na temperatura de 30°C apresentou partículas com formas largas, que mostraram uma baixa compatibilidade com o polietileno linear.

No segundo artigo ⁽²⁴⁾ os autores polimerizaram eteno usando uma combinação do complexo 1,4-bis(2,6-(iPr)₂C₆H₃)acenaftenodiimina-Cl₂-Ni(II) (**1**) e [Tp^{Ms*}] TiCl₃ (**3**), onde Tp^{Ms*}=hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il)(5-mesitilpirazol-1-il), associados ao MAO como cocatalisador, em tolueno. As reações de polimerização foram realizadas em pressões de eteno em torno de 1,0 atm, numa temperatura de 30°C e com um tempo de reação de 0,5 h, respeitando a razão Al/[M] de 500, variou-se os valores χ_{Ni} entre 0 e 1,0. Os autores estudaram qual a influência da fração molar de níquel (χ_{Ni}) na produtividade do sistema, nos valores de índice de fluidez e na viscosidade intrínseca dos polímeros. Observou-se que quando foi utilizada uma fração molar de níquel (χ_{Ni}) de 0,75 obtiveram-se os maiores valores de produtividade e índices de fluidez dos polímeros, 1400 kg /mol_{cat}.h e 0,13 g/10 min respectivamente, entretanto a viscosidade intrínseca foi mínima, um valor de 2,24 dL/g quando comparada aos polietilenos obtidos em diferentes valores de χ_{Ni} .

Em 2002, de Souza e colaboradores ⁽²⁵⁾ mostraram que o catalisador 1,4-bis(2,6-(iPr)₂C₆H₃)acenaftenodiimina-Cl₂-Ni(II) (**1**) associado ao MAO como cocatalisador é ativo na polimerização de eteno. Os autores obtiveram polietilenos hiper-ramificados (HBPE) em condições apropriadas de reação. O sistema (**1**)/MAO mostrou-se ativo em solventes como ciclo-hexano e tolueno em altas temperaturas como 80°C e baixas pressões (entre 1 e 15 atm). Os polímeros obtidos apresentaram elevados pesos moleculares, atingindo valores superiores a 467 kg.mol⁻¹ e elevadas taxas de ramificação, superando 218 ramificações/1000 átomos de carbono. Neste mesmo ano, Fangming e colaboradores ⁽²⁶⁾ utilizaram o complexo [2,6-(Me)₂C₆H₃-N=C(Me)C(Me)=N-2,6-(Me)₂C₆H₃]NiCl₂ ativado com MAO para polimerizar eteno obtendo polietilenos ramificados. Os autores realizaram um estudo em relação aos parâmetros experimentais: quantidade de catalisador, relação molar Al/Ni, tempo, temperatura, grau de ramificações e peso molecular. Foi observado que com o aumento da temperatura houve um aumento no número de ramificações dos polímeros e que o número de ramificações não teve relação com a razão Al/Ni utilizada.

Confirmou-se por RMN ^{13}C que os polietilenos sintetizados em temperaturas superiores a 20°C apresentaram ramificações metil, etil, propil, butil, amil além de ramificações longas.

Em 2003, Gibson e colaboradores ⁽²⁶⁾ publicaram uma extensa revisão bibliográfica a respeito dos catalisadores α -diimina na polimerização de etileno. Neste trabalho os autores destacam os desenvolvimentos no design e na aplicação dos sistemas catalíticos não-metalocênicos que têm sido desenvolvidos desde 1998.

Em 2003, de Souza e colaboradores ⁽²⁷⁾ produziram blendas de LPE/BPE utilizando um sistema catalítico homogêneo binário composto pelos complexos 1,4-bis(2,6-(iPr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$)acenaftenodiimina- Cl_2 -Ni(II) **(1)** e/ou **(2)** rac-etileno-bis(IndH $_4$)ZrCl $_2$, onde o fragmento IndH $_4$ significa 4,5,6,7-tetrahidro-1- η^5 -indenil, ativados com MAO em hexano. As polimerizações foram realizadas numa pressão de eteno próximas a 1,0 atm em três diferentes temperaturas (0, 30 e 50°C). A quantidade de catalisador, [M], que corresponde concentração total dos metais (Zr mais Ni) foi de 5 μmol , respeitando uma razão Al/Ni de 500. Os autores observaram qual o efeito da temperatura e da fração molar de zircônio (χ_{Zr}) na produtividade do sistema. Foi constatado que nas polimerizações realizadas na temperatura de 30°C a produtividade diminuiu linearmente com a (χ_{Zr}). Já nas temperaturas de 0 e 50°C nenhuma relação entre a (χ_{Zr}) e a produtividade foi observada. Os valores de peso molecular das blendas de LPE/BPE variaram de 222 a $470 \cdot 10^3$ g/mol com valores de dispersão em torno de 2,0. As análises de DSC das blendas produzidas no laboratório, na temperatura de 0°C , mostraram que existe uma forte relação de dependência entre os valores encontrados de T_m com os valores de χ_{Zr} utilizados. A análise de DMTA mostrou que diferentes materiais poliméricos foram produzidos e que a resistência à tração varia de acordo com a χ_{Zr} . A morfologia da superfície das blendas de PELBD/BPE produzidas a 30°C revelaram uma baixa miscibilidade entre as fases de PE resultando na formação de uma estrutura similar a uma teia de aranha “cobweb structure” para χ_{Zr} igual a 0,25 depois de extraído com o-xileno.

Em 2004, AlObaidi e colaboradores ⁽²⁸⁾ utilizaram complexos níquel-(α -diimina), do tipo: (ArN=C(An)-C(An)=NAr)NiBr $_2$ **(4)**, (ArN=C(Me)-C(Me)=NAr)NiBr $_2$ **(5)** e ArN=C(H)-C(H)=NAr)NiBr $_2$ **(6)**, onde An: acenafteno e Ar: 2,6-(i-Pr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, associados a um cocatalisador metilaluminoxano modificado MMAO (65,9 mol% metano e 31,7 mol%

isobutano) para polimerizar eteno. Fizeram um estudo em relação aos parâmetros experimentais de reação, utilizando pressões que variaram de 0,2 a 24 atm, tempos entre 10 e 20 min, temperaturas de 10 a 60°C e quantidade de catalisador entre 0,5 e 2,38 μmol , respeitando a razão Al/Ni de 3000. Os autores verificaram que com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura houve uma diminuição no número de ramificações, aumentando a T_m e a cristalinidade dos polímeros. Os autores verificaram também que a atividade dos catalisadores aumentou na seguinte ordem: (4) > (6) > (5).

O conjunto de trabalhos acima citados demonstra o interesse constante no aprimoramento das técnicas de polimerização. Em particular, foi mostrado que a partir da década de 90 cresceu muito o interesse do desenvolvimento de novos catalisadores “não metalocênicos” para a polimerização de olefinas, em particular aqueles baseados nos metais de transição da direita da tabela periódica, com destaque para o níquel, paládio e ferro.

Particularmente importante foi a demonstração de que catalisadores de níquel ou paládio-(α -diimina) são ativos para homopolimerização de eteno e são os únicos catalisadores de metais de transição conhecidos atualmente que têm a capacidade de criar ramificações pelo processo de deslocamento sobre a cadeia, conhecido em língua inglesa como “chain-walking”⁽²⁹⁾.

3.2. TIPOS DE POLIETILENOS

O polietileno (PE) é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e a suas propriedades. A estrutura básica de um PE é uma cadeia contendo n unidades monoméricas do tipo $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$. No polietileno comercial, o grau de polimerização n , varia entre 400 e 50.000.⁽³⁰⁾

O que diferencia os principais tipos de polietilenos é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos, que se diferenciam pelo tipo de catalisador utilizado e pelas diferentes condições experimentais.

Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam diretamente na densidade, na cristalinidade, nas propriedades e nas aplicações desses polímeros.⁽²⁾

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, quatro tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos. ⁽²⁾

- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD ou ULDPE)
- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)

3.2.1. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno de alta densidade é produzido industrialmente utilizando duas classes de catalisadores: uma sendo a dos catalisadores Ziegler-Natta e a outra a dos catalisadores de trióxido de cromo suportado em sílica ou alumina (Processo Phillips Petroleum Co. (1961)). ⁽³⁰⁾

Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80°C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra inclusive à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100°C. ⁽²⁾

No processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas (inferiores a 100°C). Neste processo, é empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. ⁽²⁾

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; com isso as forças intermoleculares (Van der Waals) podem agir mais intensamente, e como conseqüência, a cristalinidade aumenta, sendo maior que no caso do (PELBD). Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperaturas mais altas. ⁽²⁾

O PEAD possui uma estrutura altamente cristalina (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Sua temperatura de fusão cristalina é de aproximadamente 132°C e sua densidade está situada entre 0,960 e 0,970 g.cm⁻³. ⁽²⁾

3.2.2. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)

O primeiro processo comercial de produção de PELBD foi realizado empregando polimerização em solução, criado pela empresa Du Pont em 1962. Neste processo era realizado a copolimerização de 1-octeno e eteno, com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo.⁽³⁰⁾

Atualmente o polietileno linear de baixa densidade pode ser produzido comercialmente com catalisadores: Ziegler-Natta heterogêneos à base de cromo, metallocenos e, ainda, com Ziegler-Natta e metallocenos simultaneamente.

Entre os processos que utilizam catalisadores a base de cromo está o processo em suspensão da Phillips Petroleum que utiliza como comonômero o 1-buteno e onde o catalisador de cromo está suportado em sílica.

O processo industrial que utiliza dois catalisadores diferentes é o processo misto da Borealis (BORSTAR). Nele há a presença de dois reatores, um loop em suspensão e outro em fase gás. Um deles utiliza catalisador Ziegler –Natta e, o outro, utiliza catalisador metalloceno, ambos suportados.⁽²⁾

O PELBD (Figura 2) é um copolímero de eteno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). É caracterizado por apresentar moléculas lineares sem ramificações longas, sendo comum a presença de ramificações curtas.



Figura 2: Tipos de ramificações do Polietileno de Linear de Baixa Densidade (PELBD).⁽²⁾

Devido ao baixo teor de ramificações, estes polímeros possuem cristalinidade entre 25 e 75%, sua temperatura de fusão situa-se entre 122 e 133°C e, sua densidade pode variar entre 0,915 e 0,970 g.cm⁻³.⁽³⁰⁾

3.2.3. POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O processo para produção do polietileno de baixa densidade utiliza altas pressões que variam entre 1000 e 3000 atm e altas temperaturas (100°C e 300 °C), condição característica da polimerização via processo iniciado por radicais livres. As reações via radical livre, normalmente são realizadas com iniciadores como o oxigênio ou peróxidos orgânicos. A reação apresenta-se altamente exotérmica, este fato combinado com as altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações nas moléculas, ramificações curtas (SCB-Short Chain Branches) e ramificações longas (LCB-Long Chain Branches), as quais tem uma importante relação com as propriedades do polímero. A presença de ramificações determina o grau de cristalização e as temperaturas de transição.

O PEBD (Figura 3) é um polímero parcialmente cristalino (50–60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115 °C. A densidade do PEBD situa-se entre 0,915 e 0,930 g.cm⁻³.^(2,30)



Figura 3: Tipos de ramificações do Polietileno de baixa densidade (PEBD).⁽²⁾

As condições de polimerização para obtenção do PEBD demandam consideráveis capitais de investimento, por isso observa-se que não há novas plantas industriais para a produção deste tipo de polímero.

Os principais processos industriais de polimerização de eteno via radial livre são realizados em dois tipos diferentes de reatores: reator autoclave (Processo ICI /2000 atm) e reator tubular (Processo BASF 3000 atm), ambos atuando em altas temperaturas (entre 150°C e 300°C). Estes reatores originam diferentes estruturas de polietilenos de baixa densidade. Os polímeros obtidos por autoclave possuem três vezes mais ramificações longas (20LCB) do que os produzidos por reator tubular (7LCB).⁽³⁰⁾

3.2.4. POLIETILENO DE ULTRABAIXA DENSIDADE (PEUBD)

O PEUBD é o mais novo membro da família dos polietilenos. Entre 1993 e início de 1994, foram lançados no mercado mundial diferentes tipos de resinas poliolefinicas sintetizadas com catalisadores metalocênicos. Os catalisadores metalocênicos apresentam alta capacidade de incorporação de comonômeros α -olefinicos na cadeia polimérica, quando empregados em copolimerização. Devido a esse comportamento, os metalocenos dão origem a homopolímeros de eteno contendo ramificações longas, geradas a partir de cadeias polietilenicas já determinadas. A presença destas ramificações tem sido considerada a razão da boa processabilidade dos copolímeros de eteno-1-octeno produzidos pela Dow Chemical.⁽²⁾

Os copolímeros de eteno e 1-octeno, com teores acima de 20% em massa de comonômero, apresentam propriedades que os distinguem dos demais materiais elastoméricos devido à presença de ramificações longas e ao alto teor de 1-octeno incorporado, características estas que tornam a densidade do material muito baixa, e em conseqüência elevam as propriedades físicas, aumentam a resistência ao impacto, aumentam a transparência, facilitam o processamento, etc. A densidade deste polietileno é aproximadamente igual a $0,865 \text{ g.cm}^{-3}$.⁽²⁾

3.2.5. POLIETILENO DE ULTRA -ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

O polietileno de ultra- alto peso molecular (PEUAPM) é um polietileno de alta densidade, entre 0,930 e 0,940 g.cm⁻³ com temperatura de fusão (T_f) de 135°C e com cristalinidade em torno de 45%.⁽²⁾

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao empregado para produzir PEAD convencional. O processo pode ser em batelada ou contínuo. A maioria dos PEUAPM são produzidos pelo processo em lama, porém tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, hexano ou pentano. A pressão utilizada fica entre a pressão atmosférica e 30 Kgf/cm² e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200°C. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um triálquilaluminio.⁽²⁾

Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeias essencialmente lineares. O peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000, enquanto que o PEUAPM atinge valores de peso molecular viscosimétrico médio em torno de 3 x 10⁶ Daltons (ASTMD 4020).⁽²⁾

A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, alta resistência à fratura por impacto, boa resistência à corrosão, boa resistência à fadiga cíclica, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito.⁽²⁾

3.3. CLASSIFICAÇÃO DOS POLIETILENOS

Chum e colaboradores⁽³¹⁾ classificaram os copolímeros de eteno/1-octeno em quatro tipos. Esta classificação foi realizada, levando-se em conta o grau de cristalinidade e a densidade dos copolímeros.

A variação do número de ramificações, de 0 até 45 ramificações por átomo de carbono, produziu polímeros com densidades variando entre 0,860 g.cm⁻³ (muito baixa

densidade) até $0,960 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (alta densidade) e com o conteúdo de cristalinidade variando entre 10 e 70%.

