

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química - CPGEQ

**COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO-ESTIRENO
UTILIZANDO COMPLEXOS NÍQUEL-DIIMINA**

Daniela Veeck dos Santos Vescia

Dissertação para obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre

1999

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química - CPGEQ

**COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO-ESTIRENO
UTILIZANDO COMPLEXOS NÍQUEL-DIIMINA**

Daniela Veeck dos Santos Vescia

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química – CPGEQ, como parte dos requisitos
para obtenção do título de **Mestre em Engenharia**

Área de pesquisa: **Polímeros**

Porto Alegre

1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1997 e abril de 1999 no Instituto de Química da Universidade do Rio Grande do Sul.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Banca Examinadora:

Dr. Jorge Zacca

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio, UFRGS.

Prof. Dr. Jairton Dupont, UFRGS.

Coordenador do Curso de Pós-Graduação: _____

Profa. Dra. Talita Furlanetto Mendes

Porto Alegre, 5 de abril de 1999.

Dedico este trabalho aqueles que
mais apoiaram e colaboraram para sua
realização, meu marido, meus filhos,
minha mãe e minha irmã Sylvia.

AGRADECIMENTOS

À professora Raquel Santos Mauler, pela orientação, compreensão, empenho e amizade demonstrada.

Ao professor Roberto Fernando de Souza, pela oportunidade, dedicação e empenho na realização deste trabalho, além do apoio, incentivo e amizade sempre presentes.

Ao eng. Jorge Zacca, pela participação na banca examinadora.

Ao professor Nilson Romeu Marcílio, pelo apoio e empenho para que fosse realizado este trabalho e pela participação na banca examinadora

Ao professor Jairton Dupont , pela participação na banca examinadora.

À amiga Fernanda F. Nunes, pela amizade, apoio e discussões ao longo do curso de mestrado.

À amiga Adriane G. Simanke, pela amizade e apoio sempre demonstrado.

Aos colegas Leonardo C. Simon e Alessandro Cavagnolli pelas discussões e auxílio na síntese dos complexos.

Aos colegas do laboratório K 123, pelo companheirismo demonstrado.

À Joyce, pelo empenho sempre demonstrado na realização dos espectros de NMR.

Ao meu marido, pela dedicação, apoio, estímulo e colaboração na realização deste trabalho.

Aos meus filhos Lucas e Filipe, pelo carinho demonstrado.

Aos meus pais, pelo incentivo e apoio na busca de novas conquistas.

A minha irmã Sylvia, pela dedicação, paciência e apoio sempre presente e fundamental para a realização desta tese.

À FAPERGS e CAPES pelas bolsas concedidas.

À todos que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO PERÍODO DE DISSERTAÇÃO

Artigos em periódicos internacionais

- Souza, R.F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F.; Simon, L. C.; Vescia, D. V. S.; Cavagnolli, A. - [η^3 methallyl- nickel-dad]PF₆ complex: new catalyst precursor for ethylene polymerization. *Macromolecular Rapid Commun.* **18**, 795, 1997.

Resumo em congresso nacional

- Souza, R.F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F.; Simon, L. C.; Vescia, D. V. S.; Cavagnolli, A. – Síntese de polietileno com ramificações controladas a partir do novo precursor catalítico [η^3 metalil níquel dad] PF₆ – publicado nos anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado em Salvador – outubro de 1996.

Resumo em congresso internacional

- Vescia, D. V. S.; Souza, R. F.; Mauler, R. S. – *Challenges in ethylene/styrene co-polymerization using Nickel-diimine complexes* – VII Internacional Macromolecular Colloquium, realizado em Canela – setembro de 1998.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Catalisadores Ziegler-Natta.....	3
2.2 Catalisadores Metalocênicos.....	4
2.2.1 A importância dos Catalisadores Metalocênicos na busca de novos Materiais.....	4
2.2.2 Aluminoxanos.....	6
2.2.3 Mecanismo de reação dos catalisadores metalocênicos.....	7
2.2.4 Evolução dos catalisadores metalocênicos.....	8
2.3 Catalisadores de Níquel com ligantes diimina.....	9
2.4 Homopolimerização de olefinas.....	17
2.4.1 Polietileno.....	17
2.4.2 Poliestireno.....	19
2.5 Copolimerização do Etileno – Estireno.....	22
3 OBJETIVO DO PRESENTE ESTUDO.....	27
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28

4.1 Reagentes e Solventes utilizados.....	28
4.2 Gases utilizados.....	30
4.3 Síntese dos Catalisadores.....	30
4.3.1 Síntese do complexo dicloreto de 1,4-bis (2,6-diisopropilfenil) diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II).....	30
4.3.2 Síntese do Ni(cod) ₂	31
4.3.3 Síntese do ligante 2,6 diisopropilimida.....	32
4.3.4 Síntese do complexo [η^3 -metalil-níquel-dad] PF ₆	32
4.3.5 Síntese do Metilaluminoxano (MAO).....	33
4.4 Polimerizações.....	34
4.4.1 Polimerização do estireno.....	35
4.4.2 Polimerização do etileno.....	35
4.4.3 Polimerização do estireno com etileno.....	36
4.4.4 Polimerização do etileno com estireno.....	36
4.5 Técnicas de caracterização.....	36
4.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	37
4.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	38
4.5.3 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..	39

4.5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($^1\text{H-NMR}$) e de Carbono 13 ($^{13}\text{C-NMR}$).....	39
4.5.4.1 Análise de espectros de $^{13}\text{C-NMR}$	40
4.5.5 Extrações com diclorometano.....	43
5 RESULTADOS.....	44
5.1 Influência da seqüência de adição do monômero nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno e na atividade catalítica do sistema. ...	45
5.2 Influência do volume de estireno nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno e na atividade catalítica do sistema.....	50
5.3 Influência da temperatura nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno e na atividade catalítica do sistema.....	55
5.4 Influência do tipo de co-catalisador e solvente nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno.....	58
5.5 Determinação da incorporação do estireno por análise de IR e $^1\text{H-NMR}$...	63
5.5.1 Avaliação da incorporação do estireno por Infravermelho (IR)	63
5.5.2 Determinação da incorporação do estireno por $^1\text{H-NMR}$	67
5.6 Determinação da composição dos polímeros por análise de $^{13}\text{C-NMR}$	72
6 DISCUSSÃO.....	88
6.1 Efeito do volume e seqüência de adição do estireno sobre o sistema catalítico.....	89
6.1.1 Sistema catalítico (1)/MAO.....	90
6.1.2 Sistema catalítico (1)/TMA.....	91

6.1.3 Sistema catalítico (3)/DEAC e (3)/MAO.....	93
6.2 Efeito da Temperatura de reação sobre o sistema catalítico.....	94
6.3 Efeito do tipo de co-catalisador e do solvente sobre o sistema catalítico.....	95
6.3.1 Sistema catalítico (1)/MAO e (1)/TMA.....	95
6.3.2 Sistema catalítico (3)/DEAC e (3)/MAO.....	96
6.4 Mecanismo de homo e copolimerização do etileno estireno utilizando os complexos catalíticos dicloreto de 1,4-bis (2,6-diisopropil-fenil) diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]$ – níquel-diazadieno.....	96
6.5 Efeito da adição do estireno nas propriedades dos polímeros sintetizados a partir dos complexos de Ni-DAD.....	102
6.5.1 Sistema catalítico (1)/MAO.....	102
6.5.2 Sistema catalítico (1)/TMA.....	103
6.5.1 Sistema catalítico DEAC e (3)/MAO.....	104
6.6 Comparação com os resultados obtidos por outros trabalhos de polimerização etileno-estireno.....	105
7 CONCLUSÕES.....	107
8 BIBLIOGRAFIA.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura genérica de um catalisador metallocênico.....	4
Figura 2.2: Estruturas propostas para o MAO.....	6
Figura 2.3: Esquema proposto para o mecanismo de polimerização via sistema Metalloceno / MAO.....	7
Figura 2.4: Mecanismo de reação.....	11
Figura 2.5: Mecanismo de polimerização empregando o sistema [η^3 -metallil- -níquel-dad] PF ₆ / DEAC.....	15
Figura 2.6: Representação das estruturas dos diferentes polietilenos.....	17
Figura 2.7: Representação das configurações dos diferentes poliestirenos.....	20
Figura 4.1: Esquema da montagem do reator	33
Figura 5.1: Distribuição dos pesos moleculares das reações 1 e 2 obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO.....	45
Figura 5.2: Distribuição dos pesos moleculares das reações 4 e 5 obtidos com o sistema catalítico (1) / TMA.....	47
Figura 5.3: Distribuição dos pesos moleculares das reações 6 e 7 com o sistema catalítico (3) / DEAC.....	48
Figura 5.4: Distribuição dos pesos moleculares das reações 8, 9 e 10 obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO.....	50
Figura 5.5: Distribuição dos pesos moleculares das reações 5, 11 e 12 obtidos com o sistema catalítico (1) / TMA.....	52

Figura 5.6: Distribuição dos pesos moleculares das reações 7 e 14 com o sistema catalítico(3) / DEAC.....	54
Figura 5.7: Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 2, 16 e 18 utilizando o sistema catalítico (1) / MAO.....	56
Figura 5.8: Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 5, 19 e 20 utilizando o sistema catalítico (1) /TMA.....	57
Figura 5.9: Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 2 e 12 utilizando o complexo (1).	59
Figura 5.10: Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 7, 21 e 22 utilizando o complexo (3).	61
Figura 5.11: Espectro no infravermelho da reação 2 obtido com o sistema catalítico (1)/MAO antes da extração com CH ₂ Cl ₂	62
Figura 5.12: Espectro no infravermelho da reação 2 obtido com o sistema catalítico (1)/MAO após a extração com CH ₂ Cl ₂	63
Figura 5.13: Espectro no infravermelho da reação 5 obtido com o sistema catalítico (1)/TMA.....	64
Figura 5.14: Espectro no infravermelho da reação 7 obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC antes da extração com CH ₂ Cl ₂	65
Figura 5.15: Espectro no infravermelho da reação 7 obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC após extração com CH ₂ Cl ₂	65
Figura 5.16: Espectro de ¹ H-NMR da reação 2 obtido com o sistema catalítico (1)/MAO após extração com CH ₂ Cl ₂	68
Figura 5.17: Espectro de ¹ H-NMR da reação 19 obtido com o sistema catalítico (1)/TMA.....	69
Figura 5.18: Espectro de ¹ H-NMR da reação 7 obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC após extração com CH ₂ Cl ₂	71

Figura 5.19: Espectro de ^{13}C - NMR da amostra 11 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-disopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II)/TMA sem a presença de etireno).	72
Figura 5.20: Espectro de ^{13}C - NMR da amostra 05 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-disopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II)/TMA com a presença de estireno).	73
Figura 5.21: Espectro de ^{13}C - NMR da amostra 22 (sistema catalítico [(η^3 – metalil – níquel – dad) PF 6] / MAO com a presença de estireno).	74
Figura 6.1: Comportamento do complexo catalítico (1) frente a diferentes co-catalisadores.....	87
Figura 6.2: Comportamento do complexo catalítico (3) frente a diferentes co-catalisadores.....	88
Figura 6.3: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e peso molecular dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / MAO.....	89
Figura 6.4: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade Catalítica e peso molecular dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / TMA.....	91
Figura 6.5: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade Catalítica e peso molecular dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(3) / DEAC.....	93
Figura 6.6: Efeito da variação da temperatura sobre a atividade catalítica dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / MAO.....	93
Figura 6.7: Produtos obtidos com o complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza- 1,3 - acenaftenodiimina níquel (II) (1)	96
Figura 6.8: Produtos obtidos com o complexo hexafluorofosfato de [η^3 – 1,4-bis(2,6-diiso-propilfenil)diaza- 1,3 - butadienodiimina níquel (II) (3)	96

Figura 6.9: Mecanismo proposto para a homopolimerização do estireno utilizando os sistemas catalíticos dicloreto de 1,4-bis(2,6 - diisopropilfenil) diaza-1,3- acenaftenodiimina níquel (II) (1)/MAO e hexafluorfosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]$ -1,4-bis(2,6-diiso-propilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3)/DEAC..... 97

Figura 6.10: Mecanismo proposto para a copolimerização do Etileno-Estireno utilizando os sistemas catalíticos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1)/MAO e hexafluorfosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]$ -1,4-bis(2,6-diiso-propilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3) associado ao MAO e ao DEAC..... 98

Figura 6.11: Mecanismo proposto para a homopolimerização do etileno utilizando o sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3 - acenaftenodiimina níquel (II) (1) / TMA..... 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais diferenças entre os catalisadores metalocênicos e do tipo Ziegler Natta.	5
Tabela 2.2: Efeito da variação do solvente e do co-catalisador sobre a polimerização do etileno.	13
Tabela 2.3: Efeito da variação da temperatura de reação na atividade e propriedades dos polietilenos.	14
Tabela 2.4: Efeito da variação da pressão na atividade e propriedades dos polietilenos.....	15
Tabela 2.5: Propriedades térmicas dos três tipos de Poliestireno.....	22
Tabela 4.1: Produtos utilizados e procedimentos para purificação.....	28
Tabela 4.2: Constantes de deslocamento químico determinados por Linderman e Adams.....	41
Tabela 4.3: Definição dos termos utilizados para nomenclatura das estruturas analisadas	42
Tabela 5.1: Efeito da seqüência de adição do estireno nas polimerizações do etileno-estireno com o sistema catalítico(1) / MAO.....	45
Tabela 5.2: Efeito da seqüência de adição do estireno nas polimerizações do etileno-estireno com o sistema catalítico (1) / TMA.....	47
Tabela 5.3: Efeito da seqüência de adição do estireno nas polimerizações do etileno-estireno com o sistema catalítico (3)/DEAC.....	48
Tabela 5.4: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade	

Tabela 5.5: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (1) / TMA.....	52
Tabela 5.6: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade Catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (3) / DEAC.....	53
Tabela 5.7: Efeito da variação da temperatura de reação na atividade e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO.....	56
Tabela 5.8: Efeito da variação da temperatura de reação na atividade e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (1) /TMA.....	57
Tabela 5.9: Efeito do tipo de co-catalisador sobre a copolimerização do etileno-estireno utilizando o complexo catalítico (1)	59
Tabela 5.10: Efeito do tipo de co-catalisador e solvente sobre a copolimerização do etileno-estireno utilizando o complexo catalítico (3).	61
Tabela 5.11: Efeito do tipo de co-catalisador e solvente sobre as propriedades térmicas dos polímeros obtidos utilizando o sistema catalítico (3).	62
Tabela 5.12: Composição do produto de polimerização obtido com o sistema catalítico (1)/MAO.	68
Tabela 5.13: Composição do produto de polimerização e percentagem de estireno incorporado utilizando o complexo (3).	71
Tabela 5.14: Estruturas propostas para os polímeros sintetizados.	76
Tabela 5.15: Assinalamento dos picos baseados nos deslocamentos químicos.....	78
Tabela 5.16: Cálculo da ramificação para a amostra 05 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis (2,6 - diisopropilfenil) diaza -1,3 -acenaftenodiimina níquel (II) /TMA sem a presença de estireno).	81

Tabela 5.17: Cálculo da ramificação para a amostra 05 (sistema catalítico
Dicloreto de 1,4 – bis (2,6 - diisopropilfenil) diaza -1,3 -acenaftenodiimina
níquel (II) /TMA com a presença de estireno). 85

Tabela 5.18: Cálculo da ramificação para a amostra 22 (sistema catalítico
[(η^3 – metalil – níquel – dad) PF_6]/ MAO com a presença de estireno)..... 87

GLOSSÁRIO

ZN: Ziegler-Natta

DPM: distribuição de peso molecular

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

MAO: Metilaluminoxano

TMA: Trimetilalumínio

$[\eta^3 \text{ metalil-níquel-dad}]PF_6$: hexafluorofosfato de $[\eta^3 \text{-metalil}]$ -níquel-diazadieno

DEAC: Cloreto de dietilalumínio

TIBA: Triisobutilalumínio

HDPE: Polietileno de alta densidade

LDPE: Polietileno de baixa densidade

LLDPE: Polietileno linear de baixa densidade

THF: Tetrahydrofurano

acac: Acetilacetona

MtBE: Metil-tercibutil éter

PhCl: Clorobenzeno

pMe: Tolueno

Vol.: Volume

ml: mililitro

Vol.est.: Volume de estireno

Homo.: Homopolímero

Copo.: Copolímero etileno-estireno

PE-PS: Copolímero etileno-estireno

Crist.: Cristalinidade

Co-catali.: Co-catalisador

Solv.: Solvente

Ni-DAD: Complexos níquel com ligante diazadieno

RESUMO

Neste trabalho são descritos os estudos sobre a polimerização etileno e estireno utilizando complexos níquel-diimina do tipo 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]$ -1,4-bis(2,6-diiso-propilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) combinado com diferentes co-catalisadores (metilaluminoxano, trimetilalumínio e cloreto de dietilalumínio). A atividade catalítica e a porcentagem de incorporação de estireno foram avaliados em função da natureza do complexo de níquel e do co-catalisador utilizado, além da variação dos parâmetros reacionais como a seqüência de adição dos monômeros (etileno e estireno), volume de estireno (entre 1 e 10 ml), temperatura (entre 0 e 25 °C) e solvente (clorobenzeno e tolueno).

A escolha do tipo de co-catalisador e a seqüência de adição dos monômeros mostraram-se fatores determinantes na obtenção do copolímero etileno-estireno.

Os sistemas utilizando o dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (complexo 1) ou o hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]$ -1,4-bis(2,6-diiso-propilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (complexo 3) associados ao metilaluminoxano (MAO) ou cloreto de dietilalumínio (DEAC) mostraram-se capazes de produzir copolímero etileno-estireno com taxa máxima de incorporação de 5% em massa. O sistema dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) associado ao trimetilalumínio (TMA) produz somente polietileno.

O complexo ativo na polimerização tem natureza diferente quando obtido a partir de co-catalisadores distintos, como comprovado pela formação de materiais poliméricos diferentes. Isto significa que o complexo contém em sua esfera de coordenação o composto alquilalumínio.

ABSTRACT

In this work we describe the polymerization of ethylene and styrene using nickel-diimine complexes of the type 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)diaza-1,3-acenaphetenedichloro-nickel (II) and $[\eta^3 \text{ methallyl-nickel-dad}]PF_6$ combined with different co-catalyst (methylaluminoxane, trimethylaluminium or diethylaluminiumchloride). The catalytic activity and the content of styrene in the copolymer was evaluated on the nature of the nickel complexes and co-catalyst, besides under different reaction conditions sequence of the monomer addition (ethylene and styrene), volume of the styrene (between 1 and 10 ml), temperature (between 0 and 25 °C) and solvent (chlorobezene and toluene).

The choice of co-catalyst and sequence of the monomer addition shown are important feature for obtained copolymer of ethene and styrene.

The systems using 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)diaza-1,3-acenaphetenedichloro-nickel (II) (complex 1) or $[\eta^3 \text{ methallyl-nickel-dad}]PF_6$ (complex 3) associated to methylaluminoxane (MAO) or diethylaluminiumchloride (DEAC) leads to the formation of copolymer of ethene and styrene with the content of styrene until 5 %wt. The system 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl) diaza-1,3- acenaphetenedichloro -nickel (II) combined with trimethylaluminium (TMA) lead to the formation of polyethylene.

The active species in the polimerizations has different nature when obtained from different co-catalyst since they conduct to the obtention of distinct polymers materials. This means that the complexes contains, in their coordination sphere, an alkylaluminium compound.

1 Introdução

Os estudos de polimerização e copolimerização de olefinas estão se tornando cada vez mais importantes na busca de novos materiais com novas propriedades.

Desta forma, seja nas indústrias, universidades e centros de pesquisas, investe-se cada vez mais no estudo de sistemas catalíticos mais econômicos para a produção de polímeros já conhecidos e em novos sistemas catalíticos para a produção de variados materiais com novas aplicações satisfazendo a novos mercados.

A descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta na década de 50 foi o grande marco no avanço da polimerização e copolimerização de olefinas. Desde então, os catalisadores Ziegler-Natta tem sido utilizados na maioria dos processos industriais.

Na década de 80, surgiu uma nova geração de catalisadores Ziegler-Natta, chamados de metalocênicos. Este foi reconhecidamente um dos principais avanços em ciência e tecnologia de polímeros, não só devido a alta eficiência desses sistemas, mas pela versatilidade e capacidade de produção de polímeros com propriedades não antes obtidas.

Mais recentemente, Brookhart e colaboradores, desenvolveram um eficiente sistema catalítico a base de níquel e paládio capaz de polimerizar olefinas, produzindo materiais com elevado peso molecular. Esta nova classe de catalisadores denominados não-metalocênicos, vem apresentando grande interesse tecnológico.

Neste trabalho, buscou-se estudar sistemas catalíticos a base de níquel, capazes de produzir homo e copolímeros de etileno-estireno. No segundo capítulo é apresentado uma revisão bibliográfica sobre o sistemas catalíticos Ziegler-Natta, metalocênicos e os complexos de Níquel contendo ligantes diimina. No terceiro e

quarto capítulo são apresentados os objetivos deste trabalho e o procedimento experimental. Os resultados são apresentados no capítulo cinco , a discussão do conjunto de dados obtidos é apresentada no capítulo seis e as conclusões no capítulo sete .

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Catalisadores Ziegler-Natta.

Os catalisadores Ziegler Natta (ZN) são constituídos por uma variedade de complexos de metais de transição capazes de polimerizar e copolimerizar etileno, α - olefinas e dienos. Estes catalisadores constituíram em um grande avanço na polimerização de olefinas sendo ainda hoje os mais empregados industrialmente .

Estes complexos surgiram na década de 50 quando Karl Ziegler e Giulio Natta descobriram uma mistura de 2 componentes, capazes de polimerizar etileno e propileno levando a formação de polímero com estrutura linear. O primeiro componente dos catalisadores ZN é derivado de um metal de transição tal como $TiCl_4$, $ZrCl_4$ ou VCl_4 e o segundo componente, comumente chamado de co-catalisador, é um composto organometálico tal como os alquilalumínios ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ ou $AlEtCl_2$), alquilítio, alquilmagnésio, entre outros ⁽¹⁾ .

Os catalisadores ZN mais utilizados industrialmente, são os chamados catalisadores Ziegler Natta suportados. Os suportes mais utilizados são sílica, alumina, óxido de cálcio e o cloreto de magnésio ⁽²⁾ . Estes suportes influenciam fortemente no desempenho do catalisador, aumentando a atividade catalítica e modificando as propriedades físicas e químicas dos polímeros.

Na década de 80 surgiu uma nova classe de catalisadores ZN chamada de catalisadores metalocênicos. Estes catalisadores foram capazes de produzir polietileno com atividade catalítica superior à apresentada pelos catalisadores suportados em $MgCl_2$ ⁽³⁾ .

A descoberta destes complexos deu novo impulso à pesquisa de novos catalisadores em meio homogêneo.

2.2 Catalisadores Metalocênicos

2.2.1 A importância dos Catalisadores Metalocênicos na busca de novos Materiais.

Uma nova geração de catalisadores, denominados de metalocênicos tem se destacado na síntese de polímeros. Esta classe de compostos vem apresentando vantagens em relação aos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos até então utilizados ⁽⁴⁾.

Os catalisadores metalocênicos podem ser definidos como um composto organometálico que apresenta pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, ligado a um metal de transição do grupo 4 a 10, em geral zircônio, titânio ou háfnio como apresentado na Figura 2.1 ⁽⁵⁾.

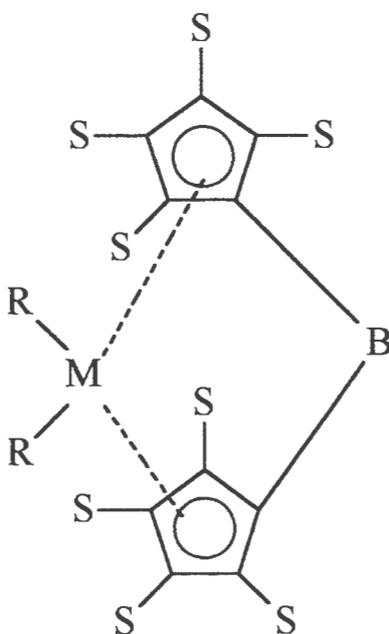


Figura 2.1: Estrutura genérica de um catalisador metalocênico. *B* representa um grupamento em ponte; *M* é o metal de transição; *R* representa seus substituintes e *S* são os substituintes do anel ciclopentadienila.