Em cada um dos tipos de polímeros existiu uma morfologia predominante, conforme pode ser observado na Figura 4:

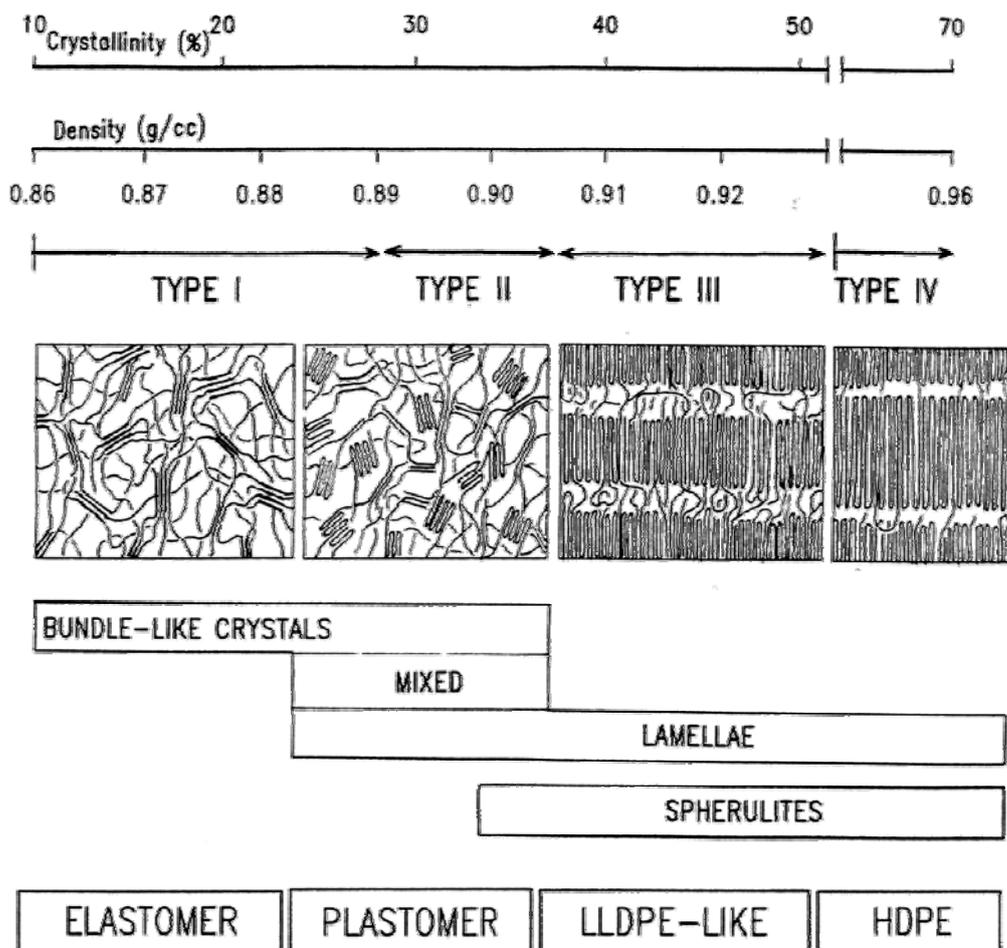


Figura 4: Classificação dos tipos de copolímeros de eteno/1-octeno de acordo com a morfologia e cristalinidade.⁽³¹⁾

Os polímeros do tipo I apresentaram a menor cristalinidade (de 10 a 20%) e a morfologia não apresentaram lamelas, mas sim grânulos alinhados, e as fronteiras destes domínios com a região amorfa apresentam-se difusos.

Nos polímeros do tipo II, estes grânulos alinhados eram maiores e suas fronteiras com a fase amorfa estavam mais bem delimitadas; a estrutura lamelar começou a se fazer presente.

Os polímeros do tipo III tiveram cristalinidades entre 35 e 48% e menos de 12 ramificações por 1000 carbonos. Desta forma, a quantidade de segmentos $-(CH_2)-$ foi suficiente para permitir o dobramento desta cadeia e formar a estrutura lamelar.

Os polímeros do tipo IV apresentaram alta cristalinidade e baixo teor de ramificação (1 ramificação curta /1000 carbonos) ou ausência de comonômeros por um processo atualmente conhecido como “chain-walking”.⁽²⁹⁾

Esta revisão bibliográfica teve como pretensão, mostrar que existem vários tipos de PE, e que estes se diferenciam pela presença ou não de ramificações na cadeia polimérica, que são geradas por diferentes mecanismos catalíticos de polimerização. Por isso, a escolha do catalisador é de relevante importância, pois, a partir do qual pode-se controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição das ramificações, características estas que influenciam diretamente a densidade, cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações destes polímeros.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador de níquel-diimina, empregado para realizar as reações de polimerizações de eteno, foi sintetizado no laboratório conforme os procedimentos descritos na literatura.⁽¹⁰⁾

Primeiramente sintetizou-se o ligante (Item 4.1.1) e, posteriormente, realizou-se a reação do ligante produzido com o sal de níquel (Item 4.1.3). Terminada a síntese foi feita à caracterização do catalisador utilizando-se as técnicas de IV e RMN.

4.1.1. SÍNTESE DO LIGANTE 1,4-BIS(2,6-DIISOPROPILFENIL)-ACENAFTENODIIMINA

O ligante, representado esquematicamente na Figura 5, foi sintetizado conforme método de síntese publicado anteriormente.⁽¹⁰⁾ Na Figura 5 é mostrada também, a numeração utilizada neste trabalho para os carbonos do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina.

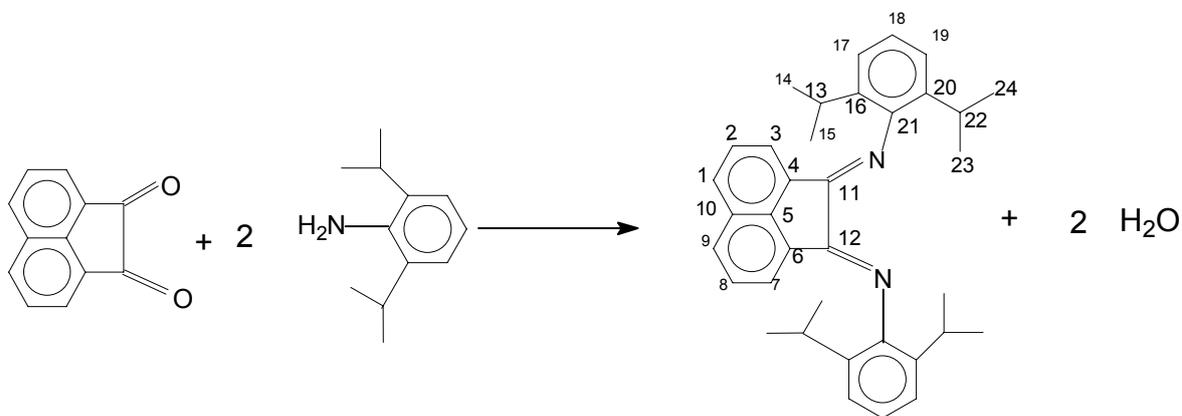


Figura 5: Esquema de reação para a síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

O procedimento típico foi o seguinte: em um tubo de Schlenk de 100 mL foram colocados 1,71 g de acenaftenoquinona ($C_{12}H_6O_2$) (182,18g/mol, 9,39mmol) e 3,2 mL de diisopropilanilina ($C_{12}H_{19}N$) (177,29g/mol, d=0,94g/mol, 19,2 mmol), 50 mL de metanol e 1mL de ácido fórmico. A mistura permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 24 h, sob atmosfera de argônio. Verificou-se a formação de um precipitado amarelo escuro. Deixou-se decantar e retirou-se o sobrenadante com o auxílio de uma pipeta Pasteur. O precipitado foi filtrado e lavado com 10 mL de metanol. O sólido formado foi recristalizado com 20 mL de diclorometano, e posteriormente removeu-se o solvente sob pressão reduzida. O sólido obtido foi seco até peso constante, obtendo-se 3,0 g do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina, apresentando um rendimento de 64 %.

A Figura 6 mostra o espectro de RMN 1H do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

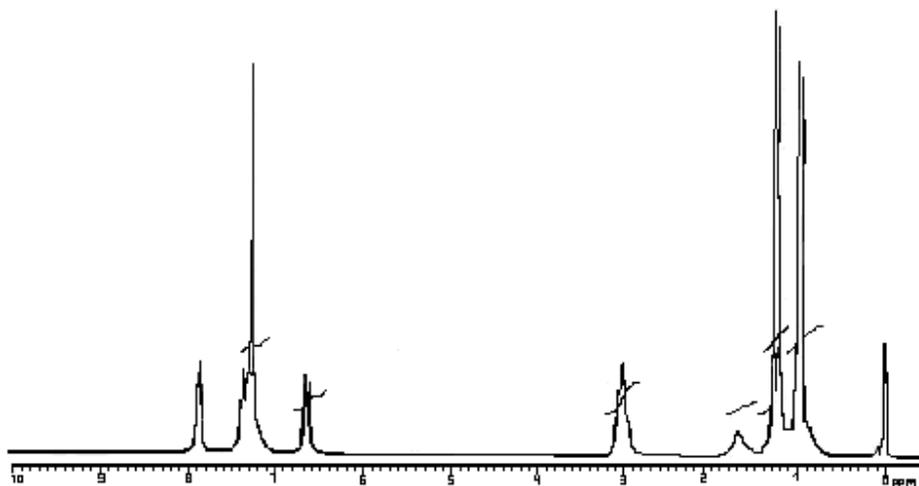


Figura 6: Espectro de RMN 1H do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

A análise de RMN 1H ($CDCl_3$, 200MHz, temperatura ambiente, δ em ppm) do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina resultou: δ 7,86 (d, 2H, $J=8.0$ Hz, An:Hp); δ 7,36 (m, 2H, $J=8.0$ Hz, An:Hm); δ 7,26 (m, 6H, Ar:Hm e Ar: Hp); δ 6,65 (d, 2H,

$J=7,2\text{Hz}$, Ar:Ho); δ 3,06 (m, 4H, CH de $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J=6,6$ e $6,8\text{Hz}$); δ 1,25 (d, 12H, $J=6,6\text{Hz}$, CH de $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); δ 0,99 (d, 12H, $J=6,6\text{Hz}$, CH de $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Além da análise de RMN ^1H , o ligante 1,4-bis (2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina foi analisado por RMN ^{13}C e IV, os dados resultantes para cada técnica foram os seguintes:

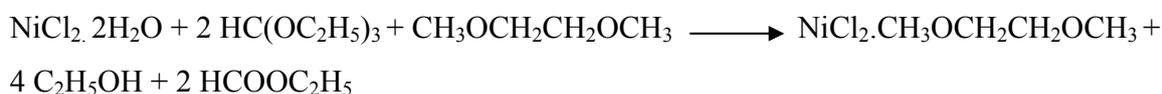
RMN ^{13}C (Desacoplado, CDCl_3 , 250MHz, temperatura ambiente, δ em ppm); δ 161,7 ($\text{C}_{11}, \text{C}_{12}$); δ 146,9 (C_{21}); δ 140,0 ($\text{C}_{16}, \text{C}_{20}$); δ 138,5 (C_4, C_6); δ 136,3 (C_5); δ 132,5 (C_{10}); δ 129,0 (C_1, C_9); δ 128,0 ($\text{C}_3, \text{C}_7, \text{C}_{18}$); δ 124,1 (C_2, C_8); δ 28,4 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{22}$); δ 23,6 ($\text{C}_{14}, \text{C}_{15}, \text{C}_{23}, \text{C}_{24}$).

IV(suspensão de nujol em KBr) : $\nu_{\text{C-H aromático}} = 2967 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2883 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-C}} = 1088 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1586 \text{ cm}^{-1}$.⁽³²⁾

4.1.2. PREPARAÇÃO DO COMPLEXO NiCl_2 (DME)

O complexo NiCl_2 (dme) foi sintetizado conforme método de síntese publicado na literatura⁽³³⁾. Em um tubo de schlenk de 250 mL foram colocados 4,28 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 13 mL de dimetoxietano seco e 9,4 mL de trietilortoformiato, sob atmosfera de argônio. A suspensão de coloração amarela clara foi mantida sob refluxo, na temperatura de 90°C e agitação por 2h. O meio reacional foi transferido para um funil, onde foi lavado com 40 mL de hexano seco. Na etapa final o sólido foi seco sob vácuo. O rendimento obtido foi de 98%.

A reação química de síntese do complexo NiCl_2 (dme) pode ser representada pela seguinte equação:



4.1.3. PREPARAÇÃO DO COMPLEXO 1,4-BIS(2,6-DIISOPROPILFENIL)-ACENAFTENODIIMINA - DICLORO-NÍQUEL (II) (1)

Em um tubo de Schlenk de 250 mL foram colocados 0,36g de $\text{NiCl}_2\cdot\text{dme}$, (219,7 g/mol, 1,63 mmol) e 0,85g do ligante (504,76g/mol, 1,7mmol), sintetizado no item 3.2.1. Adicionou-se, com o auxílio de uma seringa, 40 mL de CH_2Cl_2 . A solução foi mantida sob agitação, sob atmosfera inerte e à temperatura ambiente, até que todo níquel tivesse reagido (18h). Removeu-se o solvente à vácuo e filtrou-se o resíduo com quatro alíquotas de 10 mL de éter etílico. O sólido alaranjado obtido foi seco sob pressão reduzida. Obteve-se um rendimento de 98%.

A Figura 7 mostra a reação química de síntese do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediimina-dicloro-níquel (II) (1):

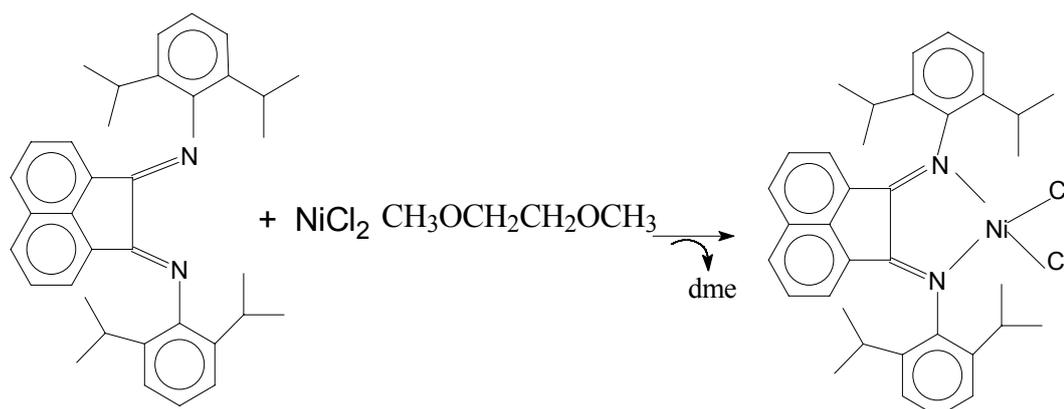


Figura 7: Esquema de reação química da síntese do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina-dicloro-níquel (II) (1) à partir do ligante.

A Figura 8 mostra o espectro de RMN ^1H do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**).

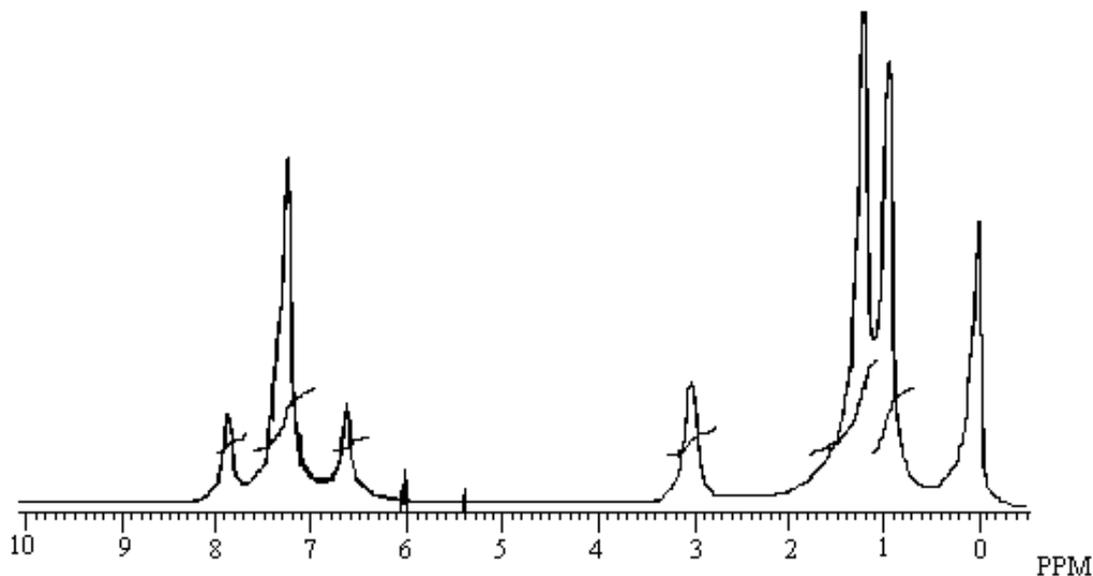


Figura 8: Espectro de RMN ^1H do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**).

A análise de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz, temperatura ambiente, δ em ppm) do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**) resultou:

δ 7,85(d, 2H, $J = 8.0$ Hz,); δ 7,52(m, 2H, Ar:Hm); δ 7,35(dd, 2H, $J = 8.0$ Hz, An: Hm); δ 7,21(m, 4H, Ar:Hm e Hp); δ 6,92 (m, 2H, Ar:Ho); δ 6,81 (d, 2H, $J = 6,9$ Hz, An: Ho); δ 1,38 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

As outras análises de caracterização obtidas para o precursor catalítico 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil) acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**) resultaram:

RMN ^{13}C (Desacoplado, CDCl_3 , 50MHz, temperatura ambiente, δ em ppm): δ 163,7 ($\text{C}_{11}, \text{C}_{12}$); δ 148,8 (C_{21}); δ 141,9 ($\text{C}_{16}, \text{C}_{20}$); δ 136,8 (C_4, C_6); δ 134,6 (C_5); δ 133,8 (C_{10}); δ 130,3 (C_1, C_9); δ 126,4 ($\text{C}_3, \text{C}_7, \text{C}_{18}$); δ 126,0 (C_2, C_8); δ 124,8 ($\text{C}_{17}, \text{C}_{18}$); δ 27,4 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{12}$); δ 27,4 ($\text{C}_{14}, \text{C}_{15}, \text{C}_{23}, \text{C}_{24}$).

IV(suspensão de nujol em KBr) : $\nu_{\text{C-H aromático}} = 2923 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2883 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-C}} = 1087 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1588 \text{ cm}^{-1}$.⁽³²⁾

4.2. POLIMERIZAÇÃO DE ETENO

Neste trabalho foi realizado um estudo referente ao comportamento do complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina -dicloro-níquel (II) (**1**), associado ao MAO como cocatalisador na polimerização de olefinas em condições de altas pressões e temperaturas, visando encontrar as melhores condições de reação no sentido de se obter os maiores valores de produtividade e as melhores propriedades das poliolefinas obtidas. Foi utilizada uma razão Al/Ni igual a 200 em todas as reações de polimerização.

Todas as reações de polimerização foram realizadas em atmosfera inerte, usando argônio, empregando-se a técnica de tubos de Schlenk⁽³⁴⁾, usando-se uma linha com sistema vácuo/gás inerte. O uso de atmosfera inerte foi necessário, pois, o catalisador utilizado, apresenta-se pouco estável nas condições de atmosfera normal.

Os solventes utilizados nas polimerizações foram todos secos e destilados sob atmosfera inerte. A vidraria foi seca em estufa a 110°C e, posteriormente, submetida a várias seqüências de vácuo/argônio antes de ser utilizada nas reações de síntese de catalisadores e nas polimerizações.

As soluções e os solventes foram manuseados e armazenados sob atmosfera de argônio, e transferidos com seringas previamente purgadas com gás inerte. A agitação das soluções foi feita através de agitadores magnéticos.

As polimerizações de eteno foram realizadas em um reator de aço inoxidável, com 450 mL de volume interno, modelo n° 4767, fabricado pela Parr Instrument Company, mostrado esquematicamente na Figura 9. Utilizou-se agitação mecânica com acionamento magnético.

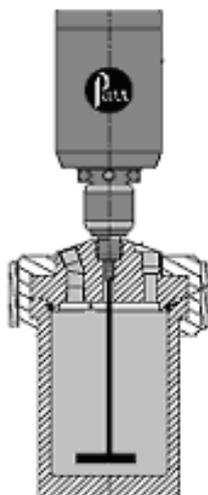


Figura 9. Reator Parr modelo n° 4767 utilizados nas polimerizações.

Em todas as polimerizações foi utilizada uma pipeta de adição de aço inox (Pressure pipet, volume de 50 mL) acoplada ao reator, fabricada pela Parr Instrument Company, mostrada esquematicamente na Figura 10. A utilização desta pipeta foi indispensável para que fosse possível realizar o estudo da temperatura inicial de reação.



Figura 10. Pipeta de adição acoplada ao reator para introdução de reagentes.

A Figura 11 mostra o sistema de polimerização apropriado para o estudo de altas pressões e temperaturas, composto pela pipeta de adição acoplada ao reator.

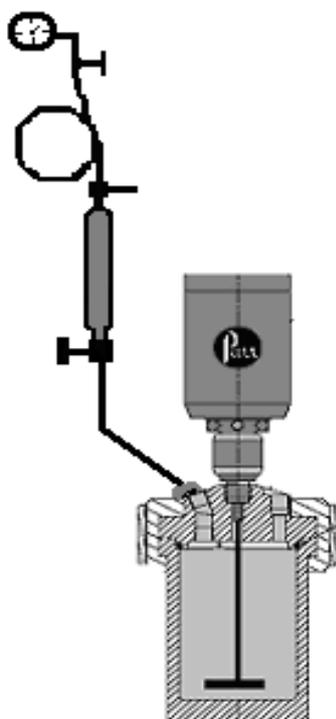


Figura 11: Sistema de polimerização para reações em altas pressões e temperaturas

O processo utilizado nas polimerizações foi realizado da seguinte maneira: o sistema foi purgado três vezes, com sucessivos ciclos de vácuo e preenchimento de argônio.

Quando o reator encontrava-se completamente em atmosfera de argônio, foram transferidos com o auxílio de uma seringa, que era previamente purgada com argônio, o solvente, 30mL de ciclo-hexano e o cocatalisador (MAO 5,21% p/p Al). Feito isso, o sistema era pré-aquecido até atingir a temperatura desejada e então o catalisador, que estava em solução com 20 mL de ciclo-hexano, era injetado no reator com o auxílio da pipeta de aço inox acoplada ao reator. Por fim, colocava-se a pressão desejada de eteno em batelada e escolhia-se um tempo de reação. As quantidades de catalisador e de MAO que foram utilizadas em cada reação respeitaram a razão Al/Ni de 200.

Terminada a polimerização, o polímero era precipitado em etanol (na realidade numa solução a 3% de HCl em etanol), permanecendo em agitação por 15 minutos. O polímero foi seco em uma estufa de vácuo, a 60°C, por dois dias para que então fosse caracterizado.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

A etapa de caracterização dos polímeros é fundamental, tanto para o entendimento do sistema catalítico quanto para o entendimento das propriedades dos polímeros.

Os polietilenos produzidos com os catalisadores níquel- α -diimina apresentam ramificações curtas que se formam pela ação do mecanismo *chain-walking*⁽²⁹⁾. A presença de ramificações altera a estrutura molecular da cadeia do polietileno e a identificação e quantificação de tais ramificações é importante na produção de homopolímeros de eteno. Duas ferramentas tem sido utilizadas no estudo das ramificações em polietilenos: a espectroscopia do infravermelho (IV) e a Ressonância Magnética Nuclear de carbono (RMN ¹³C) e de próton (RMN ¹H).

O grau de ramificação de cada polímero está diretamente relacionado com a sua cristalinidade. Quanto mais ramificado for um polietileno menor será a sua cristalinidade. Através da técnica de DSC é possível identificar o comportamento térmico das amostras, determinar o grau de cristalinidade e as temperaturas de amolecimento dos polímeros.

Devido ao mecanismo da polimerização, as inúmeras macromoléculas que resultam de uma polimerização não possuem necessariamente o mesmo peso molecular, as poliolefinas apresentam uma distribuição de pesos moleculares.

O peso molecular em poliolefinas pode ser avaliado com o uso da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), também chamado de cromatografia por exclusão de tamanho.

4.3.1. PREPARAÇÃO DE FILMES

Para as análises de DSC e IV ou para determinação da densidade dos polímeros sintetizados, foi necessária a preparação de filmes. Os filmes dos PE foram preparados em uma prensa hidráulica CARVER, modelo Monarch, a uma temperatura de 160°C. Colocou-se aproximadamente 1g de polímero entre filmes de PTFE. Este conjunto foi então colocado entre duas chapas metálicas e inserido entre as plataformas de uma prensa hidráulica com aquecimento controlado. Aproximou-se ao máximo as plataformas da prensa durante 3 minutos para que ocorresse a pré-fusão do polímero. Decorrido este tempo, as amostras foram submetidas a pressões de 2,5 kgf/cm² por mais 1 minuto. Depois de prensados, os filmes foram resfriados em nitrogênio líquido.

4.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O princípio do método consiste em passar um feixe incidente de radiação na região de infravermelho na amostra, que absorve parte desta energia incidente. O sistema detecta os sinais emitidos e usando a Transformada de Fourier gera o espectro de IV, permitindo a determinação do número de onda com maior sensibilidade.

Cada substância apresenta um modo particular de interação com o infravermelho, permitindo a sua identificação via análises comparativas com padrões e modos de vibração dos grupos químicos característicos.

Os espectros de IV foram realizados em um espectrômetro FTIR de Bomem Michelson MB-102. Utilizou-se para as análises filmes de polietilenos com espessura entre 10µm e 20µm, obtidos conforme procedimentos descritos no item 4.3.1. A faixa do número de onda utilizada foi de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. Nesta região, foi utilizado um padrão de poliestireno, de modo a padronizar-se os números de onda tendo-se uma imprecisão de ±1 cm⁻¹. O número de acumulações foi de 16 varreduras.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (RMN ^{13}C) E DE PROTON (RMN ^1H)

O princípio da espectroscopia de ressonância magnética é baseado na emissão de ondas na região de rádio-freqüência em núcleos orientados num forte campo magnético homogêneo, que absorvem e emitem energia de forma quantizada. A detecção desta energia característica permite obter informações sobre a estrutura molecular do composto em análise.

Esta espectroscopia tem sido muito utilizada para caracterizar a estrutura de polímeros. Através dela é possível determinar a taticidade, composição e número médio de unidades metilênicas até ramificações de maior tamanho. ^(35,36)

As ramificações são classificadas quanto ao número de átomos de carbono em metila, etila, propila, butila e pentila, e ramificações com seis ou mais átomos de carbono foram consideradas longas (Hx+). As ramificações foram consideradas isoladas se separadas por sete ou mais unidades $-\text{CH}_2-$. Além de isoladas, as ramificações metilas aparecem aos pares, isto é, separadas de outra ramificação por um determinado número de unidades $-\text{CH}_2-$. A Tabela I mostra a nomenclatura utilizada para designar cada tipo de ramificação.

Tabela I: Nomenclatura utilizada para identificar as ramificações no polietileno produzido com catalisador níquel-diimina. ⁽³⁷⁾

Ramificação	Nomenclatura
Metila	Me
Metila, separada por 2 unidades $-\text{CH}_2-$	1,4-Me
Metila, separada por 3 unidades $-\text{CH}_2-$	1,5-Me
Metila, separada por 4 unidades $-\text{CH}_2-$	1,6-Me
Etila	Et
Propila	Pr
Butila	Bu
Pentila	Pt
Hexilas ou Longas	Hx+
Hexilas ou Longas, separada por 2 $-\text{CH}_2-$	1,4-Hx+

Para realizar as análises de RMN ^{13}C dos PE sintetizados, foram colocadas em tubos de RMN de 10mm (diâmetro interno) 250 mg de amostra, 1,7 mL de diclorobenzeno (solvente) e 0,5 ml de benzeno deuterado. As amostras tiveram que ser aquecidas durante 4 horas, com o auxílio de um soprador térmico, para completa solubilização.

As análises foram realizadas num espectrômetro Varian Inova 300 operando na faixa de 75 MHz, a uma temperatura de 90°C. O “flip angle” foi de 70°C, o tempo de aquisição de 1,5 segundos, com tempo de relaxação de 4 segundos.

4.3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura DSC (Differential Scanning Calorimetry) foi conduzida com o objetivo de identificar o comportamento térmico das amostras, determinar o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão dos polietilenos obtidos.

O calorímetro TA DSC 2010 foi utilizado para as análises, e as amostras foram preparadas a partir de filmes de polietilenos, preparados conforme item 4.3.1. Discos cortados destes filmes foram colocados em pequenas painelas de alumínio até uma massa de 10mg. As painelas foram colocadas abertas no aparelho e as análises foram realizadas sob fluxo constante de nitrogênio gasoso.

A programação utilizada no equipamento, com dois ciclos de 40 a 180°C foi a seguinte:

- a) aquecimento desde 40°C até 180°C, a uma taxa de 10°C/min (permanência nesta temperatura por 5min);
- b) resfriamento até -20°C, a uma taxa de 10°C/min (permanência nesta temperatura por 5min);
- c) aquecimento até 180°C, a uma taxa de 10°C/min

O resultado desta análise é representado por um termograma, geralmente um gráfico, que apresenta o sinal em unidades de energia transferida por massa de amostra na ordenada (Watts/g, por exemplo) e temperatura na abscissa, isto é, o calor específico a uma pressão constante em função da temperatura, $C_p(T)$.

No termograma de poliolefinas, podem ser observadas mudanças estruturais, tais como, a cristalização e a temperatura de fusão (T_f) dos polietilenos. As transformações endotérmicas ou exotérmicas aparecem como picos.

As temperaturas de fusão (T_f) e o grau de cristalinidade (χ_c) dos PE foram determinados durante a segunda varredura do aquecimento. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado através da comparação entre a entalpia de fusão determinada durante a calorimetria e a entalpia de fusão do polietileno considerado perfeitamente cristalino, 293,6 j/g⁽³⁰⁾.

4.3.5. CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL (GPC) OU CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

Esta técnica é aplicada basicamente para determinação do peso molecular (M_w), e da polidispersão (M_w/M_n) dos polímeros.