Estes compostos, ao contrário dos tradicionais catalisadores ZN, apresentam apenas um tipo de centro ativo, com um tipo de coordenação bem definida e igual estereoespecificidade. Isto faz com que seja possível correlacionar a estrutura do metaloceno com as propriedades dos polímeros tais como peso molecular, microestrutura, cristalização e propriedades mecânicas. Além disso, os catalisadores metalocênicos tem a grande vantagem de permitir o controle do peso molecular, da distribuição do peso molecular (DPM) e a incorporação de comonômero ⁽⁶⁾. As principais diferenças entre os catalisadores metalocênicos e do tipo ZN podem ser resumidas na Tabela 2.1.

Desta forma, é possível produzir polímeros com DPM estreita e copolímeros com incorporação uniforme. Permitem ainda o uso de α -olefinas de cadeias longas e dienos como comonômeros, de maneira a combinar monômeros e comonômeros anteriormente incapazes de se combinarem ⁽⁷⁾.

As características desses compostos permitem a obtenção de novos produtos como PE com diferentes densidades, PP sindiotático, isotático e atático, PS sindiotático e copolímeros em bloco e alternado ^(8,9).

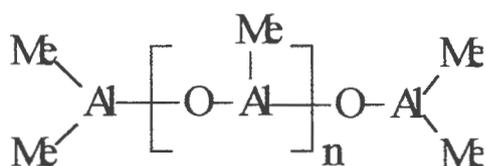
Tabela 2.1: Principais diferenças entre os catalisadores metalocênicos e do tipo Ziegler Natta.

ZIEGLER NATTA	METALOCENOS
Vários tipos de centros ativos com diferentes estereoespecificidade	Um tipo de centro ativo com igual estereoespecificidade
A geometria do metal de transição não controla a estereorregularidade facilmente	A geometria do metaloceno controla a estereorregularidade do polímero
O grau de incorporação e distribuição do comonômero não é homogêneo em todas as cadeias	O grau de incorporação e distribuição do comonômero na cadeia polimérica é homogêneo
É difícil o controle da estrutura do polímero, ou seja, nem sempre tem-se o controle das propriedades do produto pela estrutura do metal de transição	O controle da estrutura do polímero pelo metaloceno permite o controle das propriedades do produto-final
Habilidade restrita a etileno, propeno e alfa-olefinas menores	Alta capacidade de copolimerizar monômeros de baixa reatividade que os tipo ZN não conseguem
DPM larga (entre 4 e 12)	DPM estreita (entre 2 e 3)

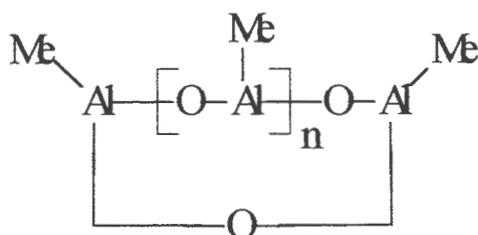
2.2.2 Aluminoxanos

Para que os metallocenos possam atuar como catalisadores, é necessário a presença de um co-catalisador. Entre os co-catalisadores utilizados, destaca-se o metilaluminoxano (MAO) como sendo o mais efetivo. Este composto é obtido por hidrólise de compostos do tipo alquilalumínio, por exemplo, o trimetilalumínio (TMA). A hidrólise de TMA é uma reação extremamente exotérmica e perigosa, devendo ser conduzida sob condições controladas ⁽¹⁰⁾.

Embora a importância do MAO no desempenho do catalisador esteja bem estabelecida, a composição, a estrutura e o papel deste composto como co-catalisador não foram ainda completamente esclarecidos. Existem indicações de que além de funcionar como agente alquilante do metal de transição, estaria também envolvido na formação de sítios ativos e na proteção destes frente a processos de desativação, estabilizando espécies ativas e também funcionando como agente capturador de impurezas ⁽⁵⁾. A Figura 2.2 apresenta estruturas propostas para o MAO.



A) Estrutura Linear



B) Estrutura Cíclica

Figura 2.2: Estruturas propostas para o MAO ⁽³⁾.

2.2.3 Mecanismo de reação dos catalisadores metalocênicos

A polimerização utilizando catalisadores metalocênicos pode ser esquematizada como apresentado na Figura 2.3. A primeira etapa deste mecanismo de polimerização ocorre com a formação do centro ativo. Nesta etapa o composto metalocênico é alquilado pelo MAO que, em excesso, abstrai um íon CH_3^- formando uma espécie catiônica.

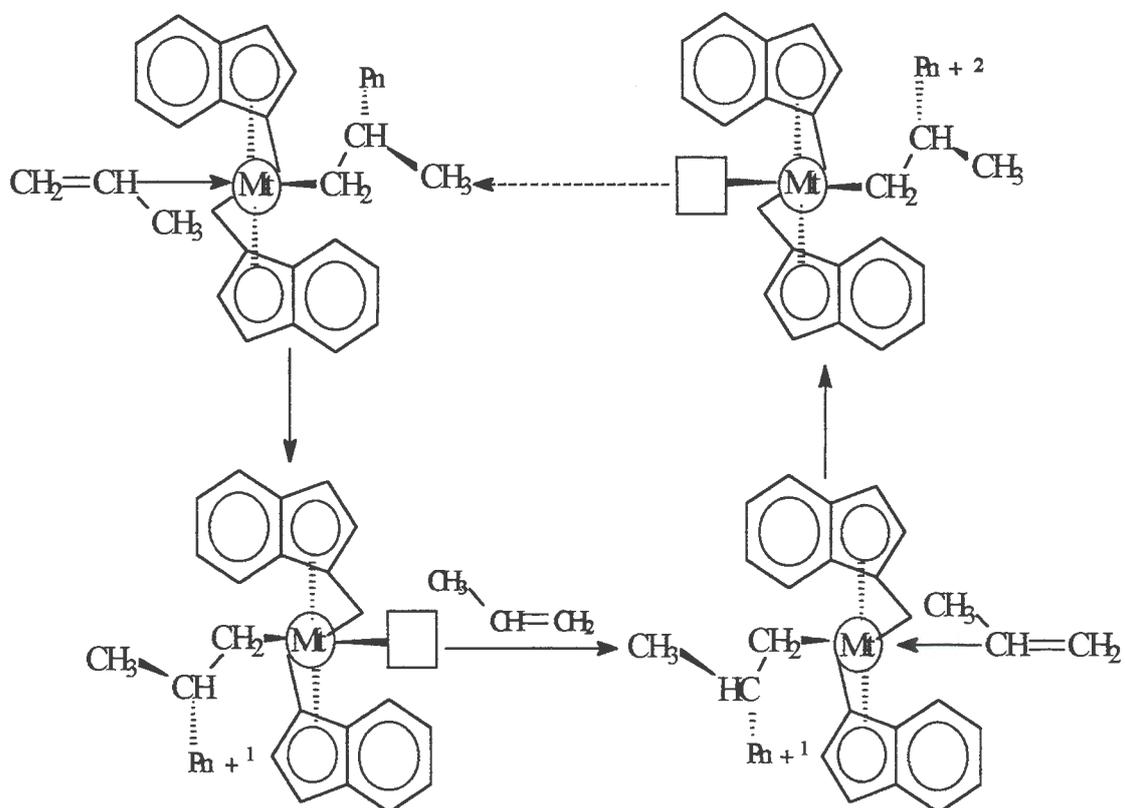


Figura 2.3: Esquema proposto para o mecanismo de polimerização via sistema Metaloceno / MAO⁽⁵⁾.

Após a formação do centro ativo temos a etapa de propagação onde ocorre a coordenação da olefina no orbital vazio do átomo do metal de transição. A inserção do monômero ocorre entre a ligação metal de transição-carbono da espécie deficiente de elétrons. A nova inserção do monômero poderá ocorrer no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago.

A etapa de terminação pode ocorrer por diferentes processos, sendo um dos mais gerais a transferência de um hidrogênio ligado ao carbono β da cadeia em crescimento para o metal de transição, formando uma ligação Mt-H e deixando o polímero com um grupo terminal insaturado. O sítio catalítico pode reiniciar uma nova cadeia de polímero pela inserção de monômero entre a ligação Mt-H.

2.2.4 Evolução dos catalisadores metallocênicos

O primeiro catalisador metallocênico foi descoberto em 1957 por Breslow e Newburg⁽¹¹⁾. Este catalisador homogêneo consistia de uma mistura de dicitlopentadieniltitânio (Cp_2TiCl_2) e cloreto de dietilalumínio (Et_2AlCl) sendo ativo na polimerização do etileno⁽¹²⁾. Porém, este catalisador apresentou baixa atividade na polimerização do etileno e nenhuma no propeno.

Inicialmente os catalisadores metallocênicos não encontraram aplicação industrial uma vez que se mostraram menos eficientes que os catalisadores ZN na polimerização de olefinas. Este quadro modificou-se em 1980 quando Kaminsky, Sinn e colaboradores descobriram um sistema catalítico capaz de polimerizar etileno e propileno⁽¹³⁾. O dicitlopentadienilzircônio (Cp_2ZrCl_2) empregado com o metilaluminoxano (MAO) revelou-se altamente eficiente na polimerização do etileno.

Em 1985 Brintzinger e Kaminsky utilizaram metallocenos contendo ligantes como etileno-bis-indenil e etileno-bis-tetraidroindenil, co-catalisados por MAO, para produzir polipropileno com elevada isotaticidade⁽⁹⁾. Este trabalho incentivou a busca de novos metallocenos para a polimerização estereoespecífica de olefinas.

Os catalisadores metallocênicos apresentam a desvantagem de necessitar de uma grande quantidade do co-catalisador MAO, de custo elevado, para obter alta produtividade. Isto promoveu a busca de novos compostos com igual ou superior performance sem a utilização do MAO. Em 1986, Jordan e colaboradores isolaram o tetrafenilborato dos cátions $[Cp_2ZrCH_3THF]^+$ e $[Cp_2ZrCH_2PhTHF]^+$ e mostraram sua capacidade em polimerizar eteno sem adição do co-catalisador MAO⁽¹⁴⁾.

Mais recentemente, têm sido realizados esforços no sentido de viabilizar a heterogeneização de catalisadores metalocênicos, suportando-os sobre compostos inorgânicos tais como SiO_2 , Al_2O_3 ou MgCl_2 . O principal interesse em suportar catalisadores metalocênicos se deve à possibilidade de utilização das plantas existentes, utilizadas com os tradicionais catalisadores ZN. Outra possível vantagem seria a redução da quantidade de MAO utilizada no sistema catalítico, considerando o elevado custo deste composto⁽¹⁵⁾.

Atualmente, uma nova classe de catalisadores não metalocênicos vem despertando interesse. São os complexos de níquel contendo ligantes diimina. Estes são capazes de polimerizar etileno e α -olefinas com alta atividade⁽¹⁶⁾. Estes catalisadores serão estudados detalhadamente a seguir.

2.3 Catalisadores de Níquel com ligantes diimina

Com o advento dos catalisadores metalocênicos utilizados na polimerização de olefinas, muitas pesquisas tem sido desenvolvidas na busca de novos compostos com diferentes metais e/ou diferentes ligantes⁽¹⁷⁾.

Desta forma, uma nova variedade de catalisadores denominados de não-metalocenos tem despertado grande interesse tecnológico. Estes catalisadores apresentam um único centro ativo e o mais conhecido deles é o catalisador de Brookhart, capaz de polimerizar etileno e α -olefinas⁽¹⁸⁾.

Brookhart e colaboradores⁽¹⁹⁾ desenvolveram catalisadores de paládio e níquel em que os iniciadores são complexos metil catiônicos contendo na esfera de coordenação ligantes diimina volumosos. Estes sistemas catalíticos são capazes de polimerizar etileno, produzindo materiais com elevado peso molecular.

Tradicionalmente os catalisadores de níquel e paládio eram utilizados para produzir dímeros ou oligômeros de baixo peso molecular⁽²⁰⁾. Tom Ziegler⁽²¹⁾ afirmou, com base em cálculos teóricos que este fato é devido ao favorecimento da β -eliminação para terminação da cadeia, fenômeno minimizado em presença dos ligantes diimina com alto impedimento espacial.

Os catalisadores a base de níquel sintetizados por Brookhart são altamente ativos e produzem polímeros com elevado peso molecular, competindo desta forma com catalisadores metalocênicos. Com o sistema catalítico utilizado por Brookhart é possível o controle da ramificação do polímero variando a temperatura, a pressão do etileno e os ligantes volumosos, possibilitando assim o acesso a uma variedade de novos materiais poliméricos⁽²²⁾.

Brookhart explicou que os ligantes diimina volumosos são os responsáveis pela formação do polímero com alto peso molecular, pois bloqueiam o sítio axial do centro metálico. Este impedimento provoca um retardamento na terminação da cadeia em crescimento (provavelmente bloqueando o processo de β -eliminação) fazendo com que seja produzido um polímero com peso molecular elevado⁽²³⁾.

Os complexos utilizados por Brookhart⁽¹⁹⁾ foram obtidos através da protonação do precursor $(ArN=C(R)C(R)=NAr)M(CH_3)_2$ com o $H(OEt_2)_2^+BAR'_4^-$ onde $M = Pd, Ni$ e $Ar' = 3,5-C_6H_3(CF_3)_2$. A utilização de complexos a base de paládio e etileno, propileno, e 1-hexeno resultou na formação de polímeros de natureza amorfa, com elevado peso molecular. A análise da microestrutura do polietileno obtido indicou a presença de grande quantidade de ramificações de comprimento variados, distribuídos randomicamente ao longo da cadeia (103 ramificações / 1000 átomos carbono). Este material amorfo é uma nova classe de polietileno que é mais ramificado do que o polietileno de baixa densidade comercial.

Os complexos a base de níquel foram utilizados na polimerização de etileno e α -olefinas em presença de MAO como co-catalisador. Os polietilenos produzidos por estes catalisadores apresentaram estruturas variadas, desde altamente lineares até moderadamente ramificados, com predominância das ramificações metilas. A quantidade e natureza dessas ramificações é função da temperatura, pressão do etileno e estrutura do catalisador. As α -olefinas polimerizadas por catalisadores de níquel com ligantes diiminas, também produziram polímeros com elevado peso molecular.

O mecanismo da polimerização do etileno com os catalisadores de Brookhart, proposto por Johnson e colaboradores ⁽²⁴⁾ pode ser esquematizado conforme apresentado na Figura 2.4.

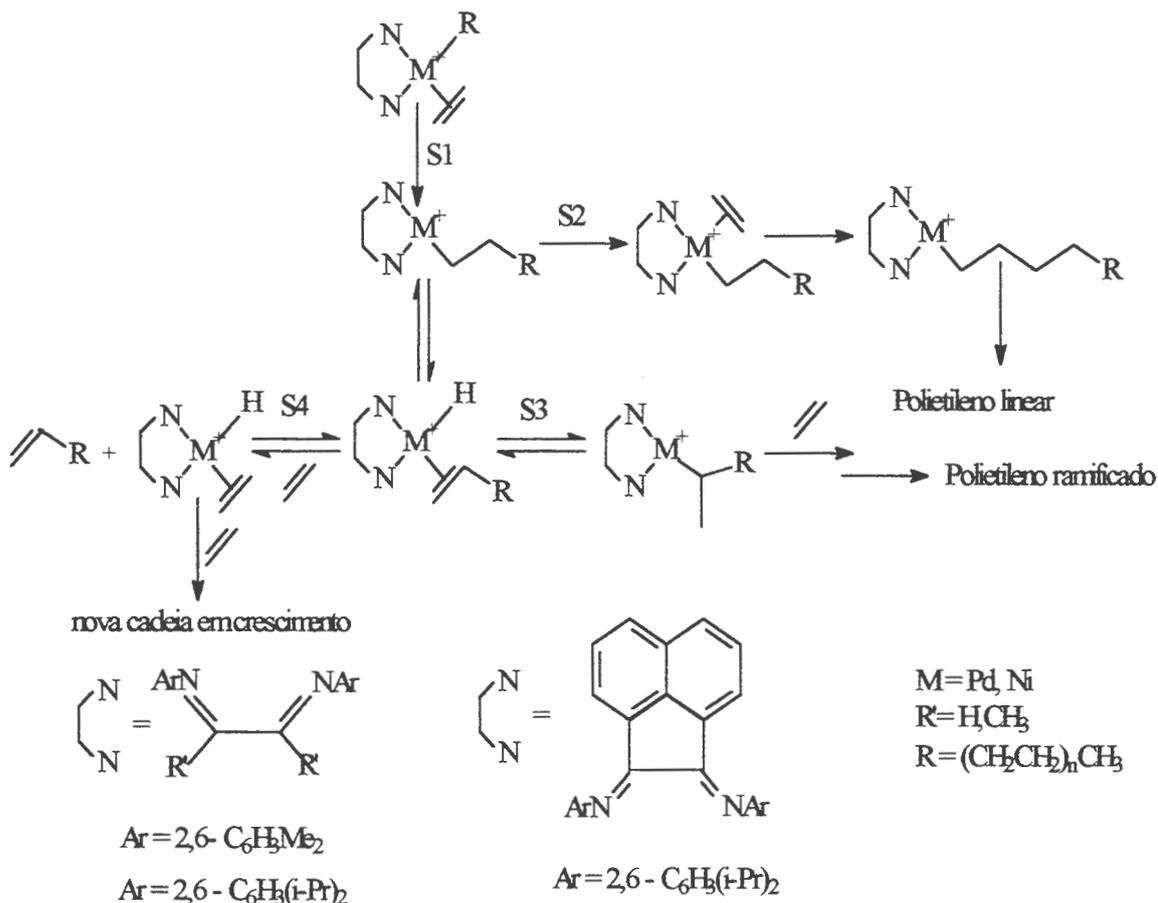


Figura 2.4: Mecanismo de reação: - S1 inicialização da cadeia; S2 propagação da cadeia; S3 isomerização da cadeia e S4 terminação da cadeia⁽²²⁾.

O complexo dimetildiimida foi ativado por um co-catalisador resultando na formação do complexo metildiimida. Uma vez ocorrida a ativação, tem-se a etapa de iniciação da cadeia, através da incorporação da olefina no sítio ativo, no centro da estrutura quadrado planar do metal, seguido da coordenação da olefina na ligação M-CH₃ (M = Ni, Pd) (Figura 2.4; S1).

A etapa de propagação ocorre pelo deslocamento 1-2 (inserção) de uma olefina coordenada na cadeia em crescimento, produzindo o polietileno linear (Figura 2.4; S2). A ramificação de cadeia curta ocorre com a isomerização da cadeia (Figura 2.4; S3) pela β-eliminação do hidrogênio da cadeia em crescimento. Após a

olefina coordenada gira ao redor da ligação M-olefina. O hidrogênio que interage com o níquel, liga-se ao átomo do carbono terminal da cadeia, gerando o ponto onde irá ocorrer a ramificação. A migração consecutiva do centro metálico ao longo da cadeia polimérica, produz então ramificações de cadeia mais longas.

Segundo Ziegler⁽²¹⁾ e Morokuma⁽²⁵⁾, a terminação da cadeia ocorre pela eliminação do hidrogênio β da cadeia em crescimento, sendo este transferido para a olefina coordenada, de acordo com o esquema anterior (Figura 2.4; S4).

Em trabalhos posteriores, Brookhart e colaboradores⁽²⁴⁾ sintetizaram copolímeros de etileno e propileno com monômeros vinílicos polares, como o acrilato de metila, utilizando catalisadores a base de paládio. O copolímero de etileno produzido é um material amorfo, altamente ramificado (100 ramificações / 1000 átomos carbono) similar ao homopolímero de etileno obtido anteriormente⁽¹⁹⁾. Os copolímeros obtidos com propileno possuem propriedades similares aos copolímeros de etileno.

Brookhart concluiu que estes catalisadores de paládio são os primeiros capazes de copolimerizar etileno e propileno com monômeros vinílicos polares, produzindo polímeros com peso molecular elevado, via polimerização de coordenação.

Brookhart⁽²⁶⁾ testou o complexo $[ArN=C-(R)-C(R)=NAr]NiBr_2$ onde $Ar = 2,6 - (i-Pr)_2 C_6H_3$ ou $2-(t-Bu)C_6H_4$ e $R = C_{12}H_6$, empregado com o co-catalisador MAO na homo e copolimerização de α -olefinas. Foram obtidos polímeros com DPM estreita. Os valores de DPM variam entre 1,13 e 1,59 para o polipropileno com poucas ramificações, 1,09 e 1,80 para o poli(1-hexeno) e 1,09 e 1,22 para o poli(1-octeno).

Os copolímeros em bloco obtidos também apresentam DPM estreita. Os valores de DPM variam entre 1,08 e 1,43.

Dada a importância científica e tecnológica dos trabalhos de Brookhart e colaboradores, em 1996, a DuPont de Nemours anunciou a utilização industrial desses catalisadores na polimerização de olefinas e desenvolveu o processo Versipol⁽²⁷⁾.

Outros estudos ^(23,28) foram desenvolvidos com base nos trabalhos de Brookhart.

Nunes ⁽²³⁾, determinou que o sistema catalítico hexafluorofosfato de [η^3 -metalil]-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) ($[\eta^3$ -metalil-níquel-dad]PF₆), associado a diferentes co-catalisadores foram capazes de polimerizar etileno produzindo materiais com diferentes taxas de ramificação.

Em seus estudos, Nunes avaliou a influência da variação dos parâmetros reacionais na atividade do sistema catalítico, assim como na microestrutura e nas propriedades dos polímeros sintetizados^(16,29). Os parâmetros variados foram a razão co-catalisador / catalisador ([Al] / [Ni]), temperatura, pressão, concentração de catalisador, tipo de co-catalisador e solvente .

Nunes concluiu que a variação dos parâmetros reacionais exerce forte influência no comportamento do sistema catalítico analisado, conforme poderemos observar nas Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4. O complexo [η^3 - metalil - níquel - dad] PF₆ foi testado com dois solventes, o clorobenzeno e o tolueno, utilizando como co-catalisador o cloreto de dietilalumínio (DEAC) e o metilaluminoxano (MAO). O sistema que empregou o clorobenzeno com o DEAC apresentou alta atividade entretanto, quando associado ao MAO a atividade foi reduzida. Em tolueno os dois sistemas apresentaram atividades semelhantes. A Tabela 2.2 mostra o efeito da variação do solvente e do co-catalisador sobre o sistema catalítico.

Tabela 2.2 : Efeito da variação do solvente e do co-catalisador sobre a polimerização do etileno⁽²³⁾.

Solvente	Co-catalisador	Atividade kg polímero / (mol Ni.h)
Ph Cl	DEAC	106,0
Ph Me	DEAC	49,9
Ph Me	MAO	41,4
Ph Cl	MAO	6,7

[Ni] = 10 μ mol; Al/Ni = 100; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 0 °C;
Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = 80ml ; complexo (3).

Nunes atribui a elevada atividade do sistema que empregou o clorobenzeno associado ao cloreto de dietilalumínio a uma solubilidade mais eficiente do polímero neste solvente prevenindo, desta maneira, o encapsulamento dos sítios ativos do catalisador permitindo que um maior número de espécies ativas participem da reação.

A temperatura de reação afetou significativamente a atividade do sistema catalítico e as propriedades dos polímeros produzidos, como pode ser visto na Tabela 2.3. O aumento da temperatura de reação diminuiu o peso molecular, a temperatura de fusão e a taxa de cristalização, influenciando a taxa de ramificação do polietileno produzido.

Tabela 2.3 : Efeito da variação da temperatura de reação na atividade e propriedades dos polietilenos⁽²³⁾.

T (°C)	Atividade (kg/mol Ni.h)	Tm (°C)	Cristalização (%)	Mn (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw/Mn
-10	27,8	128	48	116	264	2,3
10	136,6	110	10	77	236	3,1
20	277,5	93	11	53	112	2,1
25	29,2	67	< 1	16	31	1,9

Ni = 10 μmol; Al/Ni = 100; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno; 80ml ; co-catalisador: DEAC ; complexo (3).