O princípio deste método baseia-se na separação de diferentes moléculas em solução através da diferença do seu tamanho efetivo ou volume hidrodinâmico. A separação é feita pela injeção da solução em fluxo contínuo de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenômeno ocorre porque as moléculas com pesos moleculares menores entrarão nos poros mais facilmente, retardando seu fluxo, enquanto os maiores precisarão de menor tempo de eluição para percorrer a coluna.

Os valores de M_w/M_n são sempre maiores ou iguais a 1. Quando $M_w = M_n$, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento. Quando a diferença de M_w e M_n é pequena, a dispersão de massa molar é dita estreita. Polímeros vivos possuem uma polidispersão bem estreita, idealmente igual a 1, enquanto polímeros ramificados apresentam-na muito larga.⁽³⁸⁾

A Tabela II mostra exemplos da polidispersão de algumas polimerizações comerciais.

Tabela II: Valores de polidispersão característica de algumas classes de polímeros.

(38)

Tipo de polímero	Mw/Mn
Polímeros vivos (polimerização aniônica)	1,01 a 1,05
Polímeros de condensação	2,0
Polímeros de adição	2,0-5,0
Polímeros de coordenação	8,0 a 30
Polímeros ramificados	10 a 50

Para análise dos polietilenos sintetizados, utilizou-se um cromatógrafo Waters, modelo 150CV, com bomba de fluxo constante, sistema de injeção de amostras automático, equipado com três colunas de separação UltraStyragel, HT3, HT4 e HT6 (porosidade de 10^3 \AA , 10^4 \AA e 10^6 \AA , respectivamente), operando a alta temperatura (140°C) com corridas de 50 minutos.

Para avaliação do peso molecular (Mw) e da polidispersão (Mw/Mn) dos PE sintetizados, foi necessário primeiramente fazer uma curva de calibração universal, obtida através de padrões de poliestireno (fornecidos pela Braskem). O sistema de aquisição de dados, processo e relatório utilizado foi o Millennium 2010. O solvente utilizado nas análises foi o 1,2,4- triclorobenzeno (TCB) que foi primeiramente destilado e aditivado com 0,05g/L de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) e posteriormente filtrado, permanecendo em banho de ultra-som por 30min.

Para realização das medidas dos diferentes valores de (Mw) dos polietilenos, foram pesadas em vials de inox, 2,5 mg de amostra em volume de 2,5 mL de TCB purificado.

Antes de serem injetadas no aparelho, as amostras permaneciam em estufa a 150°C por 1h, para garantir a completa solubilização.

4.3.6. INDICE DE FLUIDEZ (MFI)

O (MFI) dos PE obtidos foi determinado a uma temperatura de 190°C , utilizando-se uma pressão correspondente apenas à massa do pistão, 0,325 kg, numa adaptação do método D 1238-95 da ASTM ou ISO 1133-1991⁽³⁹⁾. Não foi possível realizar os testes de

MFI com pesos superiores ao do pistão, pois, o polímero fluía extremamente rápido, dificultando a leitura da medida e diminuindo muito o número de ensaios.

A massa de polímero que foi utilizada em cada teste, foi de 2,5 g. Os polietilenos foram cortados em tamanhos adequados para permitir sua introdução dentro do cilindro, por onde permaneciam durante 420s, para sua completa fusão, para em seguida começarem-se os cortes. Os resultados obtidos foram resultados da média de um número mínimo de dez ensaios, empregando uma taxa de corte de 60s.

4.3.7. DENSIDADE

A técnica utilizada para determinação da densidade dos polímeros é uma adaptação do método D 792-91 da ASTM ⁽⁴⁰⁾.

No que diz respeito à preparação do corpo de prova, a norma ASTM D 792-91 ⁽⁴⁰⁾ estipula que o corpo de prova deve ser um corpo único cujo volume não deve ser menor do que 1 cm³ com superfícies lisas. Aconselha-se que para cada 1 g de peso do corpo de prova, que o mesmo tenha no mínimo 1 mm de espessura. Por isso, para poder realizar a determinação da densidade de um dos polietilenos sintetizados, foi necessário confeccionar um filme, conforme descrito no item 4.3.1.

A técnica empregada para a determinação da densidade do PE baseia-se no princípio de Arquimedes: um corpo submerso num líquido recebe em todos os pontos uma pressão exatamente igual à pressão que o líquido que foi deslocado recebia. Isto é, o fluido exerce sobre o corpo uma força “F” denominada “empuxo”, dirigida de baixo para cima, igual ao peso do fluido que ocupava originalmente o volume limitado pela superfície de contorno, e cuja linha de ação passa pelo centro original de gravidade. Ou seja, todo corpo mergulhado num líquido vai deslocar uma massa de líquido delimitada pelo volume do corpo, e esta massa corresponde ao volume do líquido que foi deslocado.

O princípio deste equipamento é determinar a massa de líquido que será deslocada pelo corpo, e com isso se determinar o volume desta massa deslocada, sabendo-se o valor da densidade do líquido, e desta forma é possível se determinar a densidade do corpo. O líquido utilizado foi álcool etílico PA. A densidade do líquido é determinada através da medição do peso de um corpo de prova denominado “Rummann Plumet”, que apresenta um volume de 10 cm³ e peso de 30g, dentro e fora do álcool etílico.

O procedimento para determinar a densidade do líquido foi realizado da seguinte maneira: primeiramente determinou-se o peso do corpo de prova, “Rummann Plumet”, no ar. Em seguida, colocou-se na balança um béquer com o álcool etílico PA onde foi colocado o Rummann dentro, de modo que todo o peso do Rummann ficasse imerso no líquido e então foi determinado o peso do sistema.

Utilizou-se a seguinte expressão para determinar a densidade do líquido (D_{tt}) na temperatura de trabalho:

$$D_{tt} = \frac{(\text{Peso do Rummann Plumet no ar})g - (\text{Peso do Rummann Plumet no líquido})g}{9,9745g}$$

O valor 9,9745 g é um valor fixo na fórmula da densidade do líquido, que corresponde à massa do volume de 10cm^3 de água destilada isenta de gases a 23°C .

O procedimento para determinar a densidade do polietileno sintetizado foi realizado da seguinte maneira: retirou-se “Rummann Plumet” da balança e passou-se a trabalhar com um sistema composto de duas painelas, ligadas por um fio de cobre verticalmente. Uma das painelas era completamente perfurada, e a outra de inox. Colocou-se o sistema na balança de modo que a painela perfurada ficasse completamente imersa no líquido, sem encostar-se às paredes do béquer, e então pesou-se o sistema, o qual chamou-se de P_A (peso do sistema composto pelo conjunto de painelas + álcool etílico). Com o auxílio de uma pinça pegou-se a amostra de polietileno e colocou-se na painela superior e anotou-se o peso, o qual chamou-se de P_s (peso da amostra na parte superior).

Retirou-se a amostra de PE do prato superior e colocou-se na painela perfurada, determinou-se então o peso da amostra submersa, o qual chamou-se de P_I (Peso da amostra e sistema submerso). Calculou-se então o volume de líquido deslocado ($V_{l_{des}}$) utilizando a seguinte expressão:

$$V_{l_{des}} = \frac{P_s - P_I}{D_{tt}}$$

Tendo encontrado o volume de líquido deslocado ($V_{l_{des}}$), utilizou-se a seguinte expressão para determinar a densidade do polietileno (D_{pol}):

$$(D_{pol}) = \frac{P_s - P_A}{V_{l_{des}}}$$

Foi feita a medida de densidade de um dos Pe sintetizados com o sistema (1)/MAO conforme as condições reacionais do teste 18 da tabela VI, cujo valor encontrado foi de $0,863 \text{ g.cm}^{-3}$. O polietileno sintetizado apresentou um valor de densidade inferior aos dos polietilenos ramificados atualmente produzidos industrialmente com outros tipos de catalisadores.⁽²⁾

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTUDO DOS PARÂMETROS REACIONAIS

A escolha dos parâmetros experimentais, tais como, tempo, pressão, temperatura e tipo de catalisador são de relevante importância na determinação das propriedades dos polietilenos obtidos.

Os parâmetros reacionais estudados nas reações de polimerização de eteno utilizando o sistema catalítico (1)/MAO foram:

- Temperatura de pré-aquecimento de reação, entre 40 e 100°C;
- Pressão de eteno, entre 30 e 60 atm;
- Quantidade de catalisador, entre 13 e 19 μmol ;
- Tempo de reação, entre 10 e 60 min.

As reações de polimerização utilizando o sistema catalítico (1)/MAO mostraram-se altamente exotérmicas. Quando o catalisador, o cocatalisador e monômero eram colocados em contato a temperatura de reação elevava-se rapidamente até atingir um patamar máximo (temperatura de polimerização), esta variação de temperatura era em torno de 50°C +/- 10°C à partir da temperatura inicial de reação, voltando em seguida a temperatura ambiente. Por este motivo foi necessário utilizar uma temperatura de pré-aquecimento de reação, pois, só assim garantiu-se que após atingir a temperatura de polimerização (patamar máximo) a reação permanecesse em alta temperatura .

Os resultados alcançados pelo sistema catalítico (1) /MAO nas diferentes condições reacionais serão apresentados em Tabelas, à partir do próximo item (5.1.1) e serão discutidos primeiramente em termos de produtividade e de peso molecular (M_w) dos polietilenos obtidos. Os valores referentes a quantidades de massa dos PE sintetizados e de produtividade expressos nas Tabelas são valores médios, calculados pela média das repetições de cada teste (para cada teste foram realizadas no mínimo cinco reações). Os valores de produtividade foram expressos em massa de polietileno produzida por uma

quantidade de catalisador (em mol) em um certo intervalo de tempo (em horas), ou seja, ($\text{kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$).

Posteriormente serão apresentados e discutidos os valores encontrados para o número de ramificações, para o índice de fluidez e para a taxa de cristalinidade dos polietilenos sintetizados em diferentes condições reacionais.

5.1.1 PRODUTIVIDADE E PESO MOLECULAR DOS POLIETILENOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

O primeiro parâmetro reacional estudado foi o tempo de reação. Observaram-se os valores obtidos de produtividade, de peso molecular e de polidispersão em relação ao tempo de reação. Este estudo foi realizado da seguinte maneira: fixou-se a pressão em 60 atm, a temperatura de pré-aquecimento de reação em 100°C, a quantidade de catalisador em 16 μmol e variou-se o tempo de reação entre 10 e 60 minutos. A Tabela III resume as condições reacionais e os resultados obtidos.

Tabela III: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO em relação ao tempo de reação.

Teste	tempo (h)	$m_{\text{pol.}}^{\text{a}}$ (g)	Produt. ^b ($\text{kg}/\text{mol}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)	Mw ^c (g/mol). 10^3	Polidisp. ^d
1	0,17	1,65	626	44	2.8
2	0,3	0,40	390	50	2.0
3	0,5	0,95	102	76	2.2
4	1	1,40	90	nd*	nd

Condições de polimerização: Pressão: 60 atm, Temperatura: 100°C, [Ni]= 16 μmol , solvente: ciclo-hexano (50mL), [Al]/[Ni]=200; ^a m_{pol} : massa de polietileno sintetizada; ^b Produt: Produtividade ($\text{kg}/(\text{mol}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$); ^c Mw: peso molecular, expresso em g/mol ou mais propriamente em Daltons; ^d Polidisp: Polidispersão (Mw/Mn).*nd: não determinado

A Tabela III mostra que a maior produtividade foi obtida no tempo de 10 min. O fato de a produtividade ter alcançado um valor máximo no tempo de 10 minutos, é uma clara indicação que a reação de polimerização se dá praticamente toda nos primeiros minutos de reação, como era esperado para reações ocorrendo em condições operacionais tão drásticas quanto estas utilizadas neste estudo, o que pode ser observado também na

Figura 12, com as respectivas amplitudes de produtividade que cada teste apresentou num determinado tempo, em condições idênticas de pressão e temperatura.

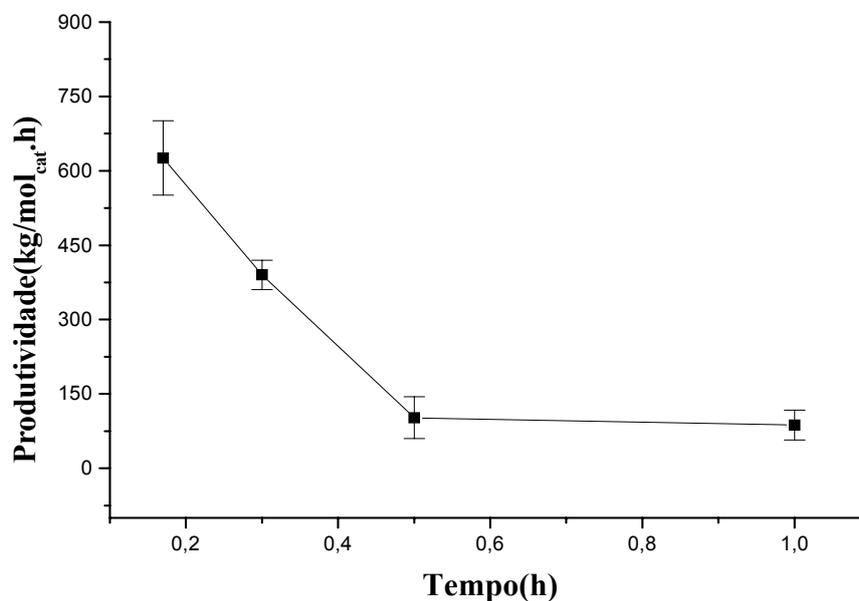


Figura 12: Produtividade versus tempo de reação (P: 60 atm ,[Ni]:16 μ mol, T:100°C) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.

Pode-se observar também na Tabela III, que os valores de Mw dos PE sintetizados aumentaram com o tempo de reação enquanto os valores de polidispersão permaneceram constantes, entre 2,0 e 2,8 valores característicos de polímeros de adição. ⁽³⁸⁾

Como os valores máximos de produtividade foram obtidos no tempo de 10 min, todas as demais reações que foram realizadas para completar o estudo referente aos parâmetros experimentais foram feitas neste tempo.

5.1.2. PRODUTIVIDADE E PESO MOLECULAR DOS POLIETILENOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO DE REAÇÃO

O segundo parâmetro estudado foi o efeito da temperatura de pré-aquecimento de reação sobre os valores de produtividade, peso molecular e polidispersão dos polietilenos sintetizados. Este estudo foi realizado fixando-se os valores de pressão e as quantidades de

catalisador e variando-se as temperaturas iniciais de pré-aquecimento de 40 a 100°C. Foram feitos testes nas pressões de 30 e 60 atm, e as quantidades de catalisador utilizadas variaram de 13 a 19 μmol . Os dados referentes às polimerizações são mostrados na tabela IV.

Tabela IV: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO em relação à temperatura de pré-aquecimento utilizada nas reações de polimerização de eteno.