Os dados mostraram que o aumento da temperatura até 20°C provocou um aumento na atividade catalítica do sistema. Aumentos superiores a 20°C, provocaram uma diminuição na atividade catalítica, o que poderia ser explicado pela desativação da espécie cataliticamente ativa em temperaturas superiores a 20°C.

O aumento da pressão conduziu a formação de polietileno com estrutura linear como indicado pela temperatura de fusão característica dos HDPE ($T_m=133\text{ }^\circ\text{C}$, ⁽²³⁾). A atividade não foi influenciada sensivelmente pela variação da pressão conforme Tabela 2.4.

Tabela 2.4 : Efeito da variação da pressão na atividade e propriedades dos polietilenos⁽²³⁾.

Pressão (atm)	Al/Ni	Atividade (kg/mol Ni.h)	T_m ($^\circ\text{C}$)	Cristalização (%)	Mn ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Mw ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Mw/Mn
1	100	106,0	113	31	160	400	2,5
15	10	131,5	133	54	79	200	2,5
15	100	110,8	126	12	74	275	2,5

Ni = 10 μmol ; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 0 $^\circ\text{C}$; solvente = clorobenzeno; 80ml; co-catalisador: DEAC; complexo (3).

O mecanismo de polimerização proposto por Nunes ⁽²⁹⁾ conforme Figura 2.5, mostrou a formação de dois tipos de polietilenos. Segundo este mecanismo, quando o etileno esteve presente em excesso (alta pressão) o sítio de coordenação foi bloqueado, assim a β -eliminação não ocorreu, impedindo a formação de ramificações e favorecendo a formação de um polietileno com estrutura linear.

A preferência pela seqüência de β -eliminação e deslocamento-1,2 foi responsável pela formação de polímeros ramificados. O impedimento estérico causado pelos ligantes DAD retardou o processo de transferência de cadeia favorecendo também a formação de polímeros ramificados.

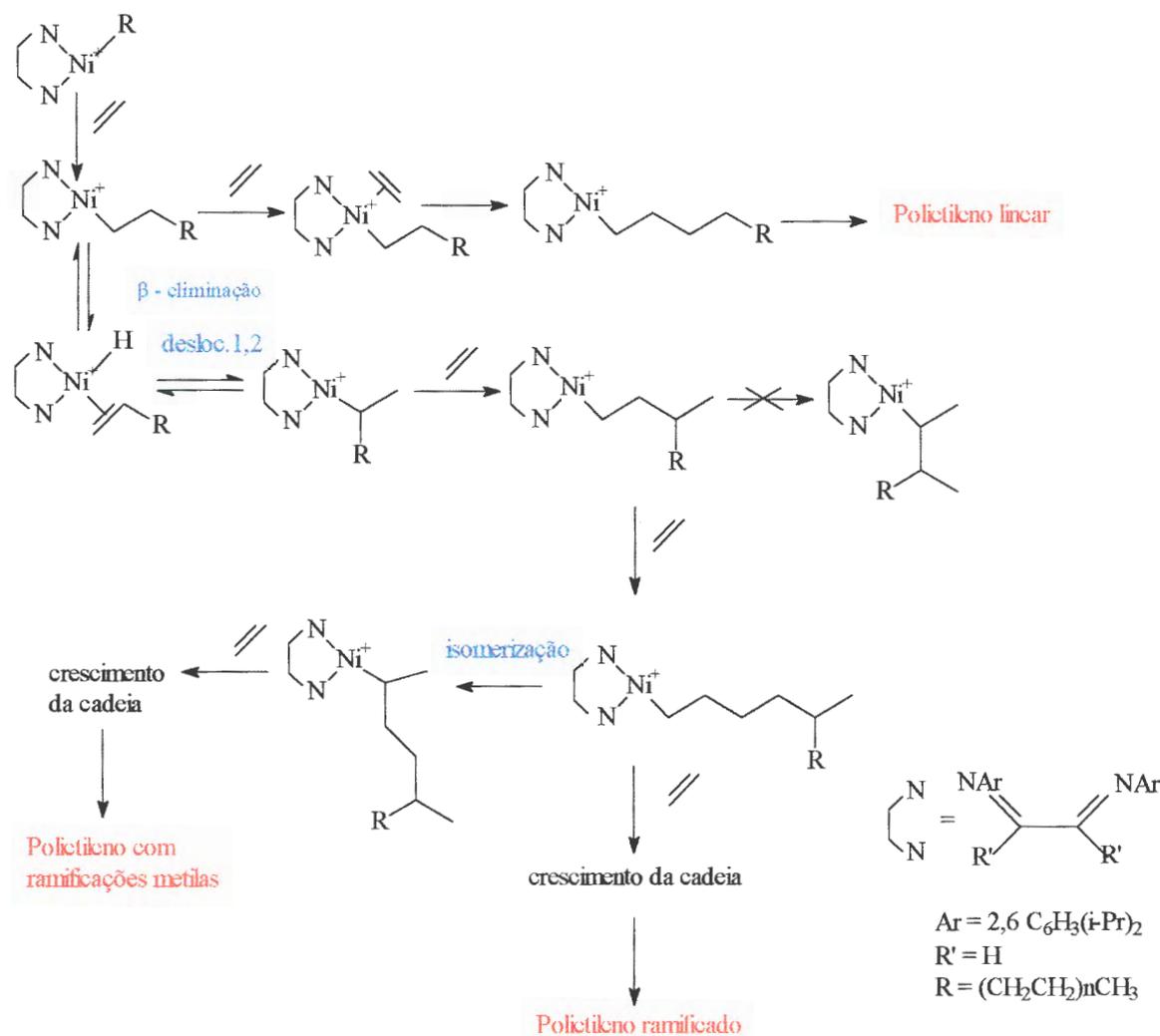


Figura 2.5: Mecanismo de polimerização empregando o sistema $[\eta^3\text{-metallidene}]\text{PF}_6/\text{DEAC}$ ⁽²³⁾.

Simon ⁽²⁸⁾, estudou o efeito do trimetilalumínio (TMA) e triisobutilalumínio (TiBA) na polimerização do etileno, utilizando o complexo $[\text{ArN}=\text{C}-(\text{R})-\text{C}(\text{R}=\text{NAr})\text{NiCl}_2]$ onde $\text{Ar} = 2,6\text{-(i-Pr)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ e $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_6$.

Simon determinou que a atividade catalítica do sistema e as propriedades do polímero foram influenciados pela natureza do co-catalisador, temperatura e tempo de reação. O sistema apresentou alta atividade, $334 \text{ kg pol. mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para o TMA e $468 \text{ kg pol. mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para o TiBA. Desta forma o sistema catalítico utilizando TiBA como co-catalisador mostrou-se mais ativo. O aumento da razão Al/Ni de 200 para 1000, diminuiu a atividade catalítica.

A temperatura influenciou fortemente nas propriedades dos polímeros. Na temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o polímero obtido apresentou cristalinidade de 59% e na temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o polímero apresentou menos de 6%, indicando que um aumento da temperatura diminui a cristalinidade do material .

Os polietilenos produzidos por Simon apresentaram elevado peso molecular, M_w , variando entre 41000 a 642000 g.mol^{-1} , que são valores da mesma ordem de grandeza que os descritos por Brookhart, apresentando a vantagem de utilizar um composto trialquilalumínio em baixas razões Al/Ni, como co-catalisador, ao invés do MAO que possui elevado custo e é necessariamente utilizado em razões Al/Ni elevadas.

2.4 Homopolimerização de olefinas

2.4.1 Polietileno

O Polietileno (PE) é um termoplástico com uma das estruturas moleculares mais simples existente. É obtido através da polimerização do etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), produzindo materiais que usualmente possuem alto peso molecular ⁽³⁰⁾.

A polimerização do etileno leva á preparação de materiais com diferentes propriedades . Estas diferenças estão particularmente relacionadas com a estrutura do polímero, presença ou não de ramificações, tamanho e distribuição das ramificações, peso molecular e distribuição de peso molecular ⁽³¹⁾.

A Figura 2.6 mostra uma imagem das estruturas dos diferentes polietilenos.

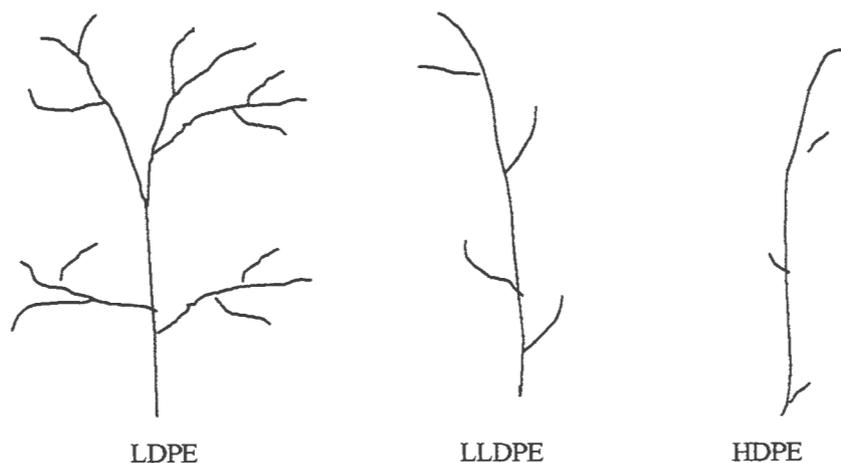


Figura 2.6: Representação das estruturas dos diferentes polietilenos ⁽³²⁾

O primeiro polietileno produzido comercialmente, foi fabricado pela ICI, em 1939 através da polimerização do etileno a altas pressões e temperaturas, via radicais livres, utilizando o oxigênio como iniciador. O polietileno obtido foi o polietileno de baixa densidade (LDPE). Este polietileno apresenta ramificações curtas, principalmente as ramificações butila e etila formadas pela transferência de cadeia intramoleculares durante o crescimento. O número de ramificações curtas e o peso molecular são determinados pelas reações de transferência de cadeia, e são mais influenciado pela temperatura do que pela pressão. O peso molecular diminui e o grau de ramificações curtas aumenta com o aumento da temperatura e o aumento da pressão ⁽³³⁾.

Em 1953, Karl Ziegler e colaboradores no Instituto Max Plank, em Mülheim na Alemanha, descobriram sistemas catalíticos capazes de polimerizar etileno a baixas pressões e temperaturas moderadas, gerando um polietileno de alta densidade, com elevado peso molecular e estrutura linear. Tais sistemas eram compostos por derivados de metais de transição, como o $TiCl_4$, combinados com organometálicos, como o trietilalumínio.

Estes sistemas catalíticos se mostraram capazes de polimerizar outras α -olefinas com regularidade estrutural, constituindo um enorme avanço tecnológico ⁽³⁴⁾. O trabalho destes pesquisadores foi premiado em 1963 com o prêmio Nobel de química.

Em 1956, a Philips Petroleum Company e a Hoechst produziram o polietileno de alta densidade (HDPE) utilizando um catalisador heterogêneo à base de óxido de cromo (CrO_3) suportado em sílica. Um outro processo, muito similar ao processo Philips, o Standard Oil Company Process, também produziu HDPE, porém utilizou um suporte de óxido de molibdênio combinado com um promotor (sódio ou cálcio), ambos os processos são realizados em pressões relativamente baixas ⁽³⁵⁾.

Na década de 60, a Du Pont produziu um copolímero de etileno e octeno, com catalisador do tipo Ziegler–Natta (ZN). Em 1968, a Philips Petroleum produziu copolímeros contendo 1-buteno e 1-hexeno. A adição de pequenas quantidades de co-mônômero ao etileno baixa a densidade do polímero. Durante muito tempo, os

processos radicalar e a alta pressão foram os únicos utilizados para se obter os polietilenos de baixa densidade ⁽³⁶⁾ .

Esta situação mudou drasticamente em 1977, quando a Union Carbide desenvolveu o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), produzido por um processo em fase gasosa e à baixa pressão, o chamado de processo Unipol. Paralelamente, a Dow Chemical lançou sua linha de polietileno linear de baixa densidade baseados em 1-octeno , diferenciando-se assim dos produtos da Union Carbide, estes baseados em 1-buteno e 1-hexeno ⁽³⁷⁾ .

A nível de estrutura molecular, o LLDPE é linear, sem as ramificações longas típicas do LDPE. A presença de ramificações curtas, comuns ao polietileno de baixa densidade, é resultado da copolimerização do etileno com α -olefinas. A natureza destas ramificações depende do tipo de comonômero empregado e de sua taxa de incorporação na cadeia.

Atualmente, o LLDPE também pode ser obtido pela copolimerização do etileno com α -olefinas de cadeias com mais de 6 átomos de carbonos através do uso de catalisadores metallocênicos ⁽⁸⁾ . A utilização desses novos catalisadores, oferece oportunidade de se produzir muitas variedades (“grades”) de polietilenos com propriedades diferenciadas, incluindo uma distribuição de peso molecular mais estreita (entre 2 e 3). A incorporação de comonômero na cadeia é uniforme ou seja copolímeros com composição homogênea afetando a densidade e as propriedades do polímero, tais como, temperatura de fusão, transparência e resistência ao impacto.

2.4.2 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um material termoplástico cuja utilização vem crescendo muito nos últimos anos. É obtido através da polimerização do estireno ($\text{PhCH}=\text{CH}_2$), sendo este um monômero que polimeriza facilmente. Temperaturas elevadas promovem à polimerização do estireno sem a necessidade de adição de catalisador ⁽³⁸⁾ . Deve-se também salientar a capacidade que o estireno possui de copolimerizar com uma variedade de outros monômeros ⁽³⁹⁾ .

Em 1925, a Naugatuck Chemical Company tentou produzir comercialmente o estireno, sem sucesso. Ao mesmo tempo, na Alemanha, IG. Farbenindustrie iniciou seus trabalhos obtendo êxito. Em 1930 a Dow Chemical Company produziu estireno, a partir da desidrogenação do etilbenzeno e no ano de 1938 tornou-se a primeira empresa nos Estados Unidos a produzir estireno comercialmente com sucesso. A desidrogenação do etilbenzeno tem se mostrado tão eficiente e simples que continua sendo até hoje a maneira mais utilizada de se obter o estireno ⁽⁴⁰⁾.

A primeira polimerização do estireno que se tem relatado foi em 1839 por E.Simon ⁽⁴¹⁾.

A polimerização do estireno pode produzir materiais com estereoquímica variada. Pode-se obter PS isotático, PS atático e PS sindiotático. O PS isotático e o PS sindiotático possuem estereorregularidade, diferenciando apenas na sua configuração, ao passo que o PS atático não possui estereorregularidade.

A Figura 2.7 exemplifica as 3 configurações obtidas com a polimerização do estireno.

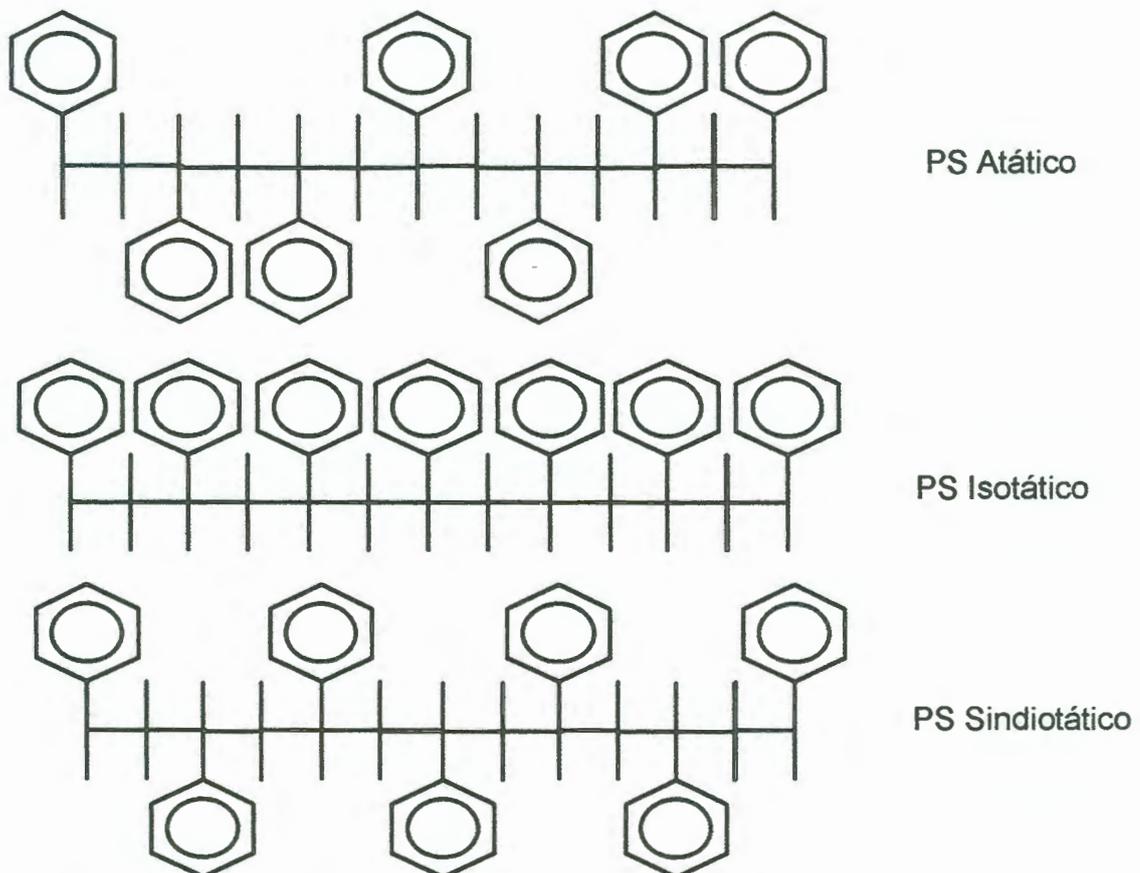


Figura 2.7: Representação das configurações dos diferentes poliestirenos.

Usualmente o poliestireno atático é produzido na indústria através do processo via radicais livres. Estas reações de polimerização ocorrem a altas temperaturas, com ou sem adição de iniciadores químicos, produzindo um dos plásticos mais comuns existentes e indispensável no campo de aplicações elétricas que requerem uma certa dureza . O PS atático possui baixa resistência ao calor e solventes e restrita aplicação em altas temperaturas⁽⁸⁾ .

O poliestireno isotático foi sintetizado por Natta no ano de 1955, utilizando catalisadores a base de metais de transição associados a um composto do tipo alquilaluminio ⁽⁴²⁾. Ao contrário do poliestireno atático, este polímero possui cristalinidade e alto ponto de fusão e pode assim ser utilizado onde se requer alta resistência ao calor. A maior contribuição de Natta com este trabalho foi no campo das α -olefinas, obtendo polímeros com taticidade controlada ou seja regularidade estrutural ⁽⁴³⁾ .

A descoberta de Natta mostrou que o controle da estereorregularidade influencia fortemente nas propriedades dos polímeros. A partir desta descoberta muitos estudos foram realizados quanto a novos catalisadores em busca de materiais com melhores propriedades. Em 1985, Ishihara e colaboradores sintetizaram pela primeira vez o poliestireno sindiotático. Este novo material possui um alto grau de cristalinidade ⁽⁴⁴⁾ e alto ponto de fusão, superior ao do PS isotático.

O Poliestireno sindiotático, por apresentar resistência química e ao calor superior ao PS convencional, tem despertado muita atenção e tem sido comparados ao nylon 66 e ao Poli-etileno-tereftalato (PET), tornando-se um promissor material na engenharia de polímeros ⁽⁴⁵⁾ . A Tabela 2.5 mostra as propriedades térmicas dos 3 tipos de PS existentes, tais como temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e cristalinidade.

Tabela 2.5: Propriedades térmicas dos três tipos de Poliestireno ⁽⁹⁾.

	PS atático	PS isotático G.Natta (1955)	PS sindiotático Ishihara (1985)
Cristalinidade	Amorfo	Cristalino	Cristalino
Velocidade de cristalização	—	Lenta	Rápido
Tg (° C)	100	99	100
Tm (° C)	—	240	270

Ishihara testou vários sistemas catalíticos e concluiu que a melhor condição para se obter o PS sindiotático é o sistema catalítico tricloreto de η^5 -ciclopentadienil titânio (IV) associado ao metilaluminoxano (MAO) em temperatura de 50 °C ⁽⁴⁶⁾. A partir da descoberta de Ishihara novos complexos de titânio, zircônio e háfnio aliados ao co-catalisador metilaluminoxano tem sido investigados por Zambelli ⁽⁴⁷⁾, Chien ⁽⁴⁸⁾, Grassi ⁽⁴⁹⁾, Soga ⁽⁵⁰⁾ e Kaminski ⁽⁵¹⁾ para a polimerização sindioespecífica do estireno.

2.5 Copolimerização do Etileno – Estireno

Atualmente, cerca de 30% dos polímeros produzidos industrialmente possuem em sua composição mais de um tipo de monômero. Esta proporção vem aumentando mais a cada ano ⁽⁵²⁾.

Os polímeros contendo mais de um tipo de monômero são denominados copolímeros. A estrutura do copolímero pode ser determinada através de sua composição, quantidade de comonômeros A e B presentes, seqüência de distribuição dos comonômeros e linearidade ⁽⁵³⁾. Desta forma os copolímeros podem ser classificados como:

Copolímeros aleatórios ou randômicos – são aqueles cujas unidades químicas não seguem qualquer ordenação, dispondo-se ao acaso.

Copolímeros alternados – são aqueles onde existe perfeita regularidade de constituição, dispondo as unidades químicas diferentes de modo alternado.

Copolímeros em blocos – são aqueles que ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se seqüências de unidades químicas iguais.

Copolímeros grafitizados – são aqueles que contém blocos de uma unidade química como ramificações poliméricas do esqueleto principal da macromolécula formada por outra unidade química.

Os copolímeros estão se tornando cada vez mais importantes na diversificação de materiais poliméricos ⁽⁵⁴⁾

A utilização da copolimerização como forma de criar novos e melhores materiais se deve ao fato desta modificar o sistema, influenciando sensivelmente em propriedades tais como temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), cristalinidade, solubilidade, elasticidade entre outras ⁽⁵⁵⁾ .

Na década de 70, Langer foi capaz de produzir copolímeros em bloco de etileno-estireno utilizando um sistema catalítico $BuLi/N,N,N',N'$ -tetrametil-1,2 etanodiamina. Na mesma época o sistema catalítico $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ também foi utilizado para produzir copolímeros em bloco de etileno-estireno ⁽⁵⁶⁾ .

Em 1983, Siove e colaboradores realizaram estudos para obter copolímeros diblocos de etileno-estireno ou seja blocos formados por uma unidade de etileno ligado a uma unidade de estireno, utilizando catalisadores ZN ⁽⁵⁷⁾. Este método consiste em reagir um composto organolítio com $TiCl_4$. O produto obtido é composto de copolímero de etileno-estireno e de poliestireno. Este poliestireno pode ser separado facilmente do copolímero devido a sua solubilidade em tolueno. A estrutura do copolímero foi determinada por ^{13}C -NMR. A distribuição de peso molecular obtida por GPC foi de 1,4 que é uma distribuição estreita comparada com a obtida por catálise ZN convencional. Ao mesmo tempo Cohen e colaboradores preparam copolímeros de etileno-estireno por um método similar ao proposto por Siove.

Em 1988 Soga e colaboradores⁽⁵⁸⁾, utilizando um sistema catalítico $TiCl_3$ e $Cp_2Ti(CH_3)_2$, desenvolvido pela Solvay, produziram um polímero contendo 3,6% em peso de poliestireno atático e 96,4% de um copolímero randômico de etileno-estireno. O produto da copolimerização foi analisado por ^{13}C -NMR e determinou-se uma quantidade de 1 mol % de estireno presente no polímero. A temperatura de fusão do copolímero obtido por DSC foi determinada em 133 °C, inferior ao homopolímero de polietileno ($T_m=136^\circ C$) e poliestireno ($T_m=226^\circ C$) produzido nas mesmas condições. O copolímero assim obtido possui uma larga distribuição de peso molecular, em torno de 8,2.

Soga comparou este sistema ao convencional sistema ZN. Com o sistema ZN convencional a exata informação da estrutura do copolímero não é obtida, o que pode ser atribuído a complexidade originada pelas múltiplas espécies ativas. Além disso, este sistema não produz apenas copolímero, mas uma apreciável quantidade de homopolímero. O sistema descrito por Soga parece ter espécie ativa uniforme e atualmente é capaz de produzir apenas copolímero.

Os catalisadores ZN suportados com cloreto de magnésio também são capazes de copolimerizar etileno-estireno em condições de alta atividade como demonstrado por Spitz e colaboradores⁽⁵⁹⁾. Diferentes parâmetros tais como tipo de catalisador, concentração de monômero, temperatura e tempo de reação influenciaram na atividade catalítica do sistema e na incorporação do estireno no polímero. O produto obtido contém no máximo 15 % em peso de estireno e suas propriedades são muito similares ao polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) obtido com o mesmo sistema catalítico.

A utilização de sistemas catalíticos a base de $TiCl_3$ empregados em associação ao co-catalisador MAO também foram capazes de produzir copolímeros de etileno-estireno⁽⁶⁰⁾. O polímero obtido foi analisado por DSC e GPC. A temperatura de fusão do copolímero ($T_m=130^\circ C$) é ligeiramente inferior á do homopolímero de etileno ($T_m=133^\circ C$). O peso molecular e a distribuição de peso molecular obtidos para o copolímero foram de 94900 $g.mol^{-1}$ e 5,9, enquanto o homopolímero de polietileno apresentou 78700 $g.mol^{-1}$ e 5,6, respectivamente. A DPM não apresentou diferença significativa, indicando que a espécie ativa pode ser a mesma para as reações de homopolimerização e copolimerização.

Desde a descoberta do poliestireno sindiotático por Ishihara e colaboradores utilizando compostos de titânio combinados com MAO⁽⁴⁴⁾, muitos estudos tem sido realizados a fim de encontrar sistemas catalíticos mais eficientes. Com base nesses estudos, a copolimerização de estireno com etileno tem sido realizada utilizando sistemas catalíticos homogêneos ativados com MAO.

Kakugo e colaboradores sintetizaram copolímeros alternados de estireno-etileno utilizando vários sistemas catalíticos homogêneos a base de titânio aliados ao co-catalisador MAO⁽⁶¹⁾. Os polímeros obtidos não apresentaram diferenças significantes no peso molecular (M_w), variando entre 19000-25000 $g.mol^{-1}$. A distribuição de peso molecular variou entre 1,9 e 2,8, sendo considerada estreita. Os polímeros foram extraídos com tetrahidrofurano (THF) e a percentagem de polímero extraído foi de 80%. A parte solúvel em THF foi analisada por ^{13}C -NMR e confirmou-se a presença de unidades alternadas de etileno-estireno. A parte insolúvel também foi analisada e o espectro de ^{13}C -NMR obtido coincidiu com o espectro de poliestireno sindiotático obtido nas mesmas condições reacionais. Desta forma Kakugo determinou que estes polímeros tratavam-se de uma mistura de copolímero alternado de etileno-estireno e poliestireno sindiotático, sugerindo a existência de centros ativos diferentes, um responsável pela copolimerização e outro pela homopolimerização.

Longo, Grassi e Oliva testaram diferentes catalisadores sindioespecíficos na copolimerização do estireno-etileno⁽⁶²⁾ e concluíram que o sistema $CpTiCl_3/MAO$ é capaz de promover a copolimerização do estireno-etileno. A composição e a estrutura do produto da copolimerização depende da razão MAO/Ti utilizada. Utilizando uma razão MAO/Ti igual a 1000, foi possível obter um copolímero em bloco, formado por unidades de poliestireno sindiotático ligados a unidades de polietileno. Estes copolímeros obtidos foram extraídos com butanona e heptano e analisados por ^{13}C -NMR. O polímero solúvel em butanona foi identificado como um polietileno de baixo peso molecular.

A diferença na composição e estrutura do polímero solúvel em butanona e o polímero insolúvel em heptano, sugeriu que o sistema catalítico possuísse pelo menos dois tipos diferentes de espécies cataliticamente ativas. O primeiro promoveu a polimerização do etileno e uma ocasional inserção do estireno, que é

seguida da eliminação do hidrogênio β . A reação de eliminação do hidrogênio β foi mais rápida que a inserção de um próximo monômero. O segundo complexo catalítico promoveu a copolimerização em bloco do estireno-etileno, sendo estes blocos formados por unidades de poliestireno sindiotático ligados a unidades de polietileno. A temperatura de fusão do copolímero (240 °C) foi menor que a do homopolímero de poliestireno sindiotático (250 °C). Utilizando uma razão MAO/Ti igual a 100, foi possível obter um copolímero de estireno-etileno, apresentando seqüência ESE em sua estrutura. O mesmo polímero é obtido com o sistema $Ti\text{bz}_4/\text{MAO}$ (tetrabenzil titânio/MAO).

Zambelli e colaboradores mostraram que o sistema catalítico $[(\text{Me})(\text{Ph})\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ combinado com o MAO é capaz de copolimerizar etileno e estireno a temperatura de 50°C. Este trabalho contribuiu para um melhor entendimento do mecanismo de copolimerização através de um detalhado estudo de ^{13}C -NMR⁽⁶³⁾. Os resultados mostraram que a polimerização do etileno-estireno é uma reação de polimerização de inserção, ocorrendo entre a ligação metal de transição-carbono. A inserção do estireno não é altamente regioespecífica e pelo menos na etapa de inicialização, a inserção do estireno na ligação metal de transição-carbono (Zr-CH_3) é secundária.

3 Objetivo do Presente Estudo.

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de copolímeros de etileno-estireno utilizando como catalisadores os complexos dicloreto 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil-}1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil)diaza-}1,3\text{-butadienodiimina níquel (II) } ([\eta^3\text{-metalil-níquel-dad]PF_6)$, associados a diferentes co-catalisadores (MAO, TMA e DEAC).

Neste estudo é determinada a influência dos parâmetros reacionais (temperatura, tipo de co-catalisador, volume de estireno e seqüência de adição do estireno) na atividade catalítica do sistema, bem como na microestrutura e nas propriedades dos polímeros sintetizados.

A caracterização dos polímeros obtidos é realizada através de técnicas de: Calorimetria diferencial de varredura (DSC), que determina a temperatura de transição vítrea , temperatura de fusão e a cristalinidade dos polímeros; a ressonância magnética de próton ($^1\text{H-NMR}$) que determina a incorporação de estireno no copolímero e a ressonância magnética de carbono 13 ($^{13}\text{C-NMR}$) que identifica o tipo e quantidade de ramificações formados e a cromatografia de permeação em gel (GPC), que determina o peso molecular dos polímeros obtidos.

4 Procedimento experimental

4.1 Reagentes e Solventes utilizados

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte utilizando técnica de tubos de Schlenk ⁽⁶⁴⁾. Estas técnicas são muito utilizadas quando existe a necessidade de eliminar a presença de umidade e oxigênio do meio reacional, reagentes e solventes.

A vidraria foi seca em estufa e submetida à pelo menos 3 ciclos vácuo/argônio antes de ser utilizada. As soluções e solventes foram manuseados sob atmosfera de argônio e transferidos com seringas ou cânulas purgados com argônio. A homogeneização das soluções foi feita através de agitadores magnéticos.

Os solventes e reagentes utilizados foram purificados e secos, a Tabela 4.1 indica a procedência, pureza e a técnica de purificação dos mesmos.

Tabela 4.1: Produtos utilizados e procedimentos para purificação.

PRODUTO	PROCEDÊNCIA	PUREZA	MÉTODO DE PURIFICAÇÃO
Acenaftenoquinona	Merck	-	usado como recebido
Acetona	comercial	-	usado como recebido
Acetato de sódio	Merck	> 99	usado como recebido
Acetilacetona	Vetec Química Fina	PA	usado como recebido
Ácido acético glacial	Merck	100	usado como recebido
Ácido clorídrico	Merck	> 99	usado como recebido
Benzofenona	Aldrich	-	usado como recebido
Benzeno hexadeuterado	Aldrich	-	usado como recebido
cis,cis-1,5-Ciclooctadieno	Aldrich	> 99	usado como recebido

Continuação Tabela 4.1

PRODUTO	PROCEDÊNCIA	PUREZA	MÉTODO DE PURIFICAÇÃO
Cloreto de cálcio anidro	Vetec Química Fina	PA	usado como recebido
Cloreto de dietil alumínio	Aldrich	> 99	usado como recebido
Cloreto de níquel (II)	Lafan	> 99	usado como recebido
Clorobenzeno	Merck	> 99	Destilado sobre peneira molecular 3 Å
Clorofórmio deuterado	Aldrich	-	usado como recebido
Diclorometano	Nuclear	-	usado como recebido
2,6 Diisopropilamina	Aldrich	> 90	usado como recebido
Estireno	Aldrich	> 99	Secado com hidreto de cálcio e destilado sob pressão reduzida
Etanol	Merck	> 99,5	usado como recebido
Glioxal	Aldrich	> 99	usado como recebido
Hexafluorofosfato de cálcio	Aldrich	> 99	usado como recebido
Hidreto de cálcio	Merck	-	usado como recebido
Metanol	Merck	> 99,5	usado como recebido
Metilaluminoxano	Witco e Azko	PA	usado como recebido
Orto-diclorobenzeno	Merck	PA	usado como recebido
Sódio metálico	Merck	-	usado como recebido
Sulfato de alumínio . 18 H ₂ O	Merck	-	usado como recebido
Tolueno	Merck	> 99,5	Secado com cloreto de cálcio anidro e destilado sob argônio com benzofenona
1,1,2,2- tetraclo-roetano deuterado	Merck	-	Usado como recebido
Tetracloroetileno	Synth	-	Usado como recebido
1,2,4 triclorobenzeno	Aldrich	HPLC	Grau de pureza espectrométrico, destilado, aditivado com irganox, filtrado
Trimetilalumínio	Aldrich	-	Usado como recebido

4.2 Gases utilizados

O gás inerte utilizado nos experimentos foi o argônio, procedente da White Martins, com grau de pureza analítico (99,99%). Antes de ser usado, passa por um sistema de purificação utilizando um catalisador Basf R 3-11 e peneira molecular 3 Å para remoção de oxigênio.

O etileno usado como monômero, foi de pureza “grau polímero” (99,999%) procedente da Copesul e foi utilizado sem procedimentos de purificação.

4.3 Síntese dos precursores catalíticos

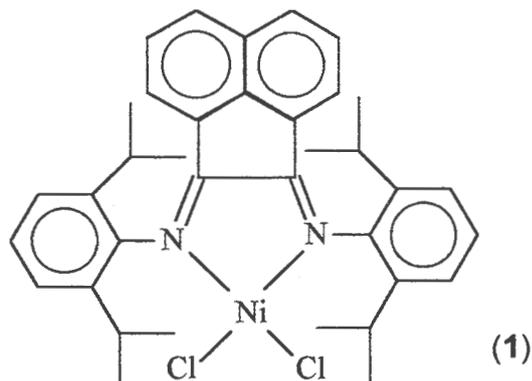
Os catalisadores empregados nas reações deste trabalho foram sintetizados nos laboratórios do Instituto de Química da UFRGS, empregando procedimentos anteriormente descritos na literatura.

4.3.1 Síntese do complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II)

O complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (**1**) foi sintetizado conforme descrito por Brookhart⁽⁶⁵⁾, como segue:

Num tubo Schlenk foram misturados 4,77 mmoles de acenaftenoquinona, 30 ml de ácido acético glacial, 4,77 mmoles de cloreto de níquel (II) e 9,54 mmoles de 2,6 diisopropilanilina. A mistura foi aquecida a uma temperatura de 118 °C. Após, a mistura foi mantida em refluxo por 6 horas a temperatura de 25°C com o auxílio de um condensador resfriado com água. A seguir o volume foi reduzido sob vácuo até precipitação do complexo de coloração amarela, o qual foi recuperado por filtração. O produto foi lavado duas vezes com ciclohexano e secado sob vácuo até a formação de 2,93 mmoles do complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (**1**) precipitado com rendimento de 61,4%. As análises obtidas com o complexo (**1**) foram: RMN: ¹H-NMR(CDCl₃, 200MHz, temp.ambiente, δ em ppm): 0.96 (d; J = 5.6 Hz; 12H; CHMeMe'); 1.23 (d; J = 5.7 Hz; 12H; C'HMeMe'); 2.01 (septeto; J = 6.1 Hz; 2H; CHMe₂); 3.03 (septeto; J = 6.1 Hz; 2H; C'HMe₂); 6.63 (d; J = 6.1 Hz; 2H; An, An': H_o); 7.26-7.31 (m, 8H; An, An': H_m; Ar: H_m, H_{m'}; H_p; Ar': H_m, H_{m'}, H_p); 7.85 (d, J = 6.2 Hz,

2H; An, An': H_p). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.309 MHz, temp.ambiente, δ em ppm): 22.3 (CHMeMe'); 22.6 (C'HmeMe'); 27.9 (CHMe₂ e C'HMe₂); 123.4 (Ar, Ar': C_m, C_{m'}); 123.5 (An, An': C_m), 128.6 (An: C_{m'}); 129.0 (An: C_{o'}); 134.5 (An, An': C_{ipso}); 140.1 (Ar, Ar': C_o, C_{o'}); 147.1 (Ar, Ar': C_{ipso}); 162.1 (N=C-C'=N).

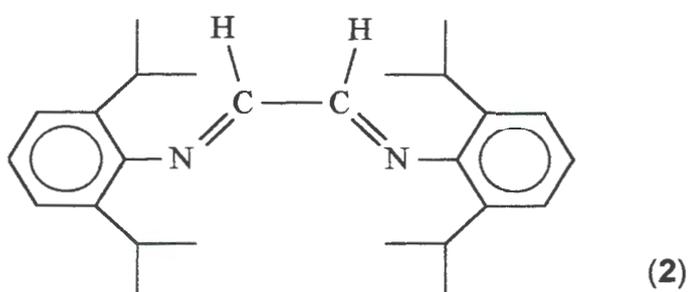


4.3.2 Síntese do Ni(cod)₂

O complexo Ni(cod)₂ foi sintetizado de acordo com os procedimentos utilizados por Souza ⁽⁶⁶⁾. Uma solução de 59,4g de NiCl₂.6H₂O (0,025 moles) em 250 ml de H₂O foi adicionada a outra solução de 50g de acetilacetona (0,5 moles) em 100 ml de metanol, sob aquecimento (30°) e agitação. A esta mistura foi adicionada uma solução de 0,5 moles de acetato de sódio em 150 ml de água. A mistura foi deixada resfriar a temperatura ambiente e após colocada sob refrigeração por três horas. O sólido verde obtido (Ni (acac)₂) foi filtrado e lavado com H₂O e secado sob pressão reduzida. Num tubo de Schlenk foram adicionados 2,67 g de Ni(acac)₂ (10 mmoles), 6,6 ml de cis,cis-1,5 – ciclooctadieno (cod) (60 mmoles) com 6,0 ml de tolueno sob agitação e a solução foi resfriada até -10°C, seguida de borbulhamento com butadieno por 3 min. Com o auxílio de um funil de adição com equalizador de pressão foram acrescentados 3 ml de tolueno e 3 ml de AlEt₃ (22 mmoles). A solução mudou progressivamente a coloração de verde para amarelo. Com uma mistura de MTBE e butadieno (5:1) lavou-se várias vezes esta solução obtendo-se o Ni(cod)₂ que foi secado sob vácuo. Nesta forma o composto é altamente instável, dificultando sua caracterização.

4.3.3 Síntese do ligante 2,6 diisopropilimina

O ligante 2,6 diisopropilimida foi sintetizado conforme descrito por Kliegman⁽⁶⁷⁾. Adicionou-se gota a gota 5,91 g (30 mmoles) de 2,6 diisopropilamina a uma solução aquecida de glioxal (C₂O₂H₂) 2,18 g (15 mmoles em 40% em H₂O) em 30 ml de metanol. Após o resfriamento ocorreu a precipitação de um sólido amarelo. Filtrou-se e secou-se sob pressão reduzida. O ligante apresenta estrutura (2). A análise obtida com este ligante foi: ¹H-NMR (CDCl₃, δ em ppm): 1.22 (d, 24H, J=6.8Hz, CH₃ isopropil), 2.95 (m, 4H, J=6.8Hz, CH isopropil), 7.19 (m, 6H, H fenil), 8.12 (s, 2H, HC=N).

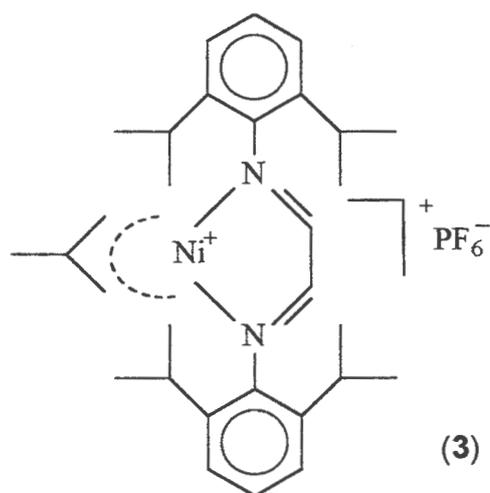


4.3.4 Síntese do complexo [η³-metalil-níquel-dad] PF₆⁻

O complexo hexafluorofosfato de [η³-metalil]-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) [η³-metalil-níquel-dad]PF₆ (3) foi sintetizado conforme Nunes⁽²³⁾, como segue.

Num tubo de Schlenk pesou-se 2 g de Ni(cod)₂ (7,3 mmoles). Adicionou-se 20 ml de tolueno e o butadieno e, imediatamente, 0,78 g de brometo de metalila (6,6 mmoles), deixando reagir sob argônio, por 2 horas. Após, evaporou-se tolueno e o resíduo foi extraído com 50 ml de MTBE, com agitação e a mistura foi filtrada sobre celite. Colocou-se no freezer onde, após a cristalização pode-se observar o aparecimento de cristais vermelhos. Retirou-se a solução superior, realizou-se uma extração com MTBE, e a mistura foi recristalizada obtendo-se 43,2% de di [brometo de η³-metalil níquel]. Após foram adicionados num tubo Schlenk, 7,78 mmol de di [brometo de η³-metalil níquel], 20 ml de tolueno, 3,2 g do ligante 2,6 diisopropilimida (8,56 mmoles) e 2,9 g de TlPF₆, (8,56 mmoles) deixando reagir sob agitação.

Depois de 1 hora de reação, um precipitado branco foi filtrado sobre celite e o volume foi reduzido sob vácuo até a formação de 3,07 mmol do complexo $[\eta^3\text{-metalil níquel dad}]\text{PF}_6$ (**3**) precipitado com rendimento de 40%. As análises obtidas com o complexo (**3**) foram: IR (nujol): $\nu(\text{PF})$: 842 cm^{-1} e 558 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ em ppm): $\delta = 2.16$ (s, 3H, CH_3 meso), 2.55 (s, 2H, H_{syn}), 2.80 (s, 2H, H_{anti}), 1.38 e 1.44 (d, 24H, $J=6.8\text{Hz}$, CH_3 isopropil), 2.87-3.00 e 3.03-3.13 (m, 4H, $J=6.8\text{Hz}$, CH isopropil), 7.36-7.21 (m, 6H, H_{fenil}), 8.53 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$).



4.3.5 Síntese do Metilaluminoxano (MAO)

Diferentes co-catalisadores foram utilizados neste trabalho. O mais complexo deles é o metilaluminoxano (MAO), que foi utilizado o comercial e o produto sintetizado no laboratório, seguindo procedimentos da literatura⁽⁶⁸⁾, como segue.

Em um tubo Schlenk, sob atmosfera inerte, pesou-se 6,3 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{ H}_2\text{O}$ (9,4 mmoles). Com o auxílio de um funil de adição com equalizador de pressão 21,4 ml de tolueno são adicionados ao Schlenk. O sistema foi resfriado até -5°C e mantido sob agitação. A seguir 50 ml de trimetialumínio diluído em tolueno ($[\text{Al}]=2$ moles. l^{-1}), são adicionados gota a gota mantendo o sistema a -5°C . Após a adição, a solução é mantida sob agitação a 25°C por 1 hora e a 40°C por 24 horas.

Depois desta etapa, a solução foi transferida do tubo de Schlenk para um filtro com o auxílio de uma cânula, sob atmosfera inerte, sendo recolhida em um tubo Schlenk e guardado em freezer para posterior uso.

As reações descritas no capítulo cinco deste trabalho foram realizadas utilizando o MAO comercial.

4.4 Polimerizações

Todas as polimerizações foram realizadas em reator de vidro de 120 ml de volume interno equipado com dupla camisa para recirculação do fluido do banho termostático e agitação magnética. O reator operou em regime semi-contínuo. A Figura 4.1 mostra o esquema da montagem do reator para as polimerizações.

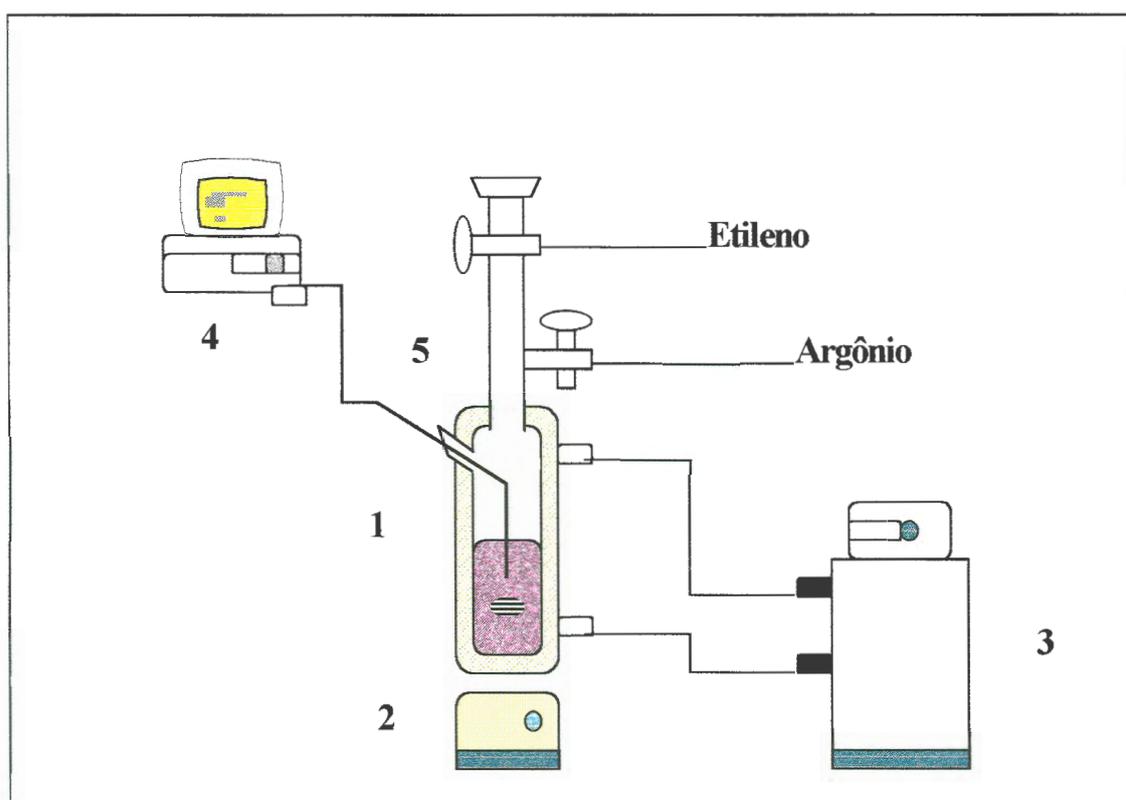


Figura 4.1: Esquema da montagem do reator 1- Reator de vidro com dupla camisa; 2 - Agitador magnético; 3 - banho termostático; 4 - Computador (monitoramento da temperatura) ; 5- termopar.

Antes de cada polimerização o reator e todo o material utilizado na reação foram mantidos em estufa. O reator foi montado ainda quente e mantido sob vácuo por 1 hora.

Todos os reagentes foram conservados em tubos de Schlenk e transferidos com o auxílio de seringas ou cânulas. A temperatura da reação foi variada entre 0 e 25°C e controlada por termopar introduzido no reator através de um septo e sendo monitorada no microcomputador.