Teste	Pressão (atm)	T (°C)	[Ni] (μmol)	$m_{\text{pol.}}^{\text{a}}$ (g)	Produt. ^b ($\text{kg}/\text{mol}_{\text{cat.}}\cdot\text{h}$)	Mw ^c (g/mol). 10^3	Polidisp. ^d
5	30	40	19	9,10	2880	105	2.8
6	30	60	19	6,39	2126	77	4.0
7	30	80	19	5,65	1791	45	2.0
8	60	40	19	5,62	1783	82	3.7
9	60	60	19	5,46	1480	47	3.0
10	60	100	19	2,45	779	43	1,9
11	60	60	13	1,23	567	84	2.6
12	60	100	13	1,02	475	51	2.0
13	60	60	16	3,60	1390	59	1.9
14	60	100	16	1,65	626	44	2.8

Condições de polimerização: t: 10 min, solvente: ciclo-hexano (50mL), $[\text{Al}]/[\text{Ni}]=200$; ^a $m_{\text{pol.}}$: massa de polietileno sintetizada; ^b Produt.: Produtividade em $\text{kg}/(\text{mol}_{\text{cat.}}\cdot\text{h})$; ^c Mw: peso molecular; expresso em g/mol ou mais propriamente em Daltons, ^d Polidisp: Polidispersão(Mw/Mn).

Na Tabela IV, quando se comparam os valores de produtividade obtidos nas condições reacionais apresentadas no teste 5 com aqueles obtidos nos testes 6 e 7, todos realizados numa pressão de 30 atm e com 19 μmol de catalisador, ou os valores de produtividade obtidos no teste 8 com os valores obtidos nos testes 9 e 10, todos realizados numa pressão de 60 atm e com 19 μmol de catalisador, ou ainda os valores de produtividade dos testes 11 e 12, realizados numa pressão de 60 atm e com 13 μmol de catalisador, e por fim, os valores de produtividade dos testes 13 e 14, realizados numa pressão de 60 atm e com 16 μmol de catalisador, observa-se que os valores de

produtividade e o peso molecular (Mw) dos PE sintetizados decrescem constantemente com o aumento da temperatura inicial de pré-aquecimento de reação.

A Figura 13 mostra o efeito da temperatura de pré-aquecimento de reação sobre a produtividade dos polietilenos sintetizados, conforme as condições reacionais apresentadas nos os testes 5, 6 e 7, com as respectivas amplitudes de produtividade que cada teste apresentou.

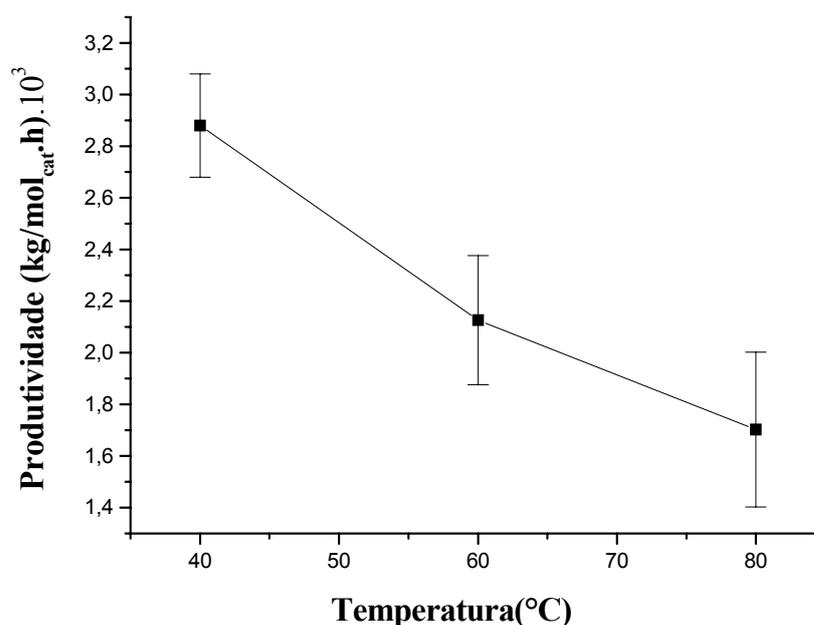


Figura 13. Produtividade versus temperatura de pré-aquecimento (P: 30 atm ,[Ni]:19 μ mol, t: 10min) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.

A diminuição da produtividade é uma clara indicação da ocorrência de desativação do precursor catalítico com o aumento de temperatura inicial de reação. Vários autores já haviam observado este mesmo tipo de comportamento entre a temperatura inicial de reação e a produtividade ^(9,22). Por outro lado, a diminuição do peso molecular dos polímeros formados pode ter diversas explicações, entre elas a de que a taxa de terminação por β -eliminação cresce mais rapidamente que a taxa de crescimento de cadeia por deslocamento-1,2.

5.1.3. PRODUTIVIDADE E PESO MOLECULAR DOS POLIETILENOS EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR

O terceiro parâmetro estudado foi o efeito do aumento da quantidade de catalisador sobre os valores de produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados. Este estudo foi realizado fixando-se a pressão em 60 atm e variando-se a quantidade de catalisador entre 13 e 19 μmol . Os testes foram realizados partindo-se de duas temperaturas de pré-aquecimento, 60°C e 100°C. Os dados obtidos são apresentados na Tabela V.

Tabela V: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO com diferentes quantidades de catalisador nas e temperaturas de 60 e 100°C.

Teste	T (°C)	[Ni] (μmol)	$m_{\text{pol}}^{\text{a}}$ (g)	Produt. ^b ($\text{kg/mol}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)	Mw ^c (g/mol). 10^3	Polidisp. ^d
15	60	8	0,11	95	nd	nd
16	60	13	1,23	567	83	2.6
17	60	16	3,60	1390	59	1.9
18	60	19	5,46	1480	47	3.0
19	100	13	1,02	475	51	2.0
20	100	16	1,65	626	44	2.8
21	100	19	2,46	779	43	1.9

Condições de polimerização: Pressão: 60 atm t: 10 min, solvente: ciclo-hexano (50mL), [Al]/[Ni]=200; ^a m_{pol} : massa de polietileno sintetizada; ^b Produt.: Produtividade em $\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$; ^c Mw: peso molecular; expresso em g/mol ou mais propriamente em Daltons, ^d Polidisp: Polidispersão (Mw/Mn).

A Tabela V mostra que o aumento da quantidade de catalisador afeta a produtividade do sistema níquel-(α -diimina) para as duas temperaturas, 60°C e 100°C. O resultado foi surpreendente, pois, geralmente quanto maior a quantidade de catalisador utilizada maior é a produtividade dos polietilenos obtidos. A Tabela V mostra um comportamento contrário quando se comparam os valores de produtividades obtidos pelos PE sintetizados de acordo com as condições reacionais apresentadas nos testes 15, 16, 17 e 18. Observa-se comparando-se os valores de produtividades obtidos para estes testes que os

valores de produtividade aumentaram de 95 para 1480 ($\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$) quando houve o aumento da quantidade de catalisador de 8 para 19 μmol . Porém, vale a pena lembrar, que este trabalho é pioneiro no uso de altas pressões e temperaturas, e que não há na literatura atualmente nenhum relato sobre o efeito da quantidade de catalisador sobre a produtividade em altas pressões e temperaturas. Os relatos existentes, que mostram um comportamento contrário ao mostrado pela comparação entre os testes 15, 16, 17 e 18, são realizados em baixas temperaturas e pressões de eteno.

A Figura 14 mostra tais resultados com maiores detalhes já que apresenta as respectivas amplitudes de variação da produtividade que cada teste apresentou, realizado numa determinada pressão, temperatura e quantidade de catalisador.

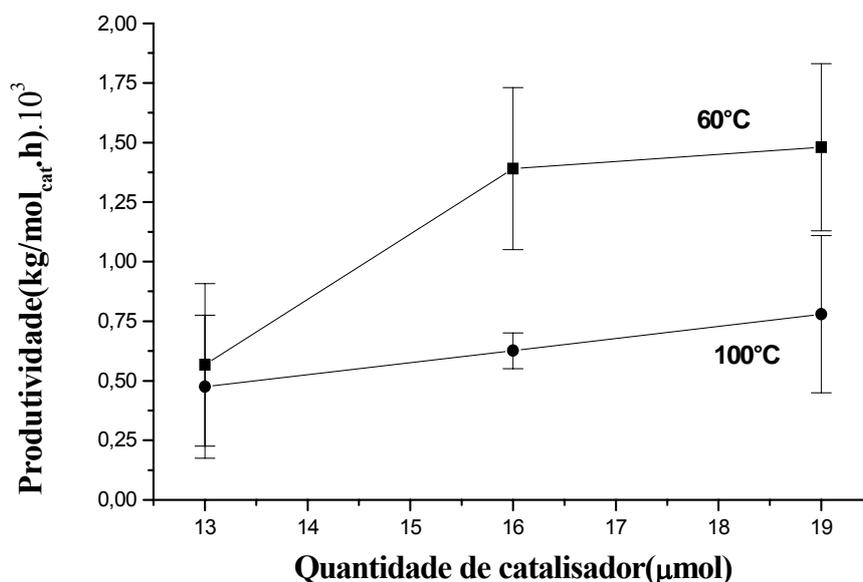


Figura 14: Produtividade versus quantidade de catalisador (P: 60 atm, t: 10min, T: 60 e 100°C) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.

De acordo com a Figura 14, observa-se que no caso das reações de polimerização que partiram com uma temperatura de pré-aquecimento de 100°C, nada pôde ser afirmado, já que a imprecisão foi grande, e não houve um efeito inequivocamente caracterizado. Já nas polimerizações que utilizaram pré-aquecimento de 60°C a situação foi diferente, parecendo haver realmente um aumento de produtividade com a quantidade de complexo

de níquel. Pode-se especular quanto a uma explicação para o fenômeno observado. Uma explicação que pode ser proposta é de que uma parte do catalisador é consumida ou desativada, uma vez que as reações foram realizadas em temperaturas elevadas. Anteriormente (item 5.1.2), foi mostrado que o aumento da temperatura de pré-aquecimento tem uma influência significativa na desativação ou degradação, do precursor catalítico, gerando espécies inativas. Acredita-se que o comportamento da produtividade em relação à quantidade de catalisador pode ser explicado da seguinte maneira: quanto maior a quantidade total de precursor empregado, menos relevante será tal perda, já que se dispõe de complexo suficiente para formar maior quantidade de espécie ativa, levando, num balanço global (que é a produtividade calculada) a um aumento líquido de produtividade. Esta explicação pode ser dada até uma determinada temperatura, que no caso foi de 60°C, porém, em temperaturas maiores, como a de 100°C, nada pôde ser afirmado, já que a imprecisão é grande.

A Tabela V mostra também, que os valores de Mw diminuíram quando se aumentou a quantidade de catalisador de 13 para 19 μmol , para pressão de 60 atm e temperatura de 60°C, conforme pode ser observado comparando-se os testes 16, 17 e 18. No caso das reações partindo com uma temperatura de 100°C, nada pode ser afirmado em relação aos valores de Mw, já que a imprecisão é grande, e não há um efeito inequivocamente caracterizado.

5.1.4. PRODUTIVIDADE E PESO MOLECULAR DOS POLIETILENOS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE ETENO

Para finalizar o estudo referente aos parâmetros experimentais de reação, foi feito o estudo relacionando os efeitos da pressão de eteno com as produtividades, com o peso molecular e com a polidispersão dos polietilenos sintetizados. Este estudo foi realizado da seguinte maneira: fixou-se a quantidade de catalisador em 19 μmol , as temperaturas de pré-aquecimento em 40 e 60°C e variou-se a pressão de eteno entre 30 e 60 atm. Os dados referentes às polimerizações são mostrados na Tabela VI.

Tabela VI: Produtividade, peso molecular (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos polietilenos sintetizados com o sistema (1)/MAO em diferentes pressões de eteno.

Teste	Pressão (atm)	T (°C)	m _{pol.} ^a (g)	Produt. ^b (kg/mol _{cat.} .h)	Mw ^c (g/mol).10 ³	Polidisp. ^d
22	30	40	9,10	2880	105	2.8
23	60	40	5,62	1783	82	3.7
24	30	60	6,39	2126	77	4.0
25	40	60	5,60	1734	65	2,5
26	50	60	5,75	1829	50	2.0
27	60	60	5,46	1480	47	3.0

Condições de polimerização: t: 10 min, solvente: ciclo-hexano (50mL), [Ni]: 19 μ mol [Al]/[Ni]=200; ^am_{pol.}: massa de polietileno sintetizada; ^bProdut.: Produtividade em kg/(mol_{cat.}.h); ^cMw: peso molecular; expresso em g/mol ou mais propriamente em Daltons, ^dPolidis: Polidispersão (Mw/Mn).

A Tabela VI mostra que o maior valor de produtividade encontrado nas polimerizações de eteno foi de 2880 kg/(mol_{cat.}.h); esta produtividade foi obtida segundo as condições reacionais descritas no teste 22, onde foi utilizada uma menor pressão de eteno, correspondente a 30 atm. No entanto, quando estes valores de produtividade são colocados num gráfico, com as respectivas amplitudes de produtividade que cada teste apresentou para uma determinada pressão, Figura 15, observa-se que a pressão não é um parâmetro determinante nas polimerizações.

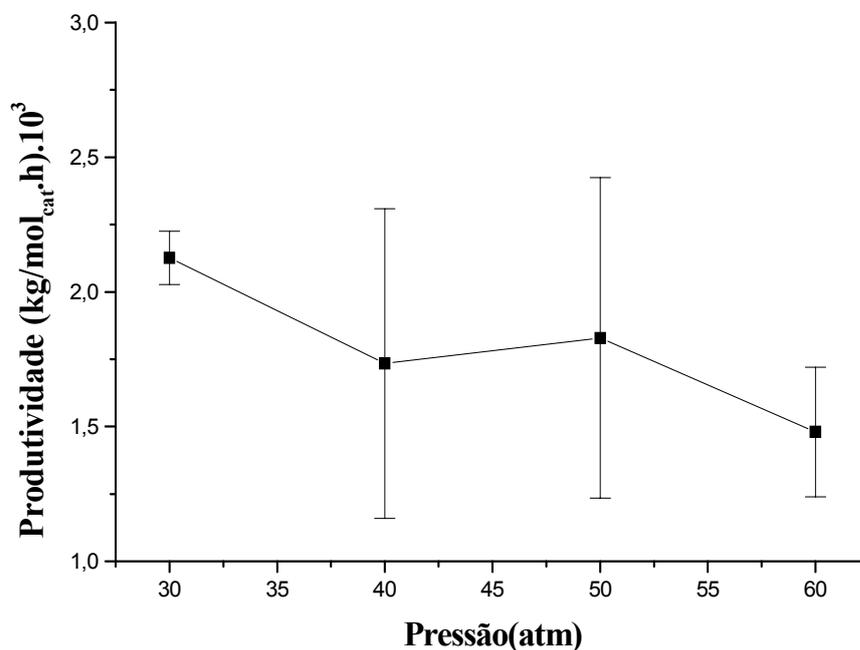


Figura 15. Produtividade versus Pressão de eteno (T: 60 °C, [Ni]: 19 μ mol,t: 10min) na obtenção de PE utilizando o sistema (1)/MAO.

Segundo os dados apresentados na tabela VI, a pressão de eteno influenciou no valor de Mw na medida em que a pressão aumenta, os valores de Mw diminuem. Uma clara indicação de que a competição entre propagação e terminação é afetada pela pressão.