As reações de polimerização envolvidas neste trabalho serão descritas a seguir.

4.4.1 Polimerização do estireno

No reator sob argônio foram adicionados 75 ml de clorobenzeno (PhCl), o catalisador dissolvido em 5 ml de PhCl e uma quantidade de estireno variando entre 5 e 10 ml. A seguir adicionou-se o co-catalisador (MAO ou DEAC) através de um septo na parte superior do reator. A reação foi mantida por 1 hora sob agitação magnética. Ao final da reação, a mistura reacional foi transferida para um recipiente contendo 500 ml de etanol acidificado com HCl (1% vol.), ocorrendo a desativação do sistema e a precipitação do polímero. Em seguida este foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 50°C até peso constante.

4.4.2 Polimerização do etileno

No reator, sob argônio, foram adicionados 75 ml de PhCl, e o catalisador dissolvido em 5 ml de PhCl. O argônio foi substituído por etileno (purgando cuidadosamente o reator para garantir que todo argônio seja eliminado) e a pressão foi mantida em 1,08 atm com auxílio de um manômetro intermediário. Por último, foi adicionado o co-catalisador (MAO, DEAC ou TMA) através de um septo na parte superior do reator. A reação foi mantida por 1 hora sob agitação magnética. Ao final da reação a mistura reacional foi transferida para um recipiente contendo 500 ml de etanol acidificado com HCl (1% vol.), ocorrendo a desativação do sistema e a precipitação do polímero. Em seguida este foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 50°C até peso constante.

4.4.3 Polimerização do estireno com etileno

No reator, sob argônio, foram adicionados 75 ml de PhCl, o catalisador dissolvido em 5 ml de PhCl e uma quantidade de estireno variando entre 1 e 10 ml. O argônio foi substituído por etileno (purgando cuidadosamente o reator para garantir que todo argônio seja eliminado), e a pressão foi mantida em 1,08 atm com o auxílio de um manômetro intermediário. Por último, foi adicionado o co-catalisador (MAO, DEAC ou TMA) através de um septo na parte superior do reator. A reação foi mantida por 1 hora sob agitação magnética. Ao final da reação a mistura reacional foi transferida para um recipiente contendo 500 ml de etanol acidificado com HCl (1% vol.), ocorrendo a desativação do sistema e a precipitação do polímero. Em seguida este foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 50°C até peso constante.

4.4.4 Polimerização do etileno com estireno

No reator, sob argônio, foram adicionados 75 ml de PhCl e o catalisador dissolvido em 5 ml de PhCl. O argônio foi substituído por etileno (purgando cuidadosamente o reator para garantir que todo argônio seja eliminado), e a pressão foi mantida em 1,08 atm com o auxílio de um manômetro intermediário. Após foi adicionado o co-catalisador (MAO, DEAC ou TMA) através de um septo na parte superior do reator. Deixou-se o etileno reagir por 5, 15 ou 30 minutos e somente então adicionou-se a quantidade de estireno variando entre 5 e 10 ml através do septo superior do reator. A reação foi mantida por 1 hora sob agitação magnética. Ao final da reação a mistura reacional foi transferida para um recipiente contendo 500 ml de etanol acidificado com HCl (1% vol.), ocorrendo a desativação do sistema e a precipitação do polímero. Em seguida este foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 50°C até peso constante.

4.5 Técnicas de caracterização

Os polímeros sintetizados foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura, cromatografia por permeação em gel, infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Além disso foram realizadas extrações com diclorometano.

4.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura pode ser usada para determinar mudanças físicas e químicas em um material acompanhadas por liberação ou absorção de calor.

Esta técnica permite determinar a temperatura de fusão, calor de fusão, temperatura de cristalização, teor de cristalização e temperatura de transição vítrea dos materiais.

O resultado obtido da análise é normalmente expresso em um gráfico de fluxo de calor versus temperatura ou tempo. A partir da área da curva até a linha base, é possível calcular a entalpia de fusão ou cristalização de um polímero semicristalino. A razão entre a entalpia, por unidade de massa da amostra, e do material semicristalino fornece a taxa de cristalinidade. A taxa de cristalinidade pode ser determinado pela equação ⁽⁶⁹⁾.

$$X_C = \Delta H_f \times 100 / \Delta H^0$$

Onde : X_C = teor de cristalinidade

ΔH_f = calor de fusão

ΔH^0 = calor de fusão do Polietileno completamente cristalino (64,5 cal/g ou 269,9 J/g) ⁽⁷⁰⁾.

A temperatura de transição vítrea é observada por uma mudança abrupta de linha de base.

As análises foram realizadas em um instrumento de DSC Thermo Analyst 2100. Para finalidade de determinação de temperatura de fusão e cristalinidade, os materiais foram aquecidos e resfriados de 30 a 180 °C, numa taxa de 10 °C por minuto, sendo que os valores relatados neste trabalho foram os determinados no segundo aquecimento. A temperatura de transição vítrea foi determinada usando taxas de aquecimento e resfriamento de 20 °C por minuto numa faixa de t das amostras foram mantidas entre 5 e 8 mg a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

4.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica que tem por objetivo caracterizar os polímeros, determinando seus respectivos pesos moleculares médios e distribuição de pesos moleculares⁽⁷¹⁾.

Consiste em um método de fracionamento de polímeros, no qual a amostra é dissolvida em um determinado solvente e injetada dentro de colunas empacotadas. A partir daí ocorre a separação física de cadeias moleculares de acordo com seus tamanhos moleculares efetivos (volume hidrodinâmico).

Os pesos moleculares médios obtidos através da determinação da distribuição de peso molecular são⁽⁷²⁾:

Mn – peso molecular numérico médio, depende do número de moléculas presentes na solução do polímero.

Mw – peso molecular ponderal médio, depende do número e do peso das moléculas presentes na solução do polímero.

Mz – peso molecular z–médio, correlaciona as propriedades dos materiais que são dependentes dos componentes de alto peso molecular.

DPM – polidispersão, relaciona a heterogeneidade dos pesos moleculares do polímero. É dada pelo quociente M_w/M_n .

As análises foram realizadas em um aparelho Waters modelo 150 CV, equipado com detector de índice de refração diferencial tipo deflexão ótica, utilizando fibras óticas e um detector viscosimétrico. Para fazer a separação foram utilizadas 3 colunas Styragel HT3, HT4 e HT6 (diâmetro de poros de 10^3 , 10^4 e 10^6 Å, respectivamente). O solvente utilizado nas análises foi o 1,2,4 – triclorobenzeno com fluxo de 1,0 ml/min a temperatura de 145 °C durante 50 minutos. As amostras foram preparadas utilizando uma concentração de 0,2 % em 1,2,4 – triclorobenzeno deixando na estufa por cerca de 30 minutos a fim de garantir total solubilidade da amostra. A curva de calibração foi obtida utilizando padrões de poliestireno, polietileno e polipropileno.

4.5.3 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho é baseada no fato de que as moléculas apresentam frequências específicas de vibração de seus grupamentos constituintes, e que estas vibrações tem energias na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Através das frequências absorvidas é possível analisar se determinado grupo químico está ou não presente na amostra⁽⁷³⁾.

Com esta técnica avaliou-se a presença de estireno, etileno ou estireno e etileno simultaneamente no produto da polimerização. Isto foi possível com a identificação de bandas características a 760 e 699 cm^{-1} típicas de um espectro de estireno e a 720 cm^{-1} típica de um espectro de etileno⁽⁷⁴⁾.

As amostras analisadas foram prensadas em prensa hidráulica Monarch a uma temperatura de 170 °C e pressão de 3,5 kgf.cm^{-2} por 2 minutos formando um filme com espessura uniforme. Os filmes do homopolímero de poliestireno foram preparados em pastilhas de KBr : a amostra foi dissolvida em tolueno e depositada sobre a pastilha de KBr e com auxílio de um soprador, o solvente é totalmente evaporado formando um filme. Todas as análises foram feitas num espectrômetro FT-IR Bomem.

4.5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($^1\text{H-NMR}$) e de Carbono 13 ($^{13}\text{C-NMR}$).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-NMR}$) e de carbono 13 ($^{13}\text{C-NMR}$) tem sido muito utilizadas na determinação da microestrutura de polímeros, ajudando na elucidação dos mecanismos, dos tipos e estruturas dos centros ativos na polimerização⁽⁷⁾.

Com a utilização destas técnicas, principalmente a de $^{13}\text{C-NMR}$ é possível caracterizar um polímero determinando sua taticidade, composição e número médio de unidades consecutivas de um determinado monômero.

A técnica de $^{13}\text{C-NMR}$ foi utilizada para determinar as possíveis estruturas presentes nos polímeros obtidos enquanto a técnica de $^1\text{H-NMR}$ foi utilizada para

determinar o grau de incorporação de estireno e a taxa de ramificação presente nos polímeros obtidos.

As amostras para análise por ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-NMR}$) foram preparadas num tubo de 5 mm de diâmetro, onde foram dissolvidas 15 mg de amostra de polímero em 0,3 ml tetracloretileno e foram solubilizadas com o auxílio de um soprador. Na análise de copolímeros de etileno-estireno foram utilizados o $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ou C_6D_6 como solvente deuterados. Os espectros foram obtidos em um aparelho Varian XL-300 operando a 75 MHz e temperatura de 80 °C. Na análise do homopolímero poliestireno foi utilizado o CDCl_3 como solvente deuterado. Os espectros foram obtidos em um aparelho Varian XL-200 operando a 50 MHz e temperatura ambiente.

As amostras para a análise por ressonância magnética nuclear de carbono-13 ($^{13}\text{C-NMR}$) foram preparados num tubo de 5 mm de diâmetro, onde foram dissolvidos 50 mg de amostra de polímero em 0,3 ml de o-diclorobenzeno e 20% do volume total de C_6D_6 . As amostras foram solubilizadas com o auxílio de um soprador. Os espectros foram obtidos em um aparelho Varian XL-300 operando a 75MHz e temperatura de 80 °C.

4.5.4.1 Análise de espectros de $^{13}\text{C-NMR}$.

O método para identificar as possíveis estruturas formadas nos polímeros analisados foram os mesmos utilizados por Nunes⁽²³⁾. Neste trabalho foram utilizadas as regras de Linderman e Adams⁽⁷⁵⁾ seguidas das correções de Cheng⁽⁷⁶⁾.

Linderman e colaboradores, demonstraram em seus trabalhos que o deslocamento químico de um determinado átomo de carbono é influenciado pelos seus átomos vizinhos situados a 1,2,3,4 e 5 ligações de distância. O cálculo do deslocamento químico, em ppm, de um determinado carbono é dado pela equação abaixo. Os valores dos parâmetros desta equação se encontram listados na Tabela 4.2.

$$\delta_c(k) = B_s + \sum D_M A_{SM} + \gamma_s N_{Kp} + \delta_s N_{Kp}$$

$\delta_c(k)$ = deslocamento químico do carbono k.

B_s = deslocamento relativo ao tipo de carbono (1-primário; 2-secundário; 3-terciário; 4-quarternário).

D_M = número de carbono do tipo M (1°, 2° etc).

A_{SM} = deslocamento relativo ao tipo de carbono do tipo M (1°, 2° etc) ligados a carbonos dos tipo S (1°, 2° etc).

γ_s = deslocamento do carbono na posição γ do carbono do tipo S.

N_{Kp} = números de átomos de carbono na posição p relativa ao carbono K.

δ_s = deslocamento do carbono na posição δ do carbono do tipo S.

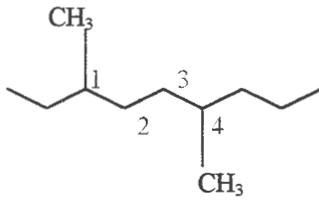
s = números de carbonos ligados ao carbono K.

Tabela 4.2: Constantes de deslocamento químico determinados por Linderman e Adams⁽⁷⁵⁾.

Parâmetros	Valores (ppm)	Parâmetros	Valores (ppm)
B1	6,80	B3	23,46
A12	9,56	A32	6,60
A13	17,83	A33	11,14
A14	25,48	A34	14,70
γ_1	-2,99	γ_3	-2,07
δ_1	0,49	B4	27,77
B2	15,34	A42	2,26
A22	9,75	A43	3,96
A23	16,70	A44	7,35
A24	21,43	γ_4	0,68
γ_2	-2,69		
δ_2	0,25		

A nomenclatura utilizada por Nunes para os carbonos das estruturas analisadas é a mesma utilizada por Usami e Takayama⁽⁷⁷⁾. A Tabela 4.3 define os termos e os exemplifica.

Tabela 4.3: Definição dos termos utilizados para nomenclatura das estruturas analisadas⁽⁷⁷⁾.

Definição dos termos	Exemplos	
Carbonos da cadeia lateral : xBn		
n: comprimento da ramificação	n = 1	ramificação metila
	n = 2	ramificação etila
	n = 3	ramificação propila
x : posição do carbono na cadeia lateral	n = 1	x = 1 metila terminal
	n = 2	x = 2 metilano interno
	n = 3	x = 3 metileno próximo da cadeia
Pares de ramificações : 1, m xBn		
m: número de carbonos separando as ramificação	m = 4	
Carbonos da cadeia: xBn		
x : posição do carbono na cadeia em relação ao carbono terciário.	α - Carbono secundário ligado ao carbono terciário	
	β - Carbono secundário ligado ao carbono secundário	
	γ - Carbono secundário ligado ao carbono secundário	
	δ - Carbono secundário ligado ao carbono secundário	
Letras gregas com aspas	Mesma denominação que α , β , γ , δ acima só que para carbonos entre as ramificações	

4.5.5 Extrações com diclorometano

A presença de poliestireno (homopolímero) como mistura com o polietileno, foi testada através da realização de extração com solvente adequado. Foram realizadas exaustivas extrações a fim de determinar se o polímero obtido com etileno-estireno é um copolímero ou uma mistura física.

Enquanto o polietileno é insolúvel, o poliestireno é altamente solúvel em solvente como o diclorometano (CH_2Cl_2) . Com base neste fato, o CH_2Cl_2 foi utilizado como solvente para a extração.

Tipicamente procedeu-se como segue. Em um bécker adicionou-se entre 150 e 200 mg de polímero e 80 ml de diclorometano. Deixou-se a amostra no solvente por 24 horas. Após este tempo, filtrou-se a solução para um balão previamente pesado. Evaporou-se a solução do balão e pesou-se novamente. A diferença entre o peso do balão após evaporação e o peso do balão vazio pode ser atribuída a massa de poliestireno presente na amostra. A quantidade de amostra que fica no papel filtro deve ser novamente analisada por infravermelho a fim de determinar se esta é um copolímero de etileno-estireno ou um homopolímero de etileno.

5 Resultados

Os complexos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3)}$ foram utilizados como catalisadores nas reações de homo e copolimerização do etileno e estireno.

Foram avaliados a influência dos parâmetros reacionais sobre a atividade catalítica do sistema, bem como na microestrutura e nas propriedades dos polímeros sintetizados. Os parâmetros avaliados foram catalisador, tipo de co-catalisador, temperatura, solvente, volume de estireno e seqüência de adição dos monômeros na reação.

Em uma primeira etapa, foi realizada uma série de experimentos utilizando o complexo catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1). Com o objetivo de encontrar o sistema mais ativo e capaz de copolimerizar etileno e estireno, os parâmetros reacionais foram variados dentro da faixa apresentada, volume de estireno entre 1 e 10 ml; temperatura entre 0 e 25 °C e tipo de co-catalisador, MAO e TMA.

Em uma segunda etapa, foram realizados experimentos utilizando o complexo catalítico hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3)}$. Neste caso levou-se em consideração os estudos realizados por Nunes ⁽²³⁾ para determinar a melhor condição de reação.

5.1 Influência da seqüência de adição do monômero nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno e na atividade catalítica do sistema.

Com o objetivo de obter um copolímero etileno-estireno testou-se diferentes seqüências de adição do estireno na reação de polimerização.

Primeiramente foi utilizado o complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) juntamente com o co-catalisador MAO. Nas primeiras séries de reações o estireno foi adicionado primeiro no reator e, imediatamente adicionou-se o etileno. Nas reações seguintes, o etileno foi adicionado primeiro na reação, e após um tempo de 5 minutos (tempo de pré-contato) o estireno foi adicionado. O parâmetro tempo de pré-contato (tempo de contato entre o complexo de níquel, co-catalisador e etileno) se mostrou determinante, de modo que foram efetuados pelo menos dois testes para cada uma das reações.

A Tabela 5.1 mostra as atividades catalíticas obtidas nas polimerizações do etileno-estireno e a porcentagem de incorporação de estireno.

Tabela 5.1: Efeito da seqüência de adição do estireno nas polimerizações do etileno-estireno com o sistema catalítico(1) / MAO.

Reação	t adição estireno (min)	Atividade (kg/mol.h)	% Homo.		% Copo.		Mn (x 10 ⁻³ g/mol)		Mw (x 10 ⁻³ g/mol)		Mw / Mn	
			PE	PS	PE-PS	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS	PS	
1	0	14,4	0	100	0	-	4,3	-	5,8	-	1,3	
2	5	40,3	0	16	84	31,9	18,1	47,2	25,7	1,4	1,4	

[Ni] = 10 μmol; A/Ni = 1000; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 0 °C; Pressão de etileno : 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80 ml ; co-catalisador: MAO; volume de estireno: 10 ml (0,09 moles); complexo: (1).

Observa-se que a incorporação do estireno no copolímero está diretamente relacionada com a seqüência de adição do estireno na reação. Verifica-se que se o estireno for adicionado antes do etileno na reação, apenas um homopolímero de estireno é obtido (reação 1). Se o etileno for adicionado antes do estireno na reação e reagir por 5 minutos sozinho, seguido da introdução do estireno (reação 2), temos

um produto composto de 84% de copolímero etileno-estireno e 16% de homopolímero estireno. Cabe salientar que a composição deste produto foi determinada pela extração do polímero com diclorometano. O diclorometano é um solvente que solubiliza facilmente o poliestireno. Assim sendo, podemos afirmar que a fração solúvel em diclorometano é atribuída ao poliestireno. A fração insolúvel em diclorometano foi analisada por infravermelho e $^1\text{H-NMR}$ e confirmou ser um copolímero etileno-estireno através da identificação de bandas e picos característicos tanto do polietileno como do poliestireno.

Da Tabela 5.1, verifica-se que o peso molecular do homopolímero estireno é da ordem de 5800 g/mol (polidispersão de 1,3) enquanto o peso molecular do copolímero etileno-estireno é da ordem de 47200 g/mol (polidispersão de 1,4) e este é acompanhado de homopolímero estireno com peso molecular de 25700 g/mol (polidispersão de 1,4).

As curvas de GPC das reações 1 e 2 são apresentadas na Figura 5.1. O produto obtido com a reação 1, apresenta um único pico referente ao poliestireno (curva 1). O produto obtido com a reação 2, antes de ser extraído com diclorometano, apresenta claramente a presença de dois picos com diferentes polaridades (um referente ao copolímero etileno-estireno e o outro referente ao poliestireno), quando o etileno é adicionado antes do estireno na reação (curva 2). A presença destes dois picos não é observada após a extração com diclorometano, uma vez que a fração de poliestireno (curva 3) é separada do copolímero de etileno-estireno (curva 4).

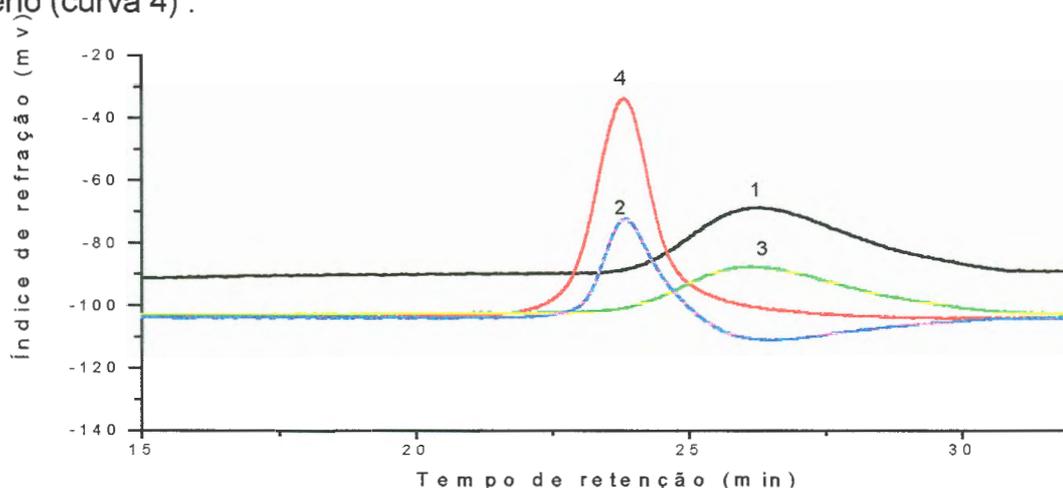


Figura 5.1: Distribuição dos pesos moleculares das reações 1 e 2 obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO. Curva 1 : — Reação 1 – PS ; Curva 2 : — Reação 2 – Copolímero e PS antes da extração com CH_2Cl_2 ; Curva 3 : — Reação 2 – PS após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 4 : — Reação 2 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2

O complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (**1**) juntamente com o TMA também foi testado na obtenção de copolímeros de etileno-estireno. Do mesmo modo, diferentes tempos de adição de estireno foram testados. Neste caso ao invés de utilizar uma razão Al/Ni de 1000 foi utilizada uma razão Al/Ni de 200. Esta escolha foi baseada no estudo realizado por Simon⁽²⁸⁾ que determinou que os sistemas que utilizaram baixas razões Al/Ni (200), mostraram-se mais ativos que os sistemas que utilizaram altas razões Al/Ni (1000) .

A tabela 5.2 mostra as atividades catalíticas obtidas nas polimerizações do etileno-estireno e a porcentagem de incorporação do estireno.

Tabela 5.2: Efeito da seqüência de adição do estireno nas polimerizações do etileno-estireno com o sistema catalítico (**1**) / TMA.

Reação	t.adição estireno (min)	Atividade (kg/mol.h)	% Homo.		% Copo.	Mn (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw/Mn
			PS	PE	PE-PS			
			3	0	0			
4	5	20,6	0	100	0	4,1	13,2	3,2
5	30	117,6	0	100	0	43,2	70,1	1,6

[Ni] = 10 μ mol; Al/Ni = 200; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 0 °C; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno: 80ml; co-catalisador: TMA; volume de estireno: 5 ml (0,045 moles) ; complexo: (**1**).

Observa-se que neste caso não ocorre a incorporação do estireno no polímero, independente da seqüência de adição dos monômeros na reação. Verifica-se que se o estireno for adicionado antes do etileno, o sistema torna-se inativo e, se o etileno for adicionado antes do estireno, o sistema é ativo formando apenas um homopolímero de etileno. Este fato mostra que o tempo de pré –contato afeta a atividade catalítica do sistema e o peso molecular dos polietilenos obtidos.

O peso molecular dos polietilenos aumenta de 13200 g/mol para 70100 g/mol quando o estireno é adicionado após 5 (curva 1) e 30 minutos (curva 2) como mostrado na Figura 5.2.

A Figura 5.2 mostra as curvas de distribuição dos pesos moleculares dos polímeros obtidos com as reações 4 e 5. O perfil de distribuição dos pesos moleculares nos mostra a presença de apenas um pico, referente ao polietileno.