AlObaidi ⁽²⁸⁾ e colaboradores também estudaram os efeitos da pressão de eteno sobre a produtividade e o peso molecular dos polietilenos. Neste estudo realizaram polimerizações de eteno com três diferentes catalisadores níquel-(α -diimina) associados a um cocatalisador metilaluminoxano modificado (MMAO). Um dos catalisadores utilizados foi o complexo 1,4-bis (2,6-diisopropilfenil) acenaftenodiimina–dibromo-níquel (II) (**4**), muito similar ao usado neste trabalho, diferenciando-se apenas pelo haleto utilizado. As polimerizações de eteno com o complexo (**4**) foram realizadas nas pressões de 10, 14 e 24 atm. Os valores de atividade para estas pressões foram de 12.6, 36.2 e 40.7 (10^3 kg / (mol_{cat}.h)) e os valores de Mn foram de 138, 196 e 178 (kg/mol), respectivamente. Pode-se observar com estes dados, que quando a pressão foi elevada de 14 para 24 atm, os valores de atividade começaram a se aproximar; para 14 atm o valor de produtividade encontrado

foi de $36.2 \cdot 10^3 \text{ kg / (mol}_{\text{cat}} \cdot \text{h)}$ e para 24 atm o valor de produtividade encontrado foi de $40.7 \cdot 10^3 \text{ kg / (mol}_{\text{cat}} \cdot \text{h)}$, numa clara indicação de que na medida em que a pressão de polimerização aumenta, pressões superiores a 14 atm, o efeito da pressão em relação atividade vai se tornando insignificante, uma vez que estes resultados apresentam ainda um valor de desvio padrão para valor de atividade. Em relação aos valores de peso molecular, os autores observaram que quando mudaram o valor de pressão de 10 atm para 14 atm, o valor de M_n aumentou de 138 para 196 (kg/mol), respectivamente. Entretanto, com pressões maiores, ao aumentarem a pressão de 14 atm para 24 atm, observaram que comportamento do M_n em relação à pressão foi o contrário, o valor de M_n diminuiu de 196 para 178 (kg/mol), respectivamente. O que mostra que quando as reações são realizadas em pressões maiores, os valores de M_w tendem a diminuir.

5.2. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

O uso dos ligantes diimina com substituintes volumosos adequados possibilitou a obtenção de polietileno com alto peso molecular. Este comportamento foi atribuído à capacidade de tais ligantes de bloquearem as posições axiais na espécie ativa.

A Figura 16 mostra o centro metálico com o ligante diimina onde são indicadas as posições equatoriais (Eq) e axiais (Ax).

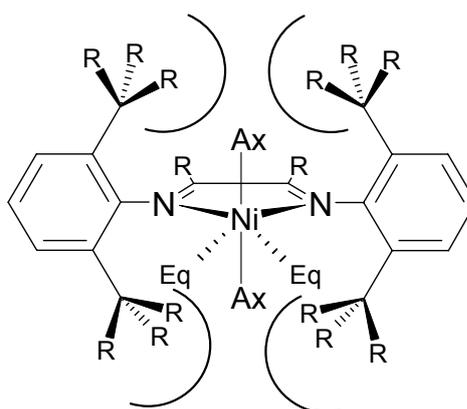


Figura 16: Representação das posições equatoriais (Eq) e axiais (Ax) na estrutura do complexo níquel-diimina (R = Me)

As posições equatoriais pertencem ao plano formado pelos átomos N-Ni-N. A espécie ativa foi postulada como sendo um complexo catiônico níquel-diimina com

geometria quadrada, cujas posições axiais são ocupadas uma pelo carbono da cadeia polimérica e a outra pela olefina coordenada. O plano dos anéis arila é perpendicular ao plano N-Ni-N (ou muito próximo disto). Assim, as substituições na posição orto dos anéis devem causar um impedimento espacial nas posições equatoriais do complexo.

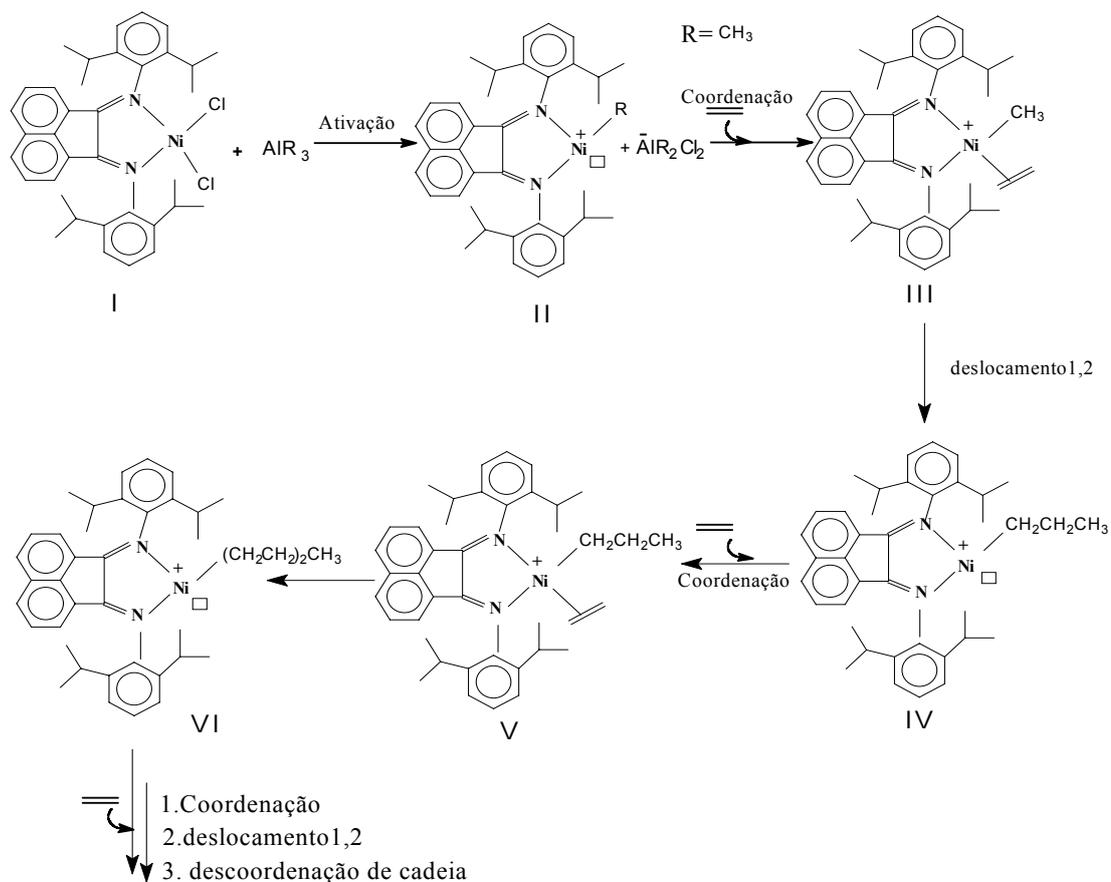
O impedimento espacial causado por substituições adequadas no ligante diimina deve minimizar a frequência da reação de transferência de cadeia com relação à reação de inserção da olefina.

O mecanismo geral de polimerização de eteno ocorre em quatro etapas elementares, que justapostas (de maneira sucessiva ou paralela) constituem o ciclo catalítico. Estas etapas incluem:

- Formação do centro ativo;
- Coordenação e incorporação do monômero no centro ativo;
- Crescimento de cadeia;
 - Terminação da cadeia: podendo ocorrer por β -eliminação de hidrogênio, transferência para o monômero ou alquilaluminio, ou solvente, etc.

O mecanismo proposto para a polimerização do eteno com catalisadores de níquel, como o estudado nesta dissertação, foi bastante estudado anteriormente. ^(9,20) O sistema (1)/MAO produz polietilenos lineares e ramificados. Os mecanismos para a formação dos diferentes PE serão mostrados nas Figuras 17 e 18.

A Figura 17 mostra o mecanismo de formação dos polietilenos lineares produzidos com o sistema Ni-diimina.



Polietileno Linear

Figura 17: Mecanismo de polimerização para o crescimento da cadeia polimérica⁽²⁰⁾

O mecanismo para formação dos PE lineares pode ser descrito como segue: Inicialmente ocorre a ativação do complexo Ni-diimina (**I**), pelo cocatalisador (MAO), representado esquematicamente, na Figura 19, como AlR_3 . Esta ativação ocorre da seguinte maneira: O MAO age como um ácido de Lewis através da abstração de íons cloreto do complexo (**I**), formando espécies ativas catiônicas do tipo $[\text{L}_2\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ que são estabilizadas pelo contra-íon $[(\text{Al}_2\text{R}_2\text{Cl}_2)]^-$, deixando um sítio vago para que possa ocorrer a coordenação da olefina (**II**). Uma vez ocorrida a ativação do complexo, tem-se a etapa de iniciação da cadeia, através da coordenação da olefina no sítio ativo (**III**). A olefina (agora um ligante) ligada ao metal reage com o ligante (CH_3) do metal e através de deslocamento 1,2 forma o complexo (**IV**). O complexo catiônico (**IV**) possui um sítio vago onde ocorre a

coordenação de uma outra olefina, formando o complexo (V). A olefina ligada ao metal reage com o ligante ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) do metal e por deslocamento 1,2 forma o complexo catiônico (VI). A cadeia cresce por sucessivas inserções de eteno, seguidas de deslocamento 1,2 e a descoordenação dá origem ao polietileno linear.

A Figura 18 mostra o mecanismo de formação dos polietilenos ramificados produzidos com o sistema Ni-diimina.

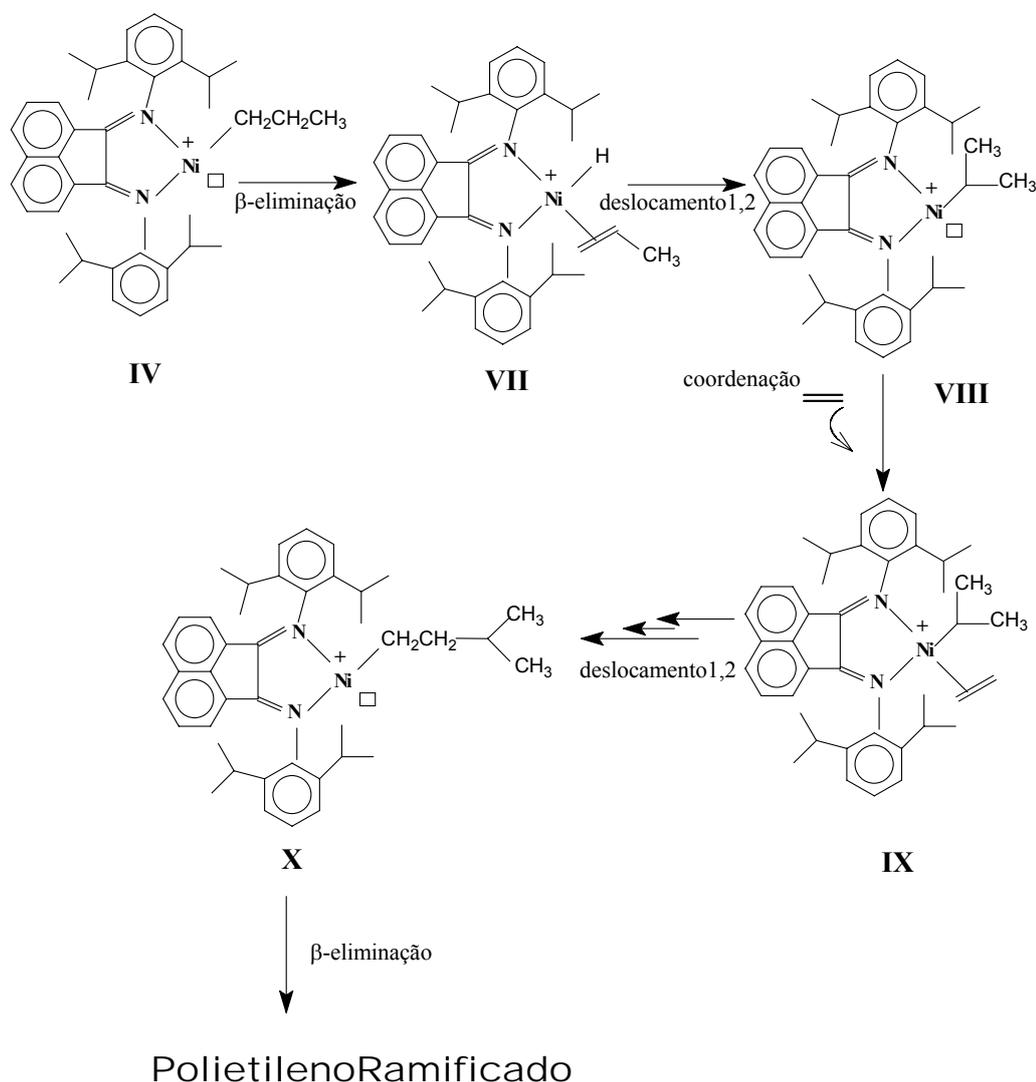


Figura 18. Mecanismo de polimerização para formação de polietilenos ramificados ⁽²⁰⁾

O mecanismo para formação dos PE ramificados pode ser descrito como segue: O sítio ativo, complexo (IV), sofre um processo de β - eliminação, formando o complexo (VII), seguido pela ocorrência de uma seqüência de deslocamentos 1,2 , inserção de olefinas e β - eliminação, o que leva à migração consecutiva do centro metálico ao longo da cadeia principal, processo que foi denominado de “chain-walking”, responsável pela produção de ramificações de cadeia de diferentes tamanhos.

O conjunto de reações acima descrito, ocorrendo simultaneamente, é responsável pela formação dos polietilenos ramificados observados ao longo deste trabalho e a intensidade na qual ocorrem cada uma destas reações determina as características dos materiais obtidos.

5.3.COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLIETILENOS OBTIDOS COM O SISTEMA (1)/MAO

Através da análise de DSC, explicada anteriormente no item 4.3.4, pôde-se observar a temperatura de fusão (T_f) dos polietilenos sintetizados e através do cálculo da área do pico encontrar a cristalinidade dos mesmos.

Polímeros com cristalinidade são aqueles que possuem uma estrutura molecular preferencial, assemelhando-se aos sólidos cristalinos não poliméricos. Dificilmente os materiais poliméricos alcançam uma cristalinidade de 100%, por esta razão são chamados de semicristalinos.

A cristalinidade de um polímero esta diretamente relacionada com o número de ramificações. Um polímero é dito totalmente amorfo, quando não apresenta T_f , e conseqüentemente possui cristalinidade nula, características de materiais hiper-ramificados.

A Figura 19 mostra o termograma da resina eteno-octeno cedida pela empresa Politen.

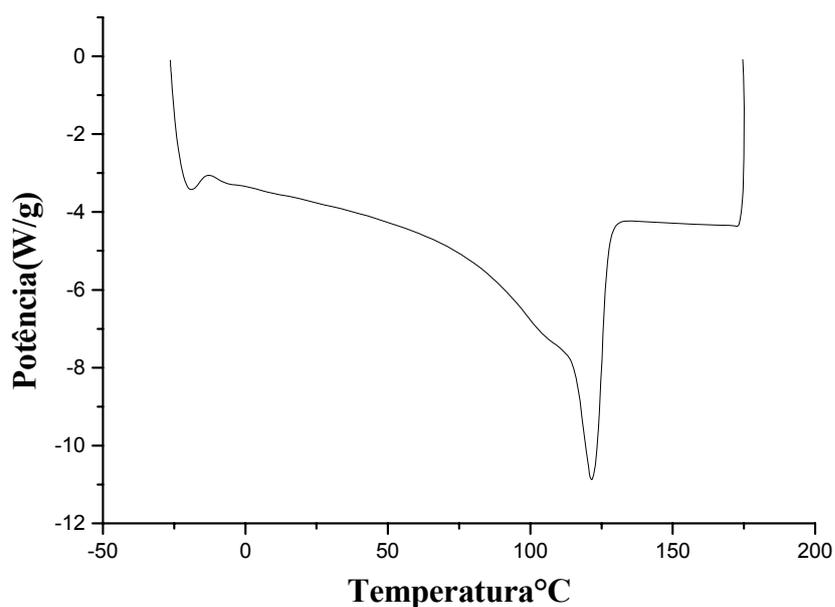


Figura 19. Termograma de DSC da resina eteno-octeno comercial (Politeno/S.A)

Pode se observar na Figura 19 que o polímero eteno-octeno apresentou uma T_f igual a 122 °C e tendo uma cristalinidade de 33 %, características de um material semicristalino.

A Figura 20 mostra um termograma de DSC de um dos polietilenos sintetizados no laboratório, conforme condições reacionais listadas no teste 17, da tabela V. Este termograma mostra que o PE não apresentou T_f e conseqüentemente não tem cristalinidade, tratando-se, portanto de um material hiper-ramificado, completamente amorfo com propriedades de borracha. Todas as amostras de PE obtidas neste trabalho foram analisadas por DSC e apresentaram o mesmo comportamento de ausência de T_f e cristalinidade nula.

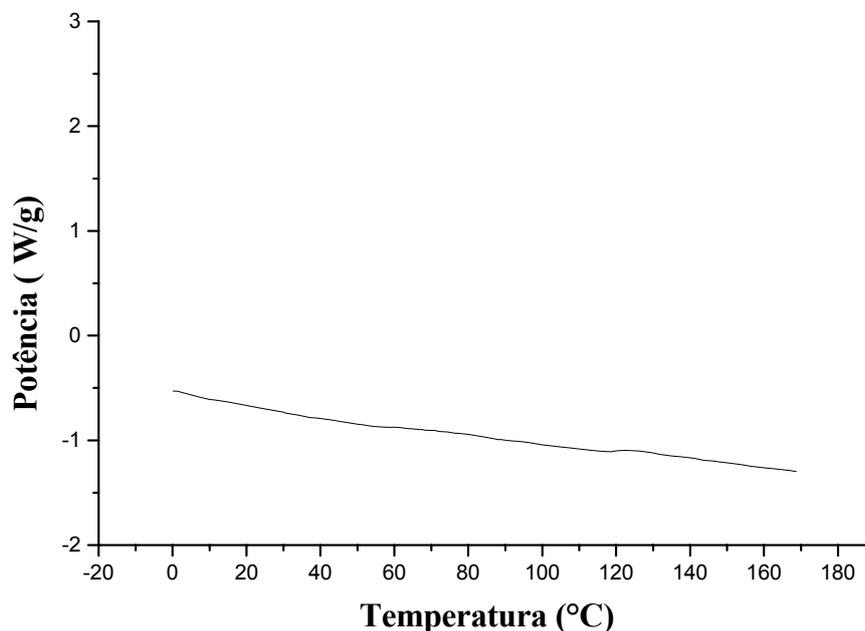


Figura 20. Termograma de DSC do PE obtido neste trabalho (Teste 17, da tabela V).

5.4. ESTRUTURA FÍSICA DOS POLIETILENOS OBTIDOS COM O SISTEMA (1)/MAO

O número de ramificações formadas quando da polimerização de eteno com complexos níquel- α -diimina depende da temperatura, da pressão de monômero e da estrutura do catalisador empregado na polimerização. ^(9,19)

A determinação da microestrutura dos polietilenos por RMN ^{13}C foi baseada na publicação de Souza e colaboradores. ⁽¹⁹⁾

A identificação e quantificação das ramificações formadas em polietilenos são importantes, pois estas alteram a estrutura molecular da cadeia do polietileno e, por conseqüência, afetam suas propriedades.

O polietileno linear de baixa densidade produzido industrialmente apresenta ramificações curtas e longas, assim como ramificações em ramificações.

A Tabela VII mostra o número de ramificações dos polímeros sintetizados com o sistema catalítico 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel(II) (**1**) em combinação com o MAO em diferentes condições reacionais.

Tabela VII: Propriedades dos polietilenos sintetizados com o sistema catalítico (**1**)/MAO em diferentes condições reacionais.

Teste	Pressão (atm)	T (°C)	[Ni] (μmol)	$m_{\text{pol.}}^{\text{a}}$ (g)	Produt. ^b ($\text{kg}/\text{mol}_{\text{cat.}}\cdot\text{h}$)	MFI ^c (g/10min)	Mw ^d (g/mol). 10^3	Ramif. ^e (/1000C)
19	60	100	13	1,04	475	nd	51	105
21	60	100	19	2,46	779	nd	43	263
22	30	40	19	9,08	2880	0,3	105	111
25	40	60	19	5,60	1734	0,6	65	277
26	50	60	19	5,75	1829	0,7	50	171
27	60	60	19	5,46	1480	1,2	47	118

Condições de polimerização: t: 10 min, solvente: ciclo-hexano (50mL), [Al]/[Ni]=200; ^a $m_{\text{pol.}}$: massa de polietileno sintetizada; ^b Produt.: Produtividade em $\text{kg}/(\text{mol}_{\text{cat.}}\cdot\text{h})$; ^c MFI: Índice de Fluidez, Mw: Peso Molecular, expresso em g/mol ou mais propriamente em Daltons, ^e Ramif.: Número de ramificações apresentadas pelos polímeros a cada 1000 carbonos.

Os dados apresentados na Tabela VII mostram a influência exercida pelos parâmetros reacionais (temperatura e pressão) sobre o número de ramificações e a relação existente entre o número de ramificações e o peso molecular (Mw) dos polietilenos.

Primeiramente foi analisada a influência da temperatura de pré-aquecimento sobre o número de ramificações, comparando-se os valores de ramificações obtidos no teste 21 com os valores de ramificações obtidos no teste 27, que se diferenciam apenas pela temperatura de pré-aquecimento. No teste 27, que foi realizado com temperatura de pré-aquecimento de 60°C o polímero apresentou 118 ramificações/1000 átomos de carbono, enquanto na temperatura de 100°C (teste 21), o polímero apresentou 263 ramificações /1000 átomos de carbono. Concluiu-se então que o número de ramificações aumentou com o acréscimo da temperatura. Compararam-se novamente os testes 21 e 27 observou-se que não houve uma

mudança significativa no peso molecular quando o número de ramificações aumentou de 118 para 263 ramificações/1000 átomos de carbono.

A Tabela VII mostra também, o efeito da pressão de eteno sobre as propriedades dos polietilenos obtidos nas diferentes condições. Analisando o efeito da pressão sobre o número de ramificações, comparando-se o teste de número 25 com os testes 26 e 27, todos realizados em condições idênticas, exceto os valores de pressão, observou-se que, na medida em que a pressão de eteno aumentou de 40 a 60 atm, o número de ramificações diminuiu de 277 para 118 ramificações /1000 átomos de carbono. Tal fato não é surpreendente, pois outros autores já haviam observado este comportamento ⁽³⁰⁾. Este comportamento é usualmente relatado como uma competição entre o mecanismo chain-walking e o processo de propagação de cadeia, ocorrendo predominantemente o mecanismo de propagação de cadeia com o aumento da pressão.

A Tabela VIII apresenta os resultados de análises das ramificações apresentadas pelos polietilenos obtidos nas mesmas condições daquelas descritas na Tabela VII.

Tabela VIII: Distribuição de ramificações dos polímeros sintetizado com o sistema catalítico 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel(II)(1)

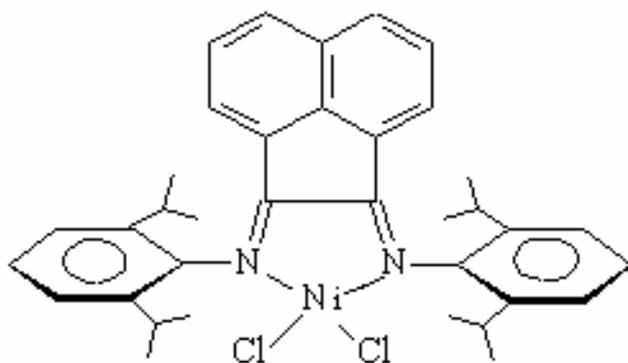
Distribuição de ramificações obtida por RMN ¹³ C (R/1000C)													
Teste	Me _{is}	1,4-Me	1,5-Me	1,6-Me	Me _{tot.}	Et.	Pr.	Bu	Am.	L-is.	1,4 -L	L _{tot}	Total
19	0	32	10	41	83	7	2	8	1	0	4	4	105
21	0	49	25	67	141	22	10	14	43	0	32	32	263
22	0	30	11	32	73	10	5	8	4	5	7	12	111
24	0	40	24	40	103	13	5	14	7	2	10	12	154
25	0	44	24	83	151	23	0	12	43	24	22	47	277
26	0	18	35	60	113	12	6	22	6	2	8	10	171
27	0	33	14	35	82	10	3	10	3	0	10	10	118

Me_{is}: metilas isoladas; Me_{tot.}: número total de metilas; Et: número de ramificações etilas; Pr.: número de ramificações propila; Bu: número de ramificações butila; Am: número de ramificações amila; L_{is}: número de ramificações longas isoladas; 1,4 -L: número de ramificações Longas do tipo 1,4; L_{tot}: número total de ramificações longas, Total: número total de ramificações do polietileno.

A Tabela VIII mostra que os polímeros apresentaram um grande número de ramificações, com valores que variaram de 105 a 277 ramificações/1000 átomos de carbono. Observou-se também que os polímeros não apresentaram metilas isoladas, apresentando uma grande quantidade de metilas 1,4, metilas 1,5 e metilas 1,6 e cadeias longas.

O peso molecular das poliolefinas depende da estrutura do ligante diimina utilizado. O uso de ligantes diimina possibilitou o uso do níquel como catalisador na polimerização de olefinas. Entretanto, para que o polímero tenha alto peso molecular é necessário que o ligante diimina tenha substituintes, nos nitrogênios, que sejam volumosos o suficiente para causar um impedimento estérico nas posições axiais da espécie ativa.

O complexo níquel-(α -diimina) (**1**) possuindo o grupo 2,6-diisopropilfenil ligado aos nitrogênios polimeriza eteno e α -olefinas gerando materiais com elevado peso molecular (Mw).



Complexo níquel-(α -diimina) (**1**)

O ligante α -diimina é a parte essencial da questão relativa ao controle de tamanho e estrutura de cadeia, atuando como provável modulador da densidade de elétrons, realizando o controle do acesso das olefinas ao centro metálico e se tornando o principal determinante da atividade e seletividade do sistema.

Um dos maiores diferenciais destes complexos de níquel em relação aos análogos metalocênicos, por exemplo, é a sua capacidade de formação de ramificações nas cadeias

através do processo de β -eliminação-re-inserção na esfera de coordenação, tornando-os os únicos complexos de metais de transição conhecidos atualmente que têm a capacidade de criar ramificações.

Os polietilenos sintetizados em diferentes condições experimentais apresentaram valores elevados de Mw, entre 44.000 e 105.000 g/mol, e valores de polidispersão entre 2,0 e 4,0, que foram apresentados e discutidos anteriormente.

De acordo com a Tabela II, apresentada anteriormente no item 4.3.5, os valores de polidispersão encontrados para os polietilenos sintetizados são característicos de polímeros de adição.

A Figura 21 mostra o espectro de GPC de um dos polietilenos sintetizado em condições de alta pressão e temperatura, conforme condições experimentais descritas no teste 1, da Tabela III.

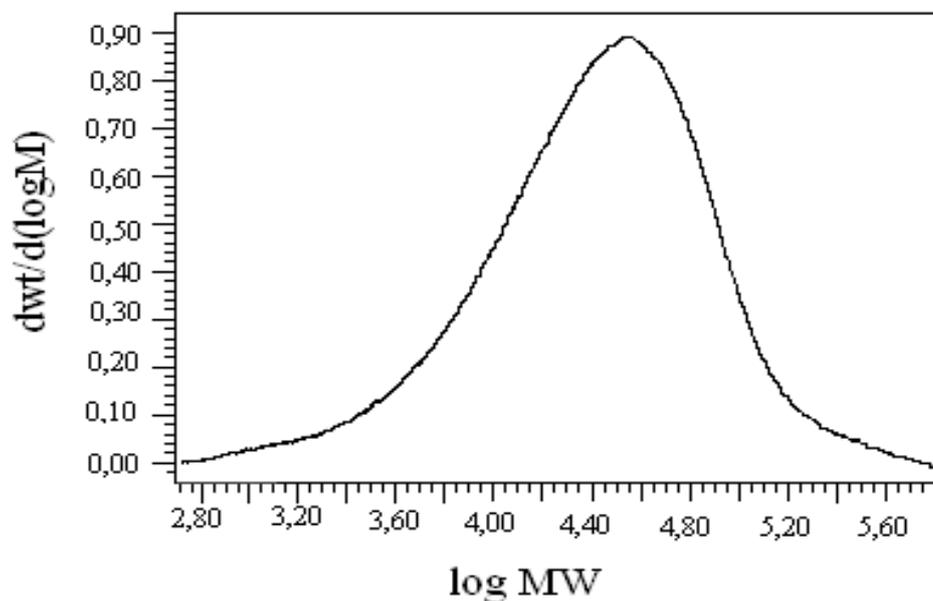


Figura 21. Cromatograma de GPC do PE obtido neste trabalho utilizando o sistema catalítico (1)/MAO (Teste 1, Tabela III).

Os valores de Mw e de polidispersão para esta amostra foram de 44.000 g/mol e 2,8 respectivamente.

5.5. AVALIAÇÃO DA FLUIDEZ DOS POLIETILENOS

A Tabela IX mostra os valores de MFI dos polietilenos sintetizados com o sistema 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**) em diferentes condições reacionais.

Tabela IX: Índice de fluidez dos polietilenos sintetizados com o sistema catalítico (1)/MAO

Teste	Pressão (atm)	T (°C)	m _{pol.} ^a (g)	Produt. ^b (kg/mol _{cat.} ·h)	MFI ^c (g/10min)	Mw ^d (g/mol).10 ³	Ramific ^e (/1000C)
22	30	40	9,10	2880	0,3	105	111
25	40	60	5,60	1734	0,6	65	277
26	50	60	5,75	1829	0,7	50	171
27	60	60	4,60	1480	1,2	47	118

Condições de polimerização: t:10min; [Ni]:19μmol, ^a m_{pol.}: massa de polietileno sintetizada; ^b Produt.: Produtividade em kg/(mol_{cat.}·h); ^c MFI: Índice de Fluidez: 190°C, Pressão (carga): 0,325kg, tempo de corte: 10min, ^dMw: peso molecular, expresso em g/mol ou mais propriamente em Daltons, Ramif.: Número de ramificações apresentadas pelos polímeros a cada 1000 carbonos.