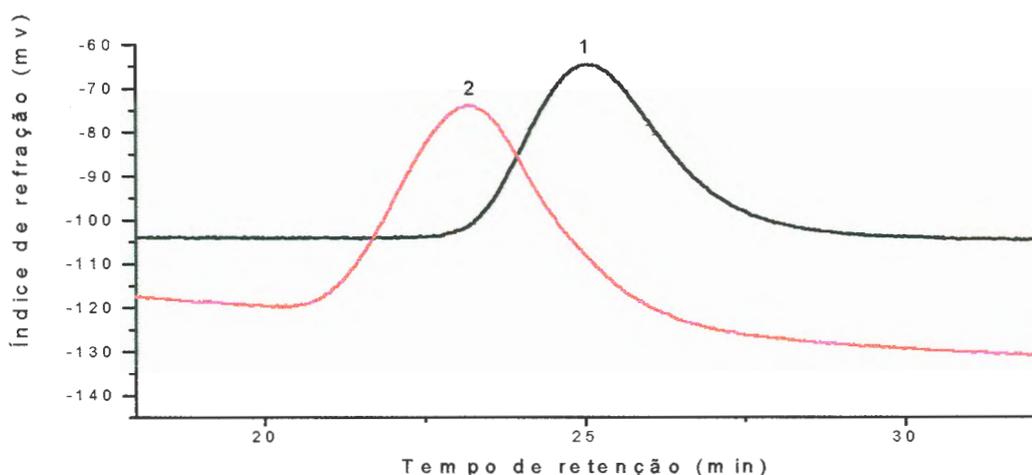


Figura 5.2 : Distribuição dos pesos moleculares das reações 4 e 5 obtidos com o sistema catalítico (1) / TMA ; Curva 1 : — Reação 4 – PE ; Curva 2 : — Reação 5 - PE

Em seus estudos Nunes ⁽²³⁾ concluiu que o complexo $[\eta^3\text{-metalil-níquel-dad}]PF_6$ (3) mostrou-se mais ativo quando empregado com o DEAC ao invés do MAO. Nunes também determinou que o sistema (3)/DEAC apresentou maior atividade quando foram utilizadas razões Al/Ni igual a 100 e temperatura de 20°C (condição ótima de reação). Com base nestes dados o sistema catalítico (3)/DEAC, (Al/Ni=100 e T=20°C) foi testado na obtenção de copolímeros etileno-estireno. Foi testado um sistema em que o estireno foi adicionado primeiro no reator e, logo em seguida adicionou-se o etileno. Nas reações seguintes, o etileno foi adicionado primeiro na reação, e após um tempo de pré-contato de 5 minutos o estireno foi adicionado.

A Tabela 5.3 mostra as atividades catalíticas obtidas nas polimerizações do etileno-estireno e a porcentagem de incorporação do estireno.

Tabela 5.3: Efeito da seqüência de adição do estireno nas polimerizações do etileno-estireno com o sistema catalítico (3)/DEAC .

Reação	t.adição estireno (min)	Atividade (kg/mol.h)	% Homopolímero / Copolímero			Mn ($\times 10^{-3}$ g/mol)		Mw ($\times 10^{-3}$ g/mol)		Mw / Mn	
			PS	PE	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS
			PS	PE	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS
6	0	47,7	100	0	0	-	1,3	-	1,9	-	1,5
7	5	83,3	69	0	31	30,7	14,1	84,4	16,5	2,7	1,2

[Ni] = 10 μ mol; Al/Ni = 100; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 20 °C; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80ml; co-catalisador: DEAC; volume de estireno: 10 ml (0,09 moles) ; complexo (3).

Observa-se que assim como no sistema catalítico (1) / MAO, a incorporação do estireno no copolímero está diretamente relacionada com a seqüência de adição do estireno na reação. Verifica-se que se o estireno for adicionado antes do etileno na reação, apenas um homopolímero de estireno é obtido (reação 6). Se o etileno for adicionado primeiro e o estireno só for adicionado após 5 minutos de polimerização temos um produto composto de 31% de copolímero etileno-estireno e 69% de homopolímero estireno (reação 7).

Com base nos dados da Tabela 5.3, verifica-se que o peso molecular do homopolímero estireno é da ordem de 1900 g/mol (reação 6) e o peso molecular do copolímero etileno-estireno é de 84400 g/mol, enquanto o homopolímero estireno formado junto com o copolímero tem peso molecular de 16500 g/mol (reação 7).

Na Figura 5.3 tem-se as curvas de distribuição dos pesos moleculares dos polímeros obtidos com as reações 6 e 7. O produto obtido com a reação 6, apresenta um único pico referente ao poliestireno (curva 1). O produto obtido com a reação 7, antes de ser extraído com diclorometano, apresenta dois picos com diferentes polaridades, quando o etileno é adicionado antes do estireno na reação (curva 2). A presença dos dois picos não é observada após a extração com diclorometano, uma vez que a fração de poliestireno (curva 3) é separada do copolímero etileno-estireno (curva 4).

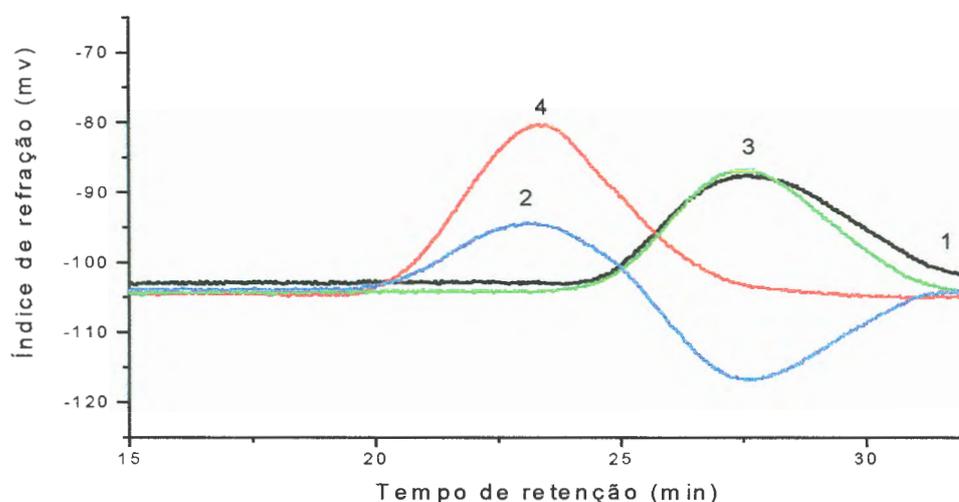


Figura 5.3: Distribuição dos pesos moleculares das reações 6 e 7 com o sistema catalítico (3) / DEAC ; Curva 1 : — Reação 6 – PS ; Curva 2 : — Reação 7 – Copolímero e PS antes da extração com CH_2Cl_2 ; Curva 3 : — Reação 7 – PS após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 4 : — Reação 7 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 .

Com relação a atividade catalítica do sistema, as três situações mostram que a seqüência de adição do estireno na reação influencia na atividade catalítica do sistema. Observa-se que o estireno adicionado antes do etileno na reação produz um decréscimo na atividade catalítica do sistema.

5.2 Influência do volume de estireno nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno e na atividade catalítica do sistema.

O complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) combinado com o co-catalisador MAO, foi testado nas reações de homopolimerização e copolimerização do etileno-estireno com diferentes volumes de estireno.

Os resultados sobre a influência deste parâmetro sobre a atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO.

Reação	Vol. Estireno (ml)	t. adição estireno (min)	Atividade (kg/mol.h)	Tg (°C)			Tm (°C)			% Crist.			Mn (x 10 ⁻³ g/mol)			Mw (x 10 ⁻³ g/mol)			Mw / Mn			
				PS	PE	PE-PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS		
8	1	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	2	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	10	0	14,4	103	-	-	-	-	4,3	-	-	5,8	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
10	5	5	10,3	-	nd	-	nd	-	-	2,7	-	-	5,1	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-
2	10	5	40,3	99	-	107	-	2	18,1	-	31,9	25,7	-	47,2	1,4	-	1,4	-	-	-	-	-

[Ni] = 10 μmol; Al/Ni = 1000; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 0 °C; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80ml ; co-catalisador: MAO ; complexo (1).

Na tabela 5.4 pode-se observar que a atividade do sistema é afetado pelo volume de estireno empregado na reação. A atividade catalítica aumenta de 10,3 para 40,3 kg/mol.h quando o volume de estireno varia de 5 para 10 ml . Sistemas que utilizam 1 e 2 ml de estireno mostram-se inativos.

Com relação as propriedades térmicas dos poliestirenos obtidos (reações 1 e 2), pode-se afirmar que estes materiais possuem temperatura de transição vítrea (T_g), variando entre 99 e 103 °C e não possuem temperatura de fusão (T_m), características do poliestireno atático ($T_g = 100$ °C e ausência de $T_m^{(9)}$). O polietileno obtido (reação 10) apresenta pico de fusão bastante largo, difícil de ser determinado. As análises de $^1\text{H-NMR}$ e IR confirmaram que o produto obtido na reação 10 trata-se de polietileno.

Como foi visto na seção 5.1, o peso molecular do homopolímero estireno é menor que o peso molecular do copolímero etileno-estireno. A Tabela 5.4 nos mostra que o peso molecular do homopolímero etileno é da ordem de 5100 g/mol (curva 1), inferior ao copolímero etileno-estireno que é da ordem de 47200 g/mol (curva 2) e homopolímeros de estireno que são da ordem de 25700 g/mol (curva 3) e 5800 g/mol (curva 4). A curva 5 refere-se a curva de distribuição de peso molecular da mistura de copolímero etileno-estireno e homopolímero estireno.

As curvas de distribuição de peso molecular das reações 1, 2 e 10 são mostrados na Figura 5.4

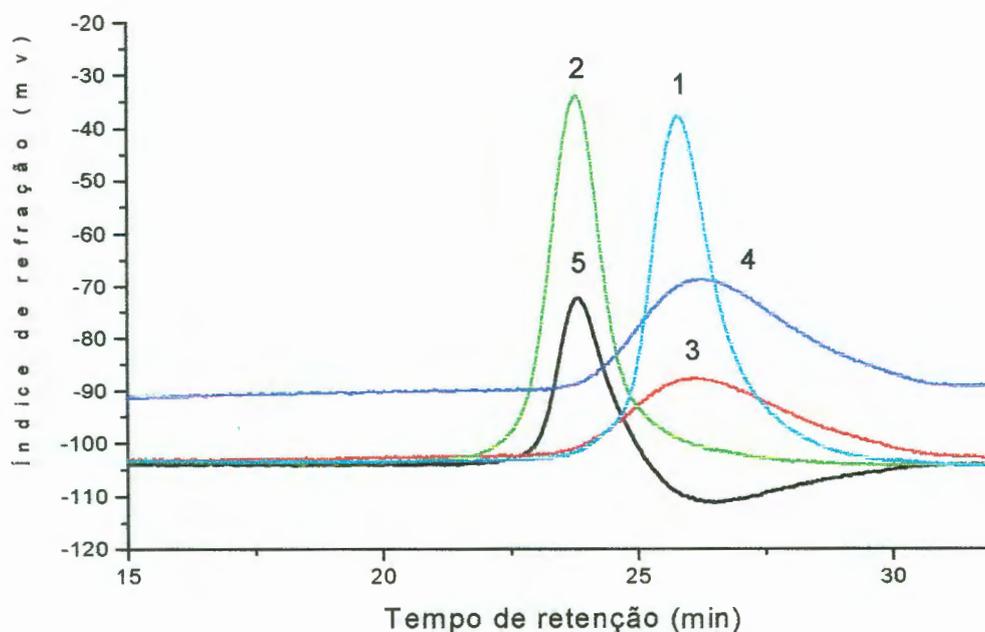


Figura 5.4 Distribuição dos pesos moleculares das reações 8, 9 e 10 obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO. Curva 1 : — Reação 10 – PE ; Curva 2 : — Reação 2 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 3 : — Reação 2 – PS após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 4 : — Reação 1 – PS ; Curva 5 : — Reação 2 – Copolímero e PS antes da extração com CH_2Cl_2 ;

O complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) combinado com o co-catalisador TMA, foi testado nas reações de homopolimerização do etileno com diferentes volumes de estireno.

Os resultados sobre a influência da variação do volume de estireno na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / TMA.

Reação	Vol. de estireno (ml)	Atividade (kg/mol.h)	Tm (°C)	% Crist.	Mn (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw / Mn
11	0	318	78	2	66,9	169,4	2,5
4	5	20,6	nd	nd	4,1	13,2	3,2
12	10	17,3	nd	nd	10,5	63,2	6,0

[Ni] = 10 μmol; Al/Ni = 200; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 0 °C; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente =clorobenzeno: 80ml; co-catalisador: TMA ; tempo de adição do estireno : 5 minutos; complexo (1).

A Tabela 5.5 mostra que a atividade do sistema catalítico é drasticamente afetada pelo volume de estireno na reação. O sistema que não emprega estireno (reação 11) apresenta atividade da ordem de 318 kg/mol.h enquanto os sistemas que empregam 5 ml (reação 4) e 10 ml (reação 12) de estireno apresentam atividades da ordem de 20,6 e 17,3 kg/mol.h respectivamente. Este fato mostra que a presença de estireno reduz a atividade do sistema.

O polietileno obtido sem a presença de estireno, apresenta temperatura de fusão de 78 °C, enquanto os polietilenos obtidos com a presença de estireno, apresentam picos de fusão bastante largos , impedindo uma determinação de Tm.

Com relação ao peso molecular dos polietilenos sintetizados , podemos observar que o peso molecular do polietileno obtido sem estireno é da ordem de 169000 g/mol (curva 1) enquanto os polietilenos obtidos com a presença de estireno na reação possuem pesos moleculares inferiores, da ordem de 63200 (curva 2) e 13200 g/mol (curva 3) conforme mostra a Figura 5.5.

As curvas de distribuição dos pesos moleculares das reações 5, 11 e 12 são mostradas na Figura 5.5

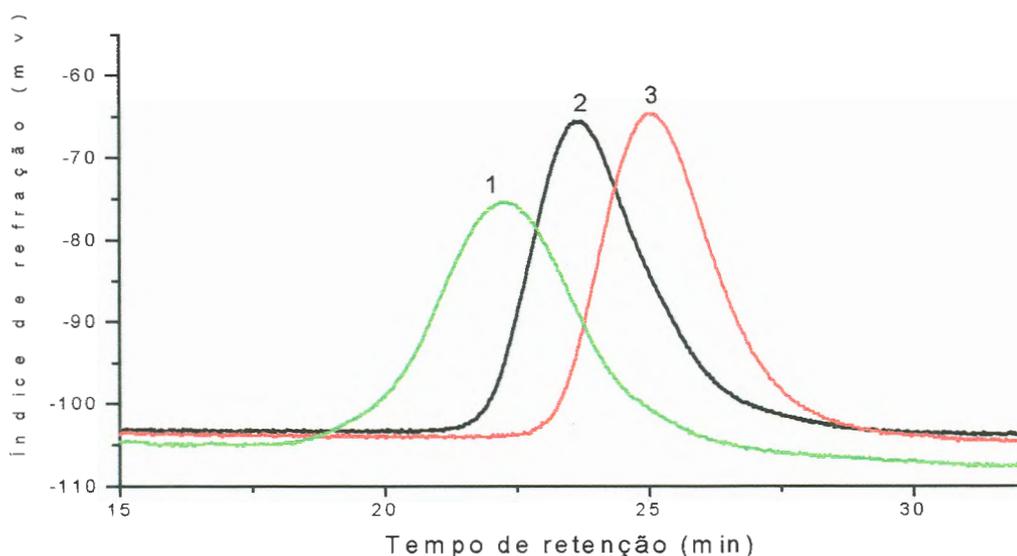


Figura 5.5: Distribuição dos pesos moleculares das reações 5, 11 e 12 obtidos com o sistema catalítico (1) / TMA. Curva 1 : — Reação 11 – PE ; Curva 2 : — Reação 12 – PE ; Curva 3 : — Reação 5 – PE.

O efeito da variação do volume de estireno também foi testado para o complexo $[\eta^3\text{-metalil-níquel-dad}]\text{PF}_6$ (3) combinado com o co-catalisador DEAC, nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno. Os resultados sobre esta influência na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (3) / DEAC.

Reação	Vol Est. (ml)	Atividade (kg/mol.h)	Tg (°C)			Tm (°C)			% Crist.			Mn ($\times 10^{-3}$ g/mol)			Mw ($\times 10^{-3}$ g/mol)			Mw / Mn
			PS	PE	PE-PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS		
13	0	277,5	-	93	-	11	-	-	53	-	-	112	-	-	2,1	-		
14	5	31,1	100	-	85	-	1,5	12,4	-	22,1	13,1	-	66,8	1	-	3		
7	10	83,3	100	-	90	-	2,9	14,1	-	30,7	16,5	-	84,4	1,2	-	2,7		

$[\text{Ni}] = 10 \mu\text{mol}$; $\text{Al/Ni} = 100$; tempo de reação: 1 hora; temperatura de reação: 20 °C; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80ml; co-catalisador: DEAC ; tempo de adição do estireno : 5 min.; complexo (3).

A Tabela 5.6 mostra que a atividade do sistema catalítico é afetada pelo volume de estireno na reação. O sistema que não emprega estireno (reação 13) apresenta atividade da ordem de 277,5 kg/mol.h enquanto os sistemas que empregam 5 ml (reação 14) e 10 ml de estireno (reação 7) apresentam atividades da ordem de 31,1 e 83,3 kg/mol.h respectivamente. Este fato mostra que a presença de estireno reduz a atividade do sistema e ao mesmo tempo produz uma mistura de homopolímero estireno e copolímero etileno-estireno.

O homopolímero estireno possui temperatura de transição vítrea, (T_g) de 100 °C e não possui T_m . Os copolímeros etileno-estireno apresentam temperaturas de fusão da ordem de 85 °C (5 ml de estireno) e 90 °C (10 ml de estireno), enquanto que o homopolímero polietileno apresenta temperatura de fusão da ordem de 93 °C. Podemos notar que a adição de estireno provoca uma diminuição na cristalinidade e na temperatura de fusão do material.

Com relação ao peso molecular dos polímeros obtidos, podemos observar que o peso molecular (M_w) do polietileno obtido é da ordem de 112000 g/mol (reação 13) enquanto o peso molecular (M_w) do copolímero etileno-estireno obtido com 5ml de estireno é de 66800 g/mol (curva 1) e com 10ml é de 84400 g/mol (curva 2). O homopolímero estireno formado junto com os copolímeros tem pesos moleculares de 13100 g/mol (curva 3) e 16500 g/mol (curva 4), para as reações que empregaram 5 e 10ml de estireno respectivamente.

As curvas de distribuição de peso molecular para as reações 7 e 14 são mostradas na Figura 5.6.

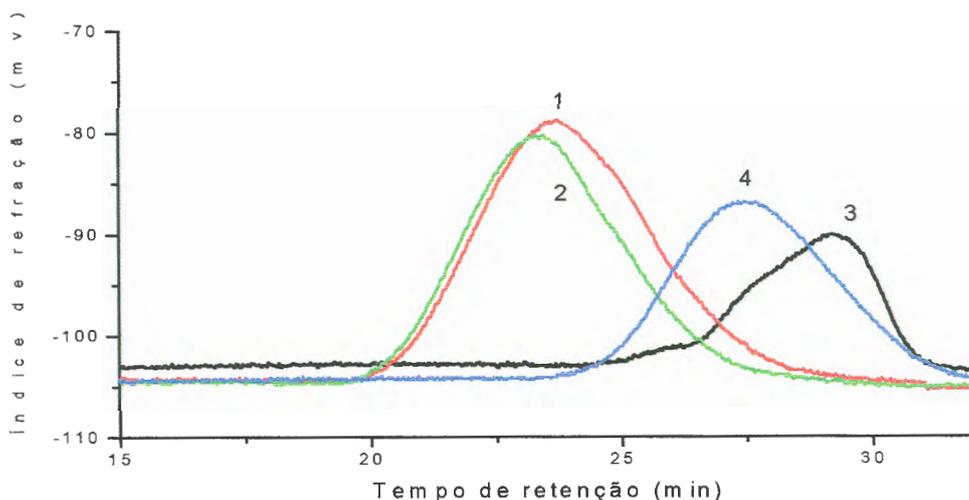


Figura 5.6.: Distribuição dos pesos moleculares das reações 7 e 14 com o sistema catalítico(3) / DEAC. Curva 1 : — Reação 14 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 2 : — Reação 7 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 3 : — Reação 14 – PS após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 4 : — Reação 7 – PS após extração com CH_2Cl_2 .

5.3 Influência da temperatura nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno e na atividade catalítica do sistema.

Trabalhos precedentes ^(23,28,78) mostraram que a temperatura de reação tem efeito pronunciado sobre a atividade e sobre as propriedades dos polímeros obtidos. Neste sentido, testou-se a influência da temperatura sobre o sistema catalítico.

Na tabela 5.7 são mostrados os resultados da variação de temperatura sobre a atividade do sistema e sobre as propriedades dos polímeros obtidos com o complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) combinado com o co-catalisador MAO.

Tabela 5.7: Efeito da variação da temperatura de reação na atividade e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (1) / MAO.

Reação	T. (°C)	Vol. est. (ml)	Atividade (kg/mol.h)	Tg (°C)			Tm (°C)			% Crist.			Mn (x 10 ⁻³ g/mol)			Mw (x 10 ⁻³ g/mol)			Mw / Mn		
				PS	PE-PS	PE	PE-PS	PE	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	
				10	0	5	10,3	-	-	nd	-	nd	-	2,7	-	-	5,1	-	-	1,9	-
2	0	10	40,3	99	107	-	2	-	18,1	-	31,9	25,7	-	47,2	1,4	-	1,4				
15	10	5	13,2	-	-	-	-	-	-	5,1	-	-	12	-	-	2,3	-				
16	10	10	57,3	62	86	-	1	-	12,7	-	31,4	13,8	-	48,3	1,1	-	1,5				
17	25	5	10,6	-	-	nd	-	nd	-	4,2	-	-	9,1	-	-	2,1	-				
18	25	10	15,5	nd	nd	-	nd	-	nd	-	2,2	nd	-	2,9	nd	-	1,3				

[Ni] = 10 μmol; Al/Ni = 1000; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80ml; co-catalisador: MAO ; tempo de adição do estireno: 5 minutos após reação com etileno; complexo (1).

A atividade catalítica praticamente não é influenciada pela temperatura quando baixas quantidades de estireno são utilizadas (reações 10, 15 e 17), por outro lado é influenciada quando se utiliza maiores quantidades de estireno. O aumento da temperatura de 0 °C para 10 °C (reações 2 e 16) provoca um aumento da atividade de 40,3 para 57,3 kg/mol, porém o aumento da temperatura de 10 °C para 25 °C (reações 16 e 18) provoca uma diminuição na atividade catalítica de 57,3 para 15,5 kg/mol respectivamente.

Com base nos dados de análise térmica (Tg, Tm e cristalinidade) da Tabela 5.7, o aumento da temperatura de 0 °C para 10 °C (reações 2 e 16) , reduz a temperatura de transição vítrea do poliestireno de 99 °C para 62 °C e reduz a temperatura de fusão dos copolímeros etileno-estireno de 107 °C para 86 °C e também a taxa de cristalinidade de 2 para 1. O polietileno obtido com a reação 10 apresenta pico de fusão bastante largo, dificultando a determinação da Tm. Já o polietileno obtido com a reação 15 não apresenta temperatura de fusão identificável.

O aumento da temperatura de 0 °C para 10 °C não provoca uma mudança significativa no peso molecular dos polímeros dos polímeros obtidos com as reações 2 (curva 1) e 16 (curva 2); porém o aumento da temperatura de 10 °C para 25 °C

provoca uma diminuição no peso molecular dos polímeros obtidos com as reações 16 (curva 2) e 18 (curva 3), conforme podemos observar na Figura 5.7

As curvas de distribuição de peso molecular das reações 2, 16 e 18 são mostradas na Figura 5.7.

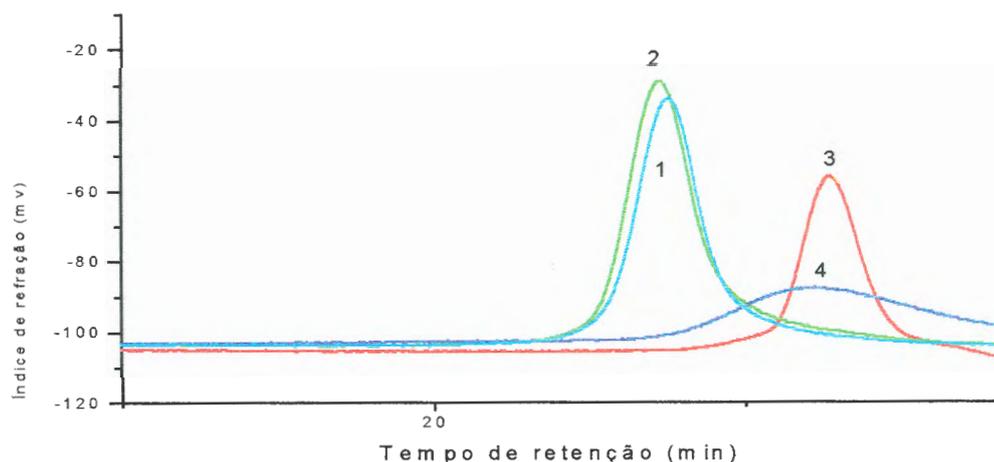


Figura 5.7 : Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 2, 16 e 18 utilizando o sistema catalítico (1) / MAO. Curva 1 : — Reação 2 – Copolímero após extração com CH₂Cl₂; Curva 2 : — Reação 16 – Copolímero após extração com CH₂Cl₂; Curva 3 : — Reação 18 – PE ; Curva 4 : — Reação 2 – PS após extração com CH₂Cl₂.