Quando se compararam os testes 25, 26 e 27, observa-se que os valores de MFI dos polietilenos sintetizados são resultados de diferentes variações, basicamente a variação de peso molecular e a variação de número de ramificações. A Figura 22 mostra a variação do MFI com o peso molecular e com o número ramificação. O índice de fluidez aumentou com a diminuição do peso molecular e também com a diminuição do número de ramificação. Não é possível se separar o efeito destes dois parâmetros ainda que o peso molecular tenha variado pouco, o que sugeriria que o principal efeito seja a variação da ramificação, que seria o determinante sobre o índice de fluidez observado.

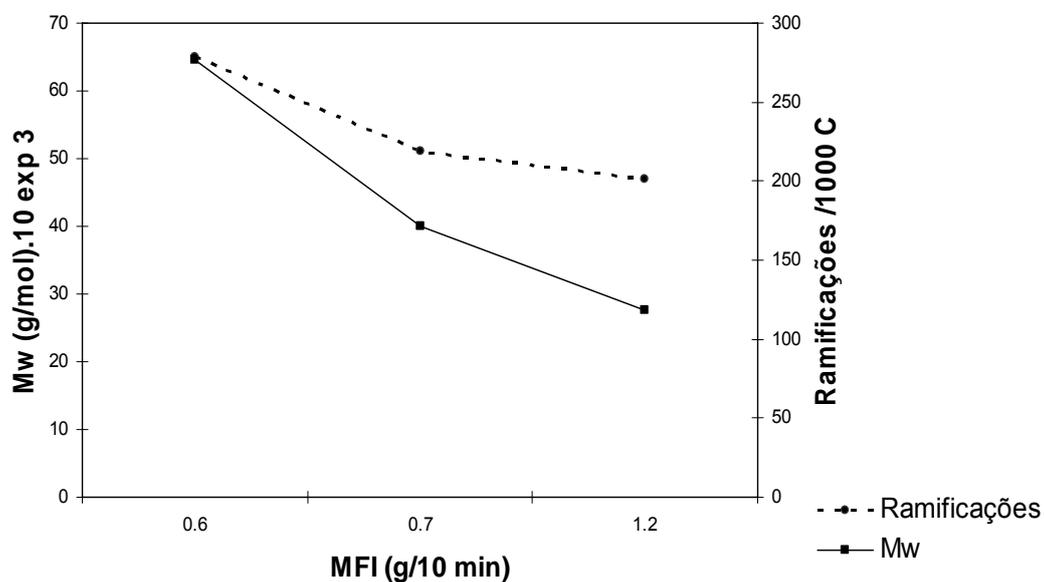


Figura 22. Variação do MFI dos PE obtidos neste trabalho utilizando o sistema catalítico (1)/MAO em função do peso molecular e do número de ramificação (Testes 25,26 e 27, Tabela VIII).

Todos os polietilenos sintetizados foram analisados por (IV) e os espectros obtidos tiveram a aparência semelhante à do espectro mostrado na Figura 23, que foi feito com a amostra sintetizada de acordo com o teste 1 da Tabela III.

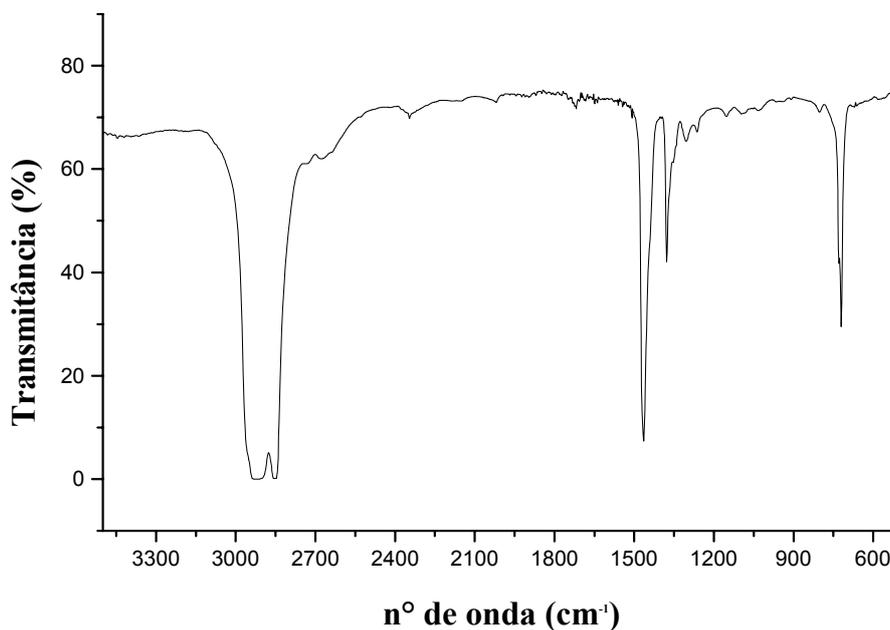


Figura 23. Espectro de IV do PE obtido neste trabalho utilizando o sistema catalítico (1)/MAO (Teste 1, Tabela III).

O espectro de IV mostrado na Figura 23 apresenta uma banda larga entre 3000 e 2840 cm^{-1} atribuída às vibrações de deformação axial do C-H dos grupos metileno, metila e outras ramificações alifáticas. Nesta banda confunde-se em 2962 cm^{-1} a deformação axial assimétrica do grupamento metila ($\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$) e em 2872 cm^{-1} a deformação axial simétrica ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$). Em 2926 cm^{-1} , a deformação axial assimétrica do grupamento metileno ($\nu_{\text{ass}}\text{CH}_2$) e em 2853 cm^{-1} deformação axial simétrica ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$)

Em 1465 cm^{-1} aparece outra banda, correspondente a deformação angular assimétrica no plano do C-H do grupo metileno ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$). A banda de adsorção observada em 1375 cm^{-1} origina-se na deformação angular simétrica das ligações C-H do grupamento metila ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$) e não varia muito de posição no espectro de infravermelho ⁽³²⁾.

A intensidade relativa da banda em 745 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação angular assimétrica no plano do CH_2 , também conhecido como movimento rocking dos metilenos da cadeia polimérica é uma medida relativa ao número de unidades metilênicas isoladas ⁽⁴¹⁾.

Baseado nos dados obtidos a partir da literatura, construiu-se a Tabela X, que mostra as diferentes frequências, do modo de vibração *rocking* dos metilenos, como uma função da seqüência de metilenos.

Tabela X: Frequência do modo *rocking* dos metilenos.⁽⁴¹⁾

Seqüências metilênicas	Número de metilenos	Número de onda (Cm ⁻¹)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	1	815
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	2	752
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \quad \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	3	733
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \quad \\ \text{C} - \left(\text{CH}_2 \right)_n - \text{C} \end{array}$	n ≥ 4	722

A Tabela X mostra que os polímeros apresentam bandas características conforme o número de unidade metilênica isoladas que possuem. Segundo a Tabela X, existe a hipótese das ramificações dos PE sintetizados serem do tipo etila. E elas devem estar muito próximas, pois, este valor está situado entre 752 cm⁻¹, (seqüência metilênica de -(CH₂)₂) e 733 cm⁻¹ (seqüência metilênica de -(CH₂)₃).

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho são:

1. O sistema catalítico formado pelo complexo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina-dicloro-níquel (II) (**1**), combinado com metilaluminoxano (MAO), foi altamente ativo na polimerização de eteno em condições de alta pressão e temperatura;
2. Os PE obtidos com o sistema (**1**)/MAO apresentaram valores elevados de peso molecular (Mw) entre 44.000 e 105.000 Daltons e valores de polidispersão de 2,0 a 4,0, dependendo das condições reacionais;
3. Os polietilenos sintetizados com o sistema (**1**)/MAO apresentaram um grande número de ramificações, que variaram de 105 a 277 ramificações /1000C, dependendo das condições reacionais. Estes PE apresentaram uma grande quantidade de metilas 1,4, metilas 1,5 e metilas 1,6 e cadeias longas. Foi constatado pela análise de DSC que os PE obtidos são completamente amorfos, pois não apresentaram T_f e conseqüentemente possuíram valores nulos de cristalinidade;
4. O estudo referente ao tempo de reação, mostrou que os maiores valores de produtividade foram obtidos com 10 min de reação, o menor tempo utilizado. Uma clara indicação de que o processo de polimerização ocorre nos primeiros minutos de reação;
5. A temperatura de pré-aquecimento de reação, mostrou uma forte influência sobre os valores de produtividade, de Mw e de número de ramificação. Com o aumento da temperatura de pré-aquecimento, os valores de Mw e de produtividade diminuíram, por outro lado, os valores de ramificações aumentaram.
6. Em relação ao efeito da quantidade de catalisador, observou-se que numa temperatura de 60°C houve um aumento de produtividade e uma diminuição dos valores de Mw com o aumento da quantidade de complexo de níquel. Este comportamento é surpreendente, quando comparado a sistemas de baixas pressões e temperaturas que apresentam um comportamento contrário.
7. Não houve um efeito caracterizado da pressão de eteno em relação aos valores de produtividade obtidos. Por outro lado, verificou-se que a pressão exerce um efeito significativo em relação ao peso molecular (Mw) dos PE e aos número de ramificações; na medida em que a pressão aumentou, os valores de Mw e de ramificações diminuíram.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1) Moncorvo, Z.; *Plástico Moderno*; 2000; dez-jan, 36.
- 2) Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; de Santa Maria, L.C.; *Polímeros Ciência e Tecnologia*; 2003, 13, 01.
- 3) Masters, C. ;*Homogeneous Transition-Metal Catalysis*; Chapman and Hall: Nova Iorque, 1981, 159.
- 4) McLain, S. J.; McCord, E. F.; Johnson, L. K.; Ittel, S. D.; Nelson, L.T. J.; Arthur, S. D. ; Halfhill, M. J.; Teasley, M. F.; Tempel, D. J.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *ACS Polymer. Prep.*; 1997, 38, 772.
- 5) Boor, J. J.; *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization*; Academic Press: Nova Iorque, 1979.
- 6) Hamielec, A.E.; Soares, J.B.P.; *Prog.Polym.Sci.*; 1996, 21, 651.
- 7) Bochmann, M.; *J. Chem.Soc.*; Dalton Trans, 1996, 255.
- 8) Kaminsk, W.; Arndt, M.; *Ad. Polym Sci*;1997,127,143.
- 9) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1995; 117, 6414.
- 10) Van Koten, G.; Vrieze, K.; *In Advances in Organometallic Chemistry*, Stone, F.G.A; West, R. (edit.); Academic Press: Nova Iorque, 21, 1982, 169.
- 11) Brookhardt, M.; Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Mecking, S.; Tempel, D.J.; *Polymer Preprints*, 137, 1996, 254.
- 12) Bonrath, W.; Pörschke, K.R.; Michaelis, S.;*Angew.Chem.Int.*; 29,1990, 298
- 13) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Artur, S.D.; Feldman, J.; McCord, E.F.; McLain, S.J.;Kreutzer, K.A.; Bennett, M.A.;Coughlin, E.B.; Ittel,S.D.; Parthasarathy, A.; Tempel, D.J.; Brookhart, M.S.; University of North Carolina at Chapel Hill and E.I. Du Pont de Nemours and Company, Pat. Appl.WO96/23010,1996, PCT/US96/01282; Chem.Abstr.125,222773t.
- 14) de Souza, R.F.; Mauler, R.S.; Simon, L.C.; Nunes, F.F.; Vécia, D.V.S.; Cavagnoli, A.; *Macromol. Chem.Rapid Commun*; 1997, 18, 795.
- 15) Schleis, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Heinemann, J.; Mülhaupt, R., *J.Organometallic Chemistry*; 1998, 569, 159.
- 16) Schleis, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Heinemann, J. Mülhaupt, R.; *J. Inorganic Chemistry Communications*, 1998, 431.

-
- 17) Laine, T. V.; Lappalainen, N.; Liimatta, K.; Aitola, E.; Löfgren B. e Leskelä, M.; *Macromol. Chem.Rapid Commun*; 1999, 20, 487.
- 18) Mecking, S.; *Macromol. Chem.Rapid Commun*; 1999, 20, 139.
- 19) de Souza, R.F.; Mauler, R.S.; Simon, L.C; *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*; 1999, 37, 4656.
- 20) Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Jonhson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M.; *Macromolecules*; 2000, 33, 2320.
- 21) Ittel, S. D.; Johnson, L.K. ; Brookhart, M. ;*Chemical Reviews*; 2000, 100, 1169.
- 22) Gottfried, A.C.; Brookhart, M.; *Macromolecules*; 2001, 34, 1140.
- 23) Motta, F.F; Mauler, R.S; de Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.; *Macromol.Chem.Phys*; 2001, 202, 000.
- 24) Kunrath, F.A.;de Souza, R.F.; Casagrande Jr.,O.L.; *Macromol. Chem.Rapid Commun*; 2000 , 21, 277.
- 25) Motta, F.F; Mauler, R.S; de Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.; *Macromol. Chem. Phys*; 2002, 203, 2407.
- 26) Gibson,V.C.; Spitzmesser, S.K. ; *Chemical Reviews*; 2003, 103, 283. Zhu, Fangming; Xu, Wei; Liu, Xinxing; Lin, Shangan; *Journal of Applied Polymer Science*; 2002, 84, 1123.
- 27) Motta, F.F; Mauler, R.S.; de Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.; *Polymer*; 2003, 44, 4127.
- 28) AlObaidi, F.; Ye, Z.; Zhu,S.; *Polymer* ; 2004, 45, 6823.
- 29) Deng,L.;Woo,T.K.;Cavallo,L.;Margl, P.M.; Ziegler, T.; *J.Am.Chem.Soc.* ; 1997, 119, 1094.
- 30) Doak,K.W.; *Encyclopedia of Polymer Scienece and Engineering*,Mark,H.F.:(edit); Jonh Wiley:Nova Iorque,1986.
- 31) Bensason, S.; Minick, J.; Moet, A.; Chum, S.; Hiltner, A.; Baer, E.; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*; 1996, 34, 1301.
- 32) Silverstein, R.M.;Bassler, G.C.;Morril, T.C.; *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*, Editora Guanabara, Rio de Janeiro:1994.
- 33) Cotton, F.A.; *Inorganic Synteses*; McGraw-Hill: 1972, 13, 161.
- 34) Alves, O. L.; *Química Nova*; 1986, 9, 276.
- 35)Koenig, J.L.; *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science, Nova Iorque,1999.

-
- 36) Simon, L. C; Mauler, R. S.; de Souza, R. F.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*;1999, 37,4656.
- 37) Galland, G.B.; de Souza, R.F.; Mauler, R.S., Nunes, F.F.; *Macromolecules*; 1999, 32, 1620.
- 38) Canevarolo Jr.; S.V.;*Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Ed. Artliber,São Paulo, 2003, 117.
- 39) Lai, S.; Knight, G. W.; ANTEC' 93 SPE Conference Proceedings; 1993, 1186.
- 40) Norma:ASTM D 792-91
- 41) Drushel, H.V.; Iddings, F.A.;*Anal.Chem.*; 1963, 35, 28.