A influência da temperatura também foi avaliada nas reações de homopolimerização do etileno utilizando o mesmo complexo, dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) porém combinado com o co-catalisador TMA (na presença de estireno).

Na Tabela 5.8 são mostrados os resultados da variação da temperatura sobre a atividade do sistema e sobre as propriedades dos polímeros obtidos.

Tabela 5.8: Efeito da variação da temperatura de reação na atividade e propriedades dos polímeros obtidos com o sistema catalítico (1) /TMA.

Reação	T (°C)	Vol. estireno (ml)	Ativ. (kg/mol.h)	Mn (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw (x 10 ⁻³ g/mol)	Mw / Mn
5	0	5	117,6	43,2	70,2	1,6
19	10	10	112,7	49,8	79,0	1,6
20	25	5	125,1	31,2	57,3	1,8

[Ni] = 10 μmol; Al/Ni = 200; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente =: clorobenzeno : 80ml; co-catalisador: TMA ; tempo de adição do estireno : 30 minutos; após reação com etileno: complexo (1).

Com os dados da Tabela 5.8 podemos notar que a atividade do sistema não é afetada significativamente com o aumento da temperatura. A variação da temperatura entre 0 e 25 °C , varia a atividade catalítica entre 117,7 e 125,7 kg/mol. Podemos também notar que o aumento da temperatura aliado a um aumento do volume de estireno também não produz mudanças significativas na atividade catalítica do sistema.

O aumento da temperatura de 0 para 10 °C não produz uma mudança significativa no peso molecular dos polímeros, variando entre 70,2 (curva 1) e 79,0 kg/mol (curva 2). O aumento da temperatura de 10 para 25 °C provoca uma diminuição no peso molecular dos polímeros, variando entre 79,0 (curva 1) e 57,3 kg/mol (curva 3) conforme vimos na Figura 5.8.

As curvas de distribuição de peso molecular das reações 5, 19 e 20 são mostradas na Figura 5.8

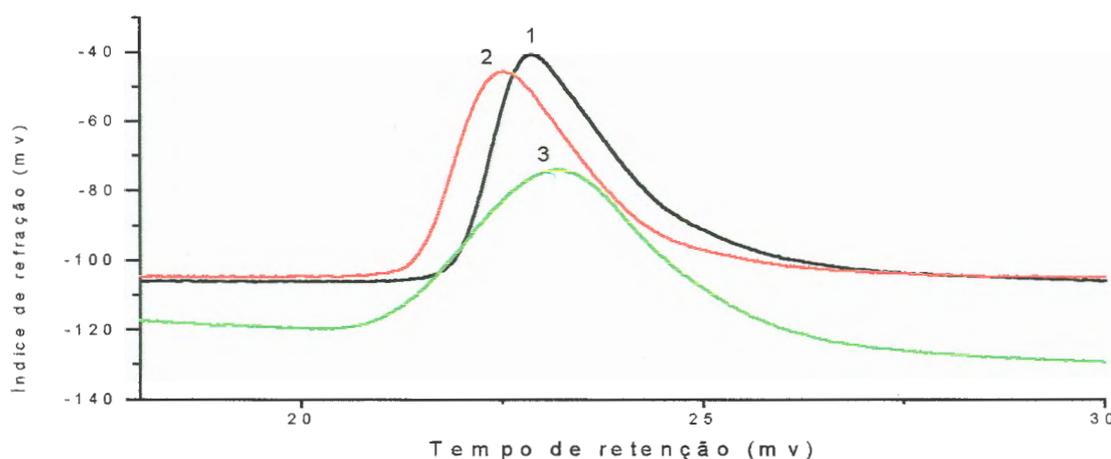


Figura 5.8: Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 5, 19 e 20 utilizando o sistema catalítico (1) /TMA. Curva 1 : — Reação 5 – PE ; Curva 2 : — Reação 19 – PE; Curva 3 : — Reação 20 – PE.

5.4 Influência do tipo de co-catalisador e solvente nas reações de homo e copolimerização do etileno-estireno.

Com o objetivo de obter uma maior quantidade de copolímero de etileno-estireno foram utilizados diferentes tipos de co-catalisadores e solventes.

O complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) foi testado com dois co-catalisadores, o metilaluminoxano (MAO) e o trimetilalumínio (TMA), utilizando como solvente o clorobenzeno. Os resultados sobre a influência deste parâmetro na incorporação do estireno nos polímeros obtidos são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 : Efeito do tipo de co-catalisador sobre a copolimerização do etileno-estireno utilizando o complexo catalítico (1).

Reação	co-catali.	Al/Ni	Atividade (kg/mol.h)	% Homopolímero			% Copolímero			Mn ($\times 10^{-3}$ g/mol)			Mw ($\times 10^{-3}$ g/mol)			Mw / Mn			
				PE		PS	PE-PS		PS	PE	PE-PS	PS		PE	PE-PS	PS		PE	PE-PS
				PE	PS	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	PS	PE	PE-PS	
2	MAO	1000	40,3	0	16	84	18,1	-	31,9	18,1	-	47,2	1,4	-	1,4				
12	TMA	200	17,3	100	-	-	-	10,5	-	-	63,2	-	-	6,0	-				

[Ni] = 10 μ mol; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80ml; volume de estireno: 10 ml (0,09 moles); temperatura de reação : 0 °C, tempo de adição do estireno : 5 minutos após reação com etileno; complexo (1).

Observa-se que a incorporação do estireno no polímero obtido, está diretamente relacionado com o tipo de co-catalisador utilizado com o complexo (1).

O sistema que emprega o MAO como co-catalisador (reação 2) produz uma mistura de 16 % de homopolímero estireno e 84% de copolímero etileno-estireno, ao passo que o sistema que utiliza o TMA (reação 12) produz apenas um homopolímero etileno.

As curvas de distribuição de peso molecular das reações 2 e 12 são mostradas na Figura 5.9.

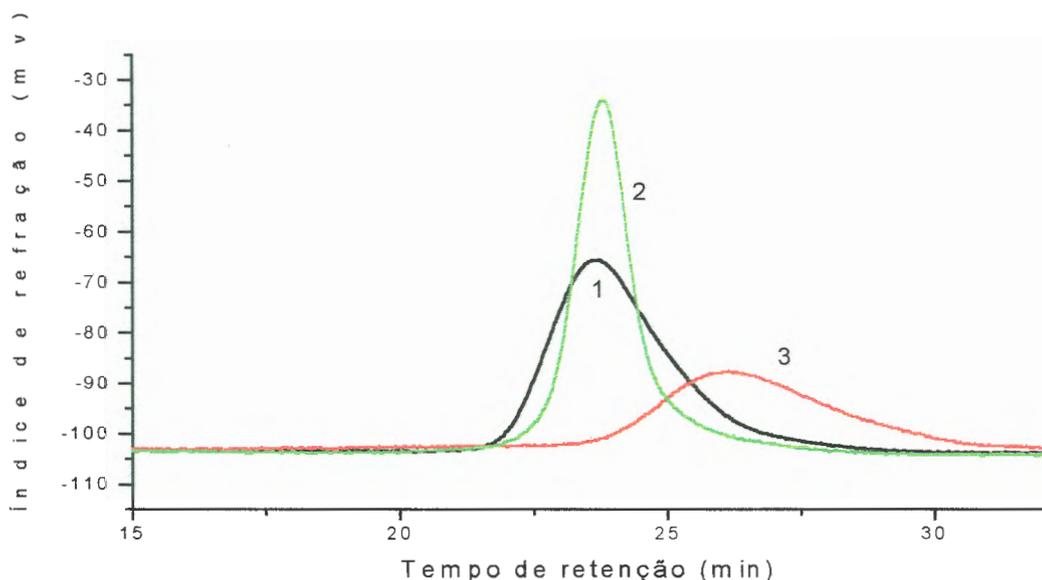


Figura 5.9 : Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 2 e 12 utilizando o complexo (1). Curva 1 : — Reação 4 – PE ; Curva 2 : — Reação 2 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 3 : — Reação 2 – PS após extração com CH_2Cl_2 .

O complexo $[\eta^3\text{-metalil-níquel-dad}]\text{PF}_6$ (3) foi testado com o co-catalisador cloreto de dietilalumínio (DEAC) combinado com o clorobenzeno. O co-catalisador metilaluminoxano (MAO) foi testado com tolueno e clorobenzeno. Estas escolhas foram baseadas nos resultados obtidos por Nunes⁽²³⁾ em seus estudos de polimerização do etileno. Nunes observou que o sistema que empregou o DEAC associado ao clorobenzeno apresentou atividade superior ao sistema que empregou MAO com clorobenzeno. Em tolueno, os dois co-catalisadores apresentaram comportamento semelhante.

Os resultados sobre a influência destes parâmetros na incorporação do estireno nos polímeros obtidos são mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Efeito do tipo de co-catalisador e solvente sobre a copolimerização do etileno-estireno utilizando o complexo catalítico (3).

Reação	co-catali.	Al/Ni	Solv.	Atividade (kg/mol.h)	%		Mn		Mw		Mw/Mn	
					Homo.	Copo.	(x 10 ⁻³ g/mol)		(x 10 ⁻³ g/mol)			
					PS	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS	PS	PE-PS
7	DEAC	100	PhCl	83,3	69,0	31,0	14,1	30,7	16,1	84,4	1,2	2,7
21	MAO	1000	PhMe	19,9	1,4	98,6	-	39,4	-	144,2	-	3,6
22	MAO	1000	PhCl	20,1	4,0	96,0	-	36,5	-	108	-	2,9

[Ni] = 10 μmol; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm ; solvente = 80ml; volume de estireno: 10 ml (0,09 moles); temperatura de reação : 20 °C; tempo de adição do estireno : 5 minutos após reação com etileno ,complexo (3).

Observando a Tabela 5.10, podemos notar que a utilização dos sistemas DEAC associado ao clorobenzeno e o MAO associado tanto ao clorobenzeno como ao tolueno permitem a incorporação do estireno nos polímeros sintetizados.

O sistema que emprega o DEAC juntamente com o clorobenzeno (reação 7) produz um material polimérico composto de 69 % de homopolímero estireno e 31 % de copolímero etileno-estireno. O sistema que emprega MAO com o tolueno (reação 21) produz uma mistura de 1,4 % de homopolímero estireno e 98,6 % de copolímero etileno-estireno e o sistema que emprega MAO com o clorobenzeno (reação 22) produz uma mistura de 4 % de homopolímero estireno e 96 % de copolímero etileno-estireno.

A atividade catalítica do sistema que utiliza DEAC associado ao clorobenzeno (reação 7) é da ordem de 83,3 kg/mol.h, portanto superior aos sistemas que empregam MAO associado ao tolueno (reação 21) e MAO associado ao clorobenzeno (reação 22) que são da mesma ordem.

Observamos que a escolha do co-catalisador e solvente influencia levemente no peso molecular dos polímeros obtidos. O polímero obtido com o co-catalisador MAO associado ao tolueno (curva 1) apresenta peso molecular da ordem de 144200 g/mol e MAO associado ao clorobenzeno (curva 2) apresenta peso molecular da ordem de 108000 g/mol enquanto os polímeros obtidos com o co-catalisador DEAC associado ao clorobenzeno apresentam peso molecular da ordem de 84400 g/mol para copolímero etileno-estireno (curva 3) e 16100 g/mol para poliestireno (curva 4).

As curvas de distribuição de peso molecular das reações 7, 21 e 22 são mostradas na Figura 5.10.

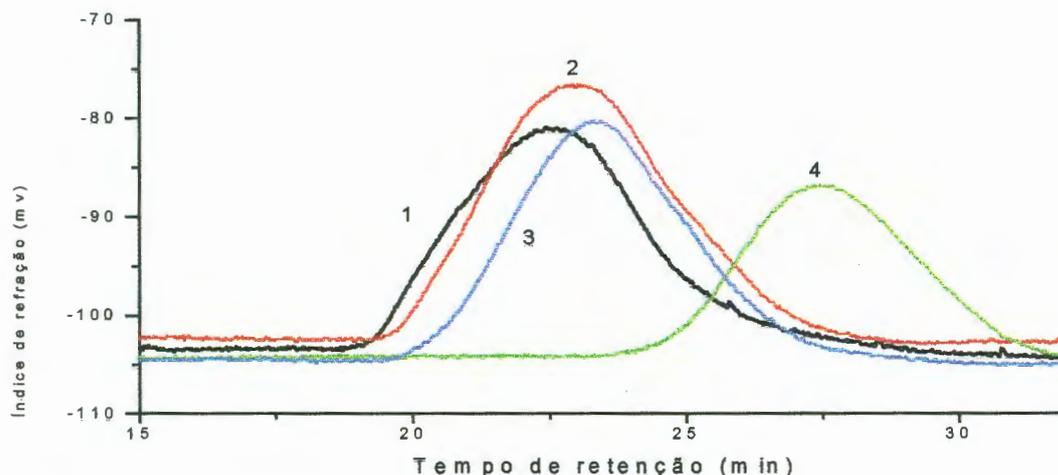


Figura 5.10: Distribuição dos pesos moleculares obtidos com as reações 7, 21 e 22 utilizando o complexo (3). Curva 1 : — Reação 21 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 2 : — Reação 22 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 3 : — Reação 7 – Copolímero após extração com CH_2Cl_2 ; Curva 4 : — Reação 7 – PS após extração com CH_2Cl_2 .

A Tabela 5.11 mostra os dados de análise térmica obtidos para estes polímeros.

Tabela 5.11: Efeito do tipo de co-catalisador e solvente sobre as propriedades térmicas dos polímeros obtidos utilizando o sistema catalítico (3).

Reação	co-catali.	Al/Ni	Solv.	Tg	Tm	% Crist. PE-PS
				(°C) PS	(°C) PE-PS	
7	DEAC	100	PhCl	100	90	3
21	MAO	1000	PhMe	-	117	10
22	MAO	1000	PhCl	-	99	2

$[\text{Ni}] = 10 \mu\text{mol}$; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm; solvente = 80ml; volume de estireno: 10 ml (0,09 moles); temperatura de reação : 20 °C; tempo de adição do estireno : 5 minutos após reação com etileno ,complexo (3).

Comparando as reações 7 e 22, podemos observar que o efeito do co-catalisador não é tão significativo nas propriedades térmicas dos copolímeros obtidos. O sistema que utiliza DEAC associado ao clorobenzeno (reação 7) apresenta temperatura de fusão igual a 90 ° C e cristalinidade de 3%, ao passo que

o sistema que utiliza MAO associado ao clorobenzeno (reação 22) apresenta temperatura de fusão igual a 99 ° C e cristalinidade de 2% .

A mudança de solvente de clorobenzeno para tolueno, provoca um aumento da temperatura de fusão e da cristalinidade dos copolímeros. O sistema que utiliza MAO associado ao clorobenzeno (reação 22) apresenta temperatura de fusão igual a 99 ° C e cristalinidade de 2% enquanto o sistema que utiliza MAO associado ao tolueno (reação 21) apresenta temperatura de fusão igual a 117 ° C e cristalinidade de 10%

5.5 Determinação da incorporação do estireno por análise de IR e ¹H-NMR.

5.5.1 Avaliação da incorporação do estireno por Infravermelho (IR)

A análise por espectroscopia no infravermelho (IR) dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) associado ao MAO e TMA e complexo [(η³ – metalil – níquel – dad) PF₆] associado ao DEAC e MAO foi utilizada para confirmar a presença de copolímeros de etileno-estireno, homopolímeros de etileno e estireno no produto da polimerização.

A Figura 5.11 é um espectro obtido de um filme de polímero sintetizado com o complexo catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) associado ao MAO antes da extração com diclorometano.

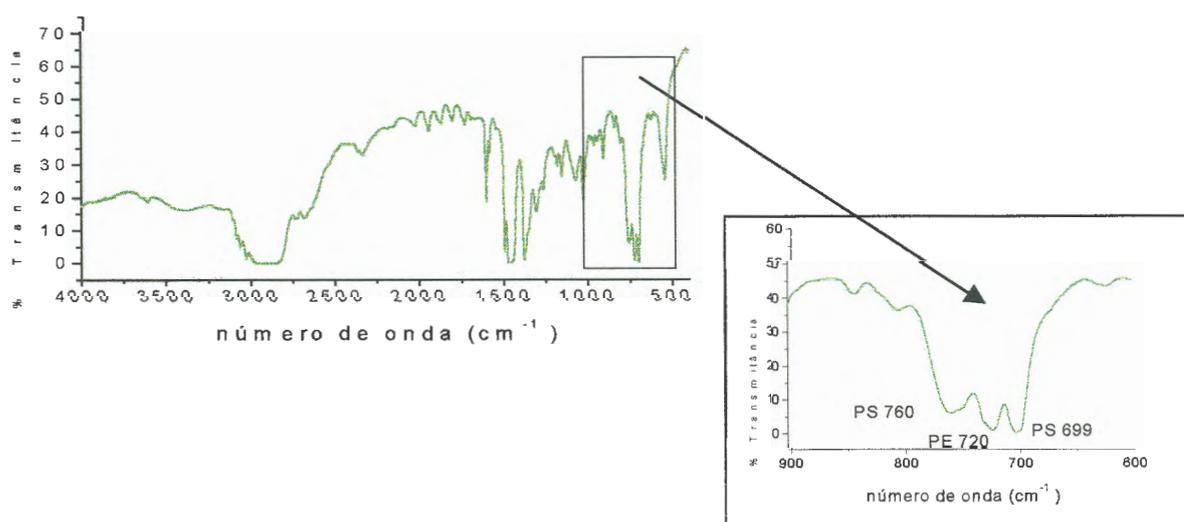


Figura 5.11: Espectro no infravermelho da reação 2 obtido com o sistema catalítico (1)/MAO antes da extração com CH₂Cl₂.

Este espectro mostra claramente a presença de etileno e estireno no produto da reação de polimerização . A presença do etileno é confirmado pela existência da banda a 720 cm^{-1} e a presença de estireno é confirmado pela existência de bandas a 760 e 699 cm^{-1} Como este espectro foi obtido antes da extração do polímero com diclorometano, que é o método utilizado para determinar se o poliestireno esta presente como mistura física com o polietileno ou como copolímero etileno-estireno, nada se pode afirmar sobre a origem deste poliestireno.

A fim de determinar a natureza deste poliestireno realizou-se exaustivas extrações com diclorometano e analisou-se novamente por IR.

A Figura 5.12 é o espectro obtido com a mesma amostra após exaustiva extração com diclorometano (CH_2Cl_2).

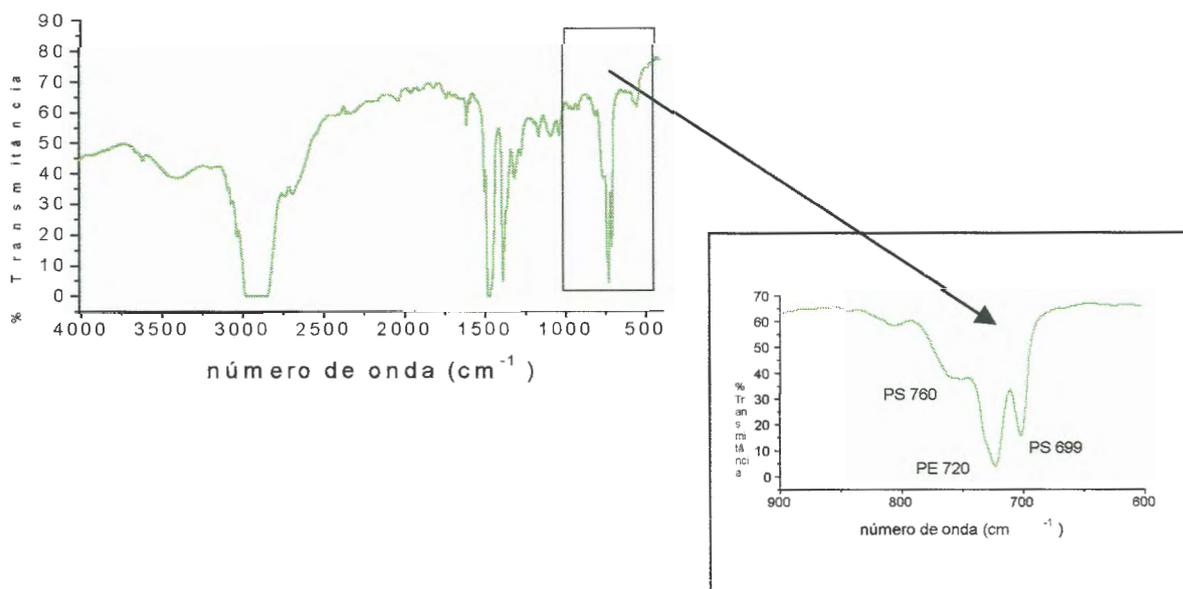


Figura 5.12: Espectro no infravermelho da reação 2 obtido com o sistema catalítico (1)/MAO após a extração com CH_2Cl_2 .

Podemos notar que a intensidade das bandas a 760 e 699 cm^{-1} diminuíram comparadas as bandas do espectro da Figura 5.10.

Com base nestas observações, verificou-se que o espectro da Figura 5.11 refere-se ao produto composto de homopolímero de estireno e copolímero de etileno-estireno. O espectro da Figura 5.12 refere-se ao espectro do copolímero de etileno-estireno, uma vez que o homopolímero de estireno foi extraído com diclorometano. Cabe salientar que a fração solúvel em diclorometano também foi analisada por IR e o espectro coincidiu com o espectro de poliestireno puro.

A Figura 5.13 é um espectro obtido com o complexo catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenediimina níquel (II) associado ao TMA.

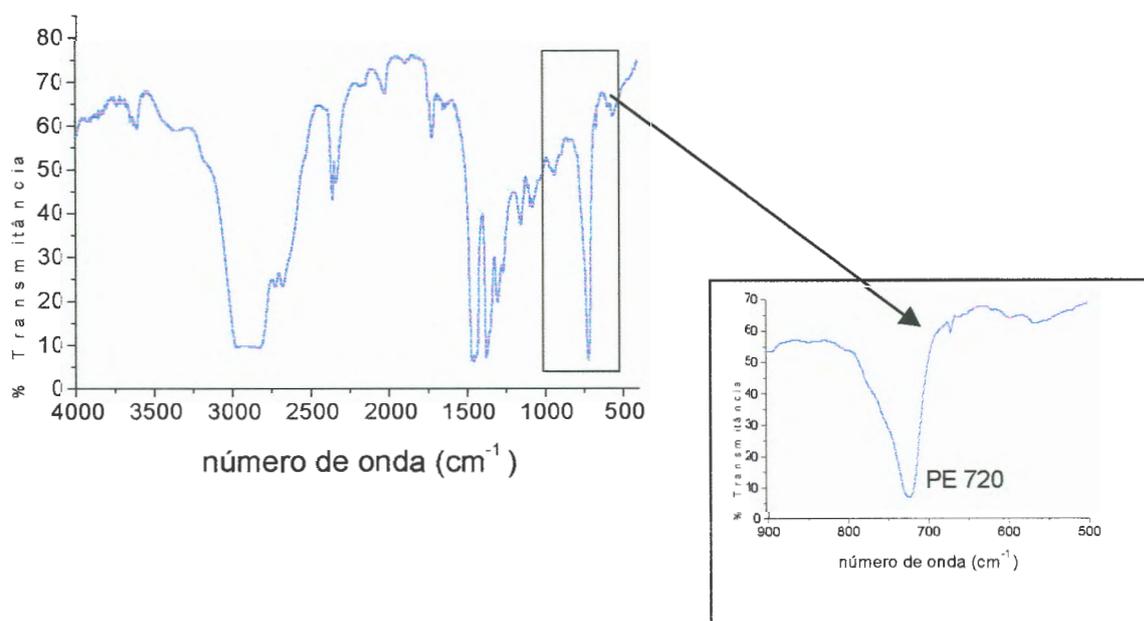


Figura 5.13: Espectro no infravermelho da reação 5 obtido com o sistema catalítico (1)/TMA.

O espectro da reação 5 indica a presença da banda a 720 cm^{-1} característica de um espectro de polietileno. Verificamos a ausência das bandas a 760 e 699 cm^{-1} que são referentes ao espectro de poliestireno ⁽⁷¹⁾.

Com base nestes dados, pode-se dizer que o sistema que emprega o TMA como co-catalisador não ocorre a incorporação do estireno nem a formação de seu homopolímero.

O filme de polímero obtido com o complexo $[\eta^3 - \text{metalil} - \text{níquel} - \text{dad}] \text{PF}_6$ juntamente com o DEAC antes de ser extraído com diclorometano, pode ser visto na Figura 5.14.

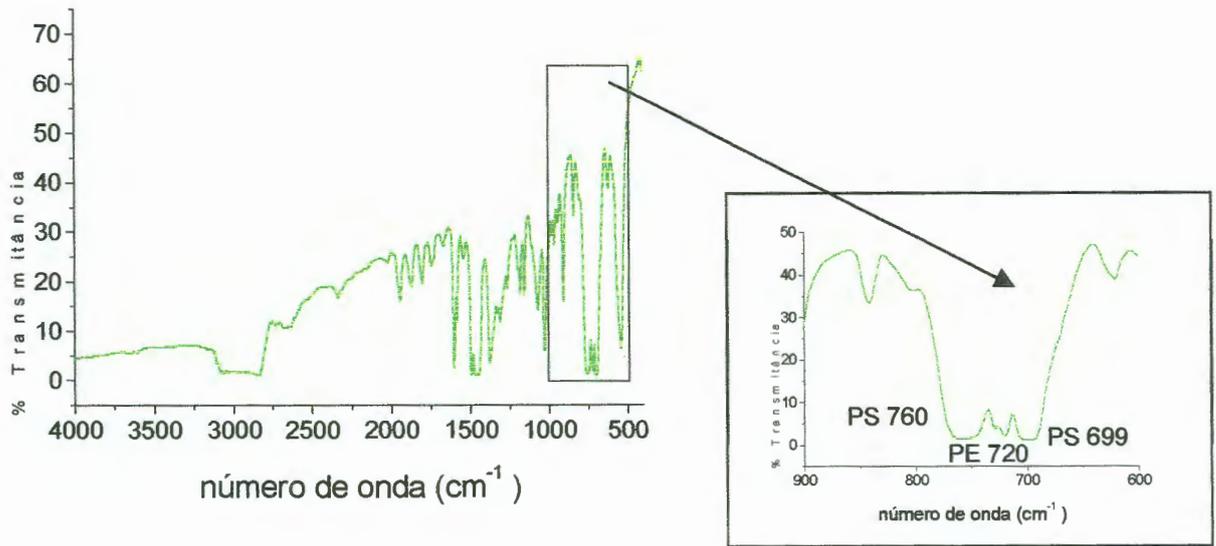


Figura 5.14: Espectro no infravermelho da reação 7 obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC antes da extração com CH_2Cl_2 .

O espectro da Figura 5.14 assim como o espectro da Figura 5.11, apresenta a banda referente ao polietileno a 720 cm^{-1} e as bandas referentes ao poliestireno a 760 e 699 cm^{-1} . Após a amostra também foi extraída com diclorometano e a parte insolúvel foi novamente analisada por IR. O espectro obtido após a extração pode ser visto na Figura 5.15.

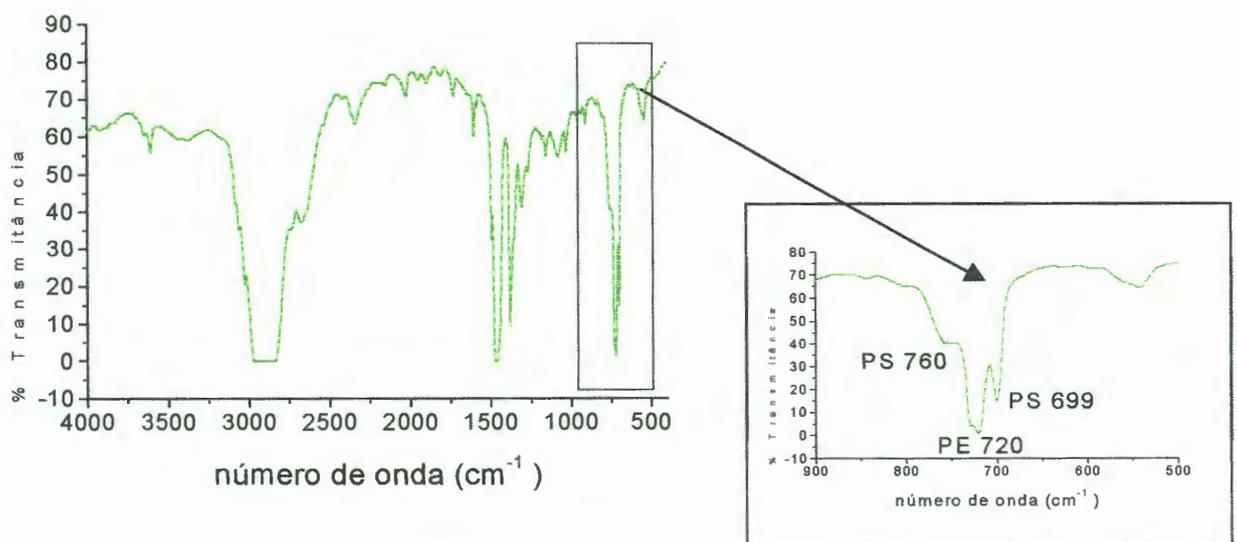


Figura 5.15: Espectro no infravermelho da reação 7 obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC após extração com CH_2Cl_2 .

Neste caso também podemos notar que as bandas referentes ao poliestireno (760 e 699 cm^{-1}) diminuíram de intensidade quando comparadas as bandas do espectro da Figura 5.14. Desta forma, o espectro da Figura 5.14 pode ser atribuído a mistura copolímero etileno-estireno e homopolímero estireno enquanto o espectro da Figura 5.15 pode ser atribuído ao copolímero etileno-estireno, uma vez que o homopolímero formado em mistura já foi extraído com diclorometano. Neste caso a fração solúvel em diclorometano também foi analisada por IR e o espectro obtido trata-se de um espectro de poliestireno.

5.5.2 Determinação da incorporação do estireno por $^1\text{H-NMR}$

A análise de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-NMR}$) foi utilizada para determinar a porcentagem de incorporação do estireno no polímero após extração com diclorometano.

A presença dos picos entre 6,2 e 7,1 ppm indicam a presença de estireno no produto da polimerização. A porcentagem molar de estireno e etileno incorporados no copolímero podem ser determinados através de equações que levam em conta a integral das áreas da região aromática e alifática. A área da região aromática é denominada de área A e está limitada entre 6,2 e 7,1 ppm enquanto a área da região alifática é denominada de área B e está limitada entre 0,8 e 2,0 ppm.

As equações que determinam a porcentagem molar de estireno e etileno incorporados no copolímero são mostradas abaixo:

$$ES = \frac{A}{5}$$

$$ET = \frac{B - 3 ES}{4}$$

$$\% \text{ molar estireno} = \frac{100 ES}{ES + ET}$$

$$\% \text{ molar etileno} = \frac{100 ET}{ES + ET}$$

ES = mol de estireno

ET = mol de etileno

Ao invés de porcentagem molar incorporada, podemos nos referir a porcentagem mássica incorporada que pode ser determinada como segue abaixo:

$$\% \text{ mássica estireno} = 100 \cdot \frac{[\% \text{ molar estireno} \cdot 104]}{[\% \text{ molar etileno} \cdot 28] + [\% \text{ molar estireno} \cdot 104]}$$

$$\% \text{ mássica etileno} = 100 \cdot \frac{[\% \text{ molar etileno} \cdot 28]}{[\% \text{ molar etileno} \cdot 28] + [\% \text{ molar estireno} \cdot 104]}$$

A Tabela 5.12 nos mostra a composição do produto de polimerização e a porcentagem de estireno incorporado no copolímero obtido com o sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) juntamente com o MAO.

Tabela 5.12: Composição do produto de polimerização obtido com o sistema catalítico (1)/MAO.

Reação	T (°C)	Atividade (kg/mol.h)	% Homo. PS	% Copo. PE-PS	% mássica Estireno incorporado
2	0	40,3	16	84	3,6
15	10	57,3	15,5	84,5	4,4

[Ni] = 10 μ mol; Al/Ni = 1000; tempo de reação: 1 hora;; Pressão de etileno : 1 atm ; solvente = clorobenzeno : 80 ml ; co-catalisador: MAO; volume de estireno: 10 ml (0,09 moles); complexo: (1).

Observa-se que o sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) associado ao MAO produz uma mistura de copolímero etileno-estireno e uma fração menor de homopolímero estireno. Este homopolímero foi extraído da mistura com solvente adequado (diclorometano) e o copolímero foi então analisada por ¹H-NMR e constatou-se que este sistema catalítico permite uma incorporação máxima de estireno de 4,4 % em massa.

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ que comprova a incorporação de estireno no copolímero pode ser visto na Figura 5.16.

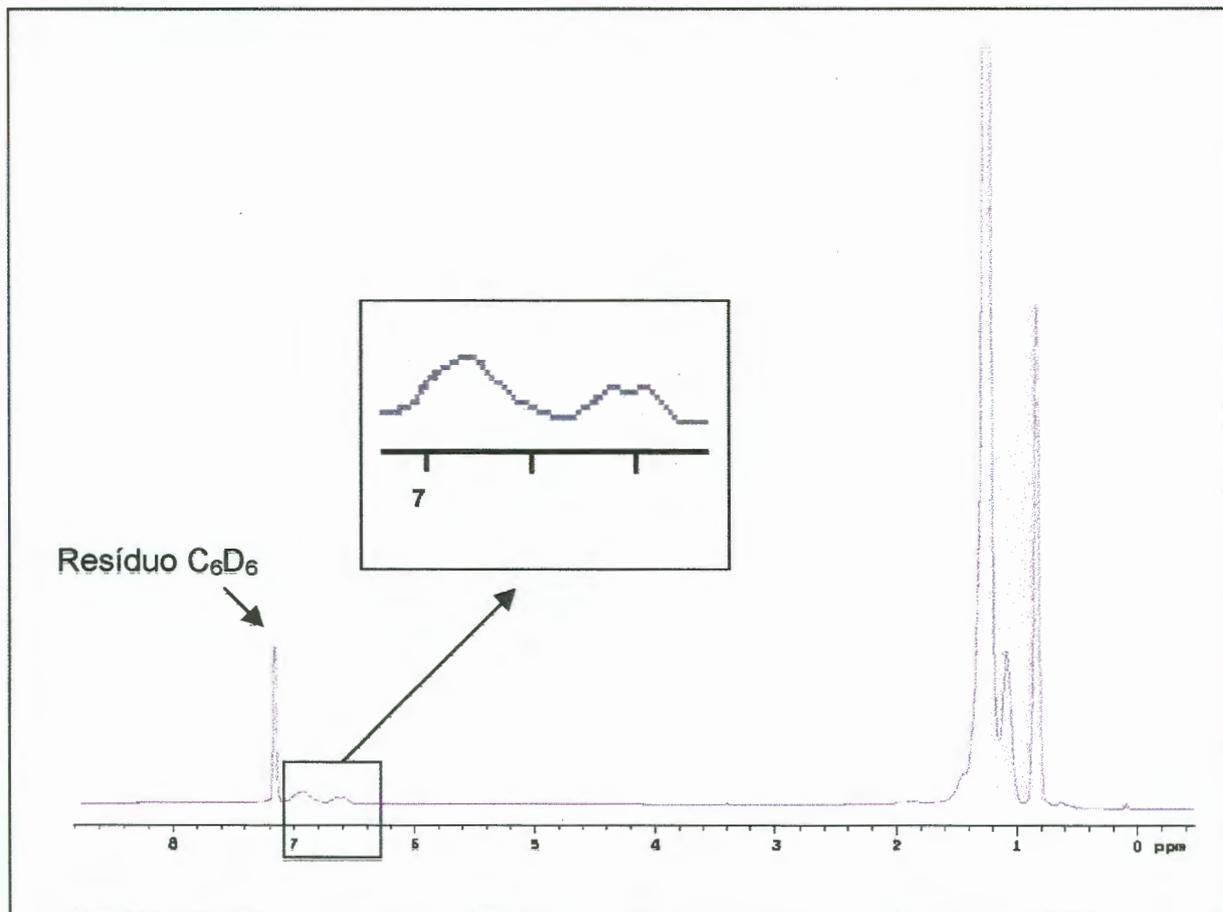


Figura 5.16: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da reação 2 obtido com o sistema catalítico (1)/MAO após extração com CH_2Cl_2 ($T=80^\circ\text{C}$).

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ da reação 2 apresenta os picos a 7,0 e 6,6 ppm, característicos do poliestireno. Como este espectro foi obtido após extração do poliestireno, podemos atribuí-lo ao copolímero etileno-estireno. O pico a 7,2 ppm é referente ao resíduo do solvente deuterado (benzeno deuterado) e os picos entre 0,8 e 2,0 ppm são referentes aos prótons da cadeia alifática.

O sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) associado ao TMA não permite a incorporação de estireno no produto da polimerização como já foi visto no item 5.3.

A Figura 5.17 nos mostra o espectro de $^1\text{H-NMR}$ obtido com o sistema catalítico (1)/TMA.

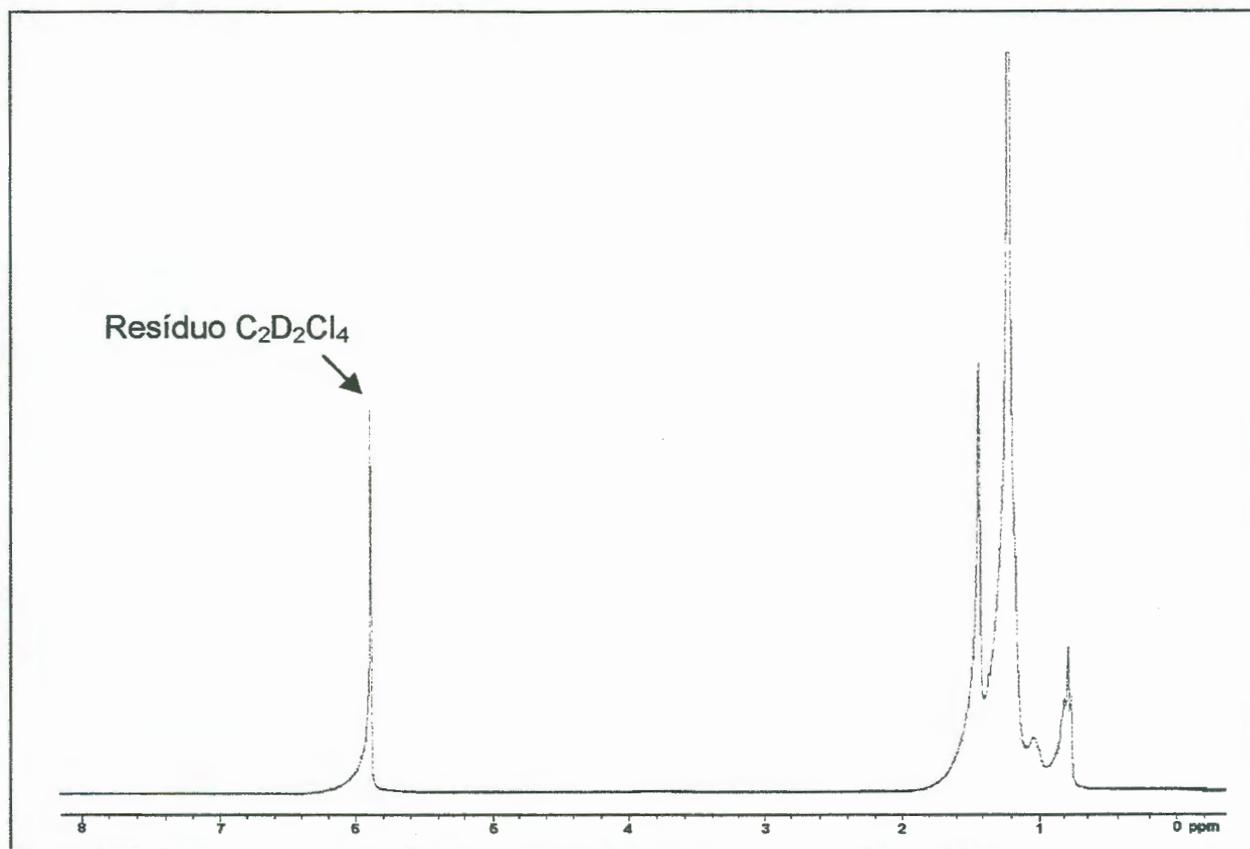


Figura 5.17: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da reação 19 obtido com o sistema catalítico (1)/TMA ($T=80^\circ\text{C}$).

A ausência dos sinais característicos do estireno (picos entre 6,2 e 7,1 ppm) no espectro de $^1\text{H-NMR}$ da reação 19 sugere que não ocorreu a sua incorporação, levando a homopolimerização do etileno. O pico a 6,0 ppm é referente ao resíduo do solvente deuterado, que neste caso é o tetraclore etano deuterado.

O complexo catalítico $[\eta^3 - \text{metalil} - \text{níquel} - \text{dad}] \text{PF}_6$ associado ao MAO e ao DEAC produz polímeros cuja a composição e incorporação de estireno é mostrada na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Composição do produto de polimerização e percentagem de estireno incorporado utilizando o complexo (3).

Reação	vol.de Est. (ml)	Co-catali.	Al/Ni	Solv.	Atividade (kg/mol.h)	% Homo. PS	% Copo. PE-PS	% mássica Estireno incorporado
7	10	DEAC	100	PhCl	83,3	69	31	2,7
14	5	DEAC	100	PhCl	31,1	22	78	0,4
21	10	MAO	1000	PhMe	19,9	1	99	2,6
22	10	MAO	1000	PhCl	20,1	4	96	5,0

[Ni] = 10 μ mol; tempo de reação: 1 hora; Pressão de etileno: 1 atm ;solvente = 80ml; temperatura de reação: 20 °C; tempo de adição de estireno: 5 minutos após reação com etileno; complexo (3).

Observa-se que o complexo catalítico [(η^3 – metalil – níquel – dad) PF₆] juntamente com o DEAC (reações 7 e 14) produz uma mistura de copolímero de etileno-estireno e homopolímero de estireno. Utilizando uma maior quantidade de estireno (10 ml) temos a formação de um produto composto predominantemente de homopolímero estireno (69%). O copolímero de etileno-estireno obtido possui baixa incorporação de estireno, 2,7% em massa.

Uma menor quantidade de estireno (5 ml) conduz a formação de um produto com predominância de copolímero de etileno-estireno (78%) , porém a incorporação de estireno neste copolímero é inferior a 0,5 % em massa.

Utilizando o mesmo complexo catalítico, mas substituindo o DEAC por MAO leva a formação de um produto com no máximo 4% de homopolímero estireno. Além disso, a incorporação de estireno é maior, variando entre 2,6% utilizando o clorobenzeno como solvente e 5% utilizando o tolueno

A incorporação do estireno pode ser comprovada pelo espectro ¹H-NMR mostrado na Figura 5.18 que foi realizado após exaustivas extrações com diclorometano, diminuindo assim a possibilidade da presença do homopolímero estireno.

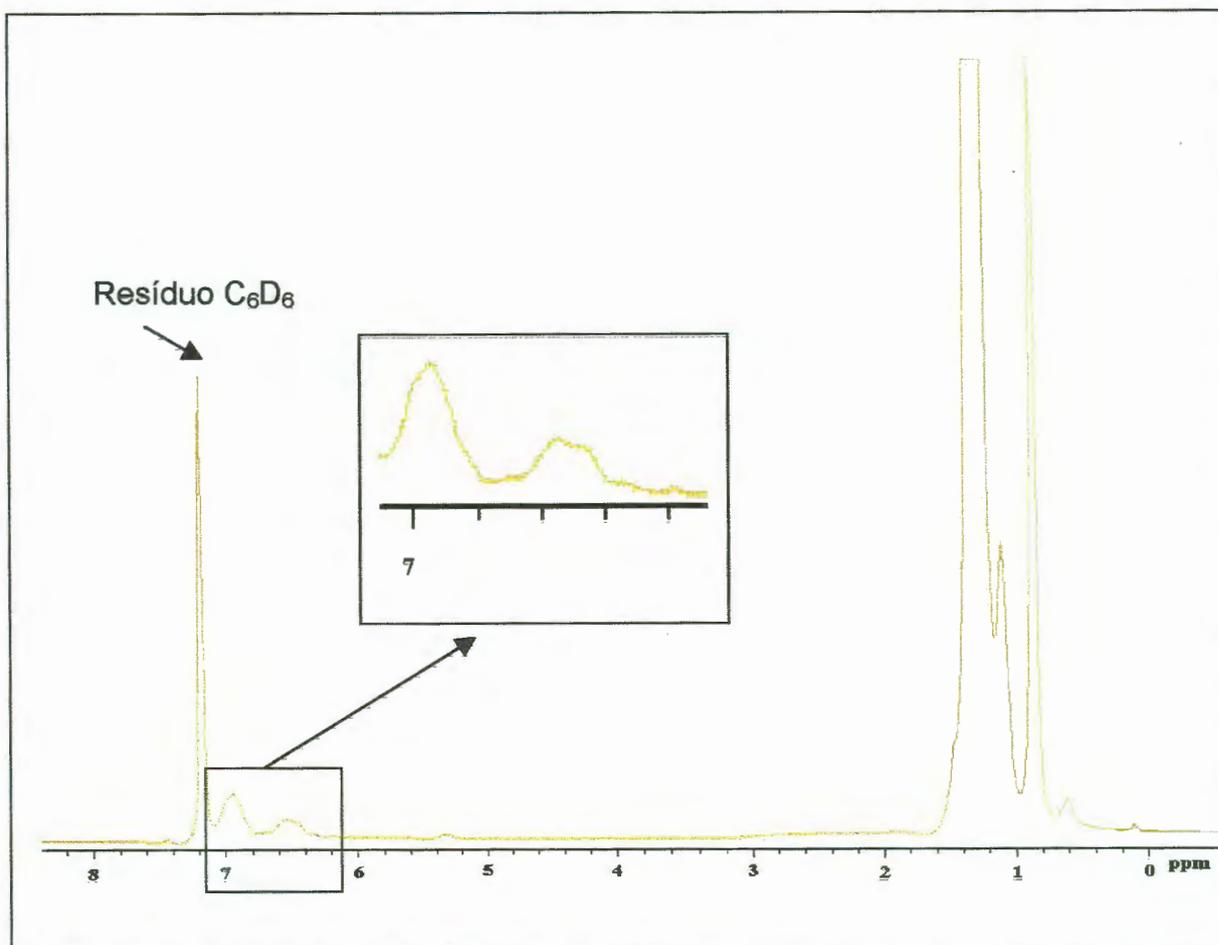


Figura 5.18: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da reação 7 obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC após extração com CH_2Cl_2 ($T=80^\circ\text{C}$).

5.6 Determinação da composição dos polímeros por análise de $^{13}\text{C-NMR}$.

A análise de ressonância magnética nuclear de carbono ($^{13}\text{C-NMR}$) foi utilizada para determinar a quantidade de ramificações dos polímeros sintetizados. Os espectros obtidos com o sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) /TMA na ausência e na presença de estireno são mostrados nas Figuras 5.19 e 5.20 respectivamente, enquanto o espectro obtido com o sistema catalítico $[(\eta^3\text{-metalil-níquel-dad})\text{PF}_6]/\text{MAO}$ na presença de estireno é mostrado na Figura 5.21.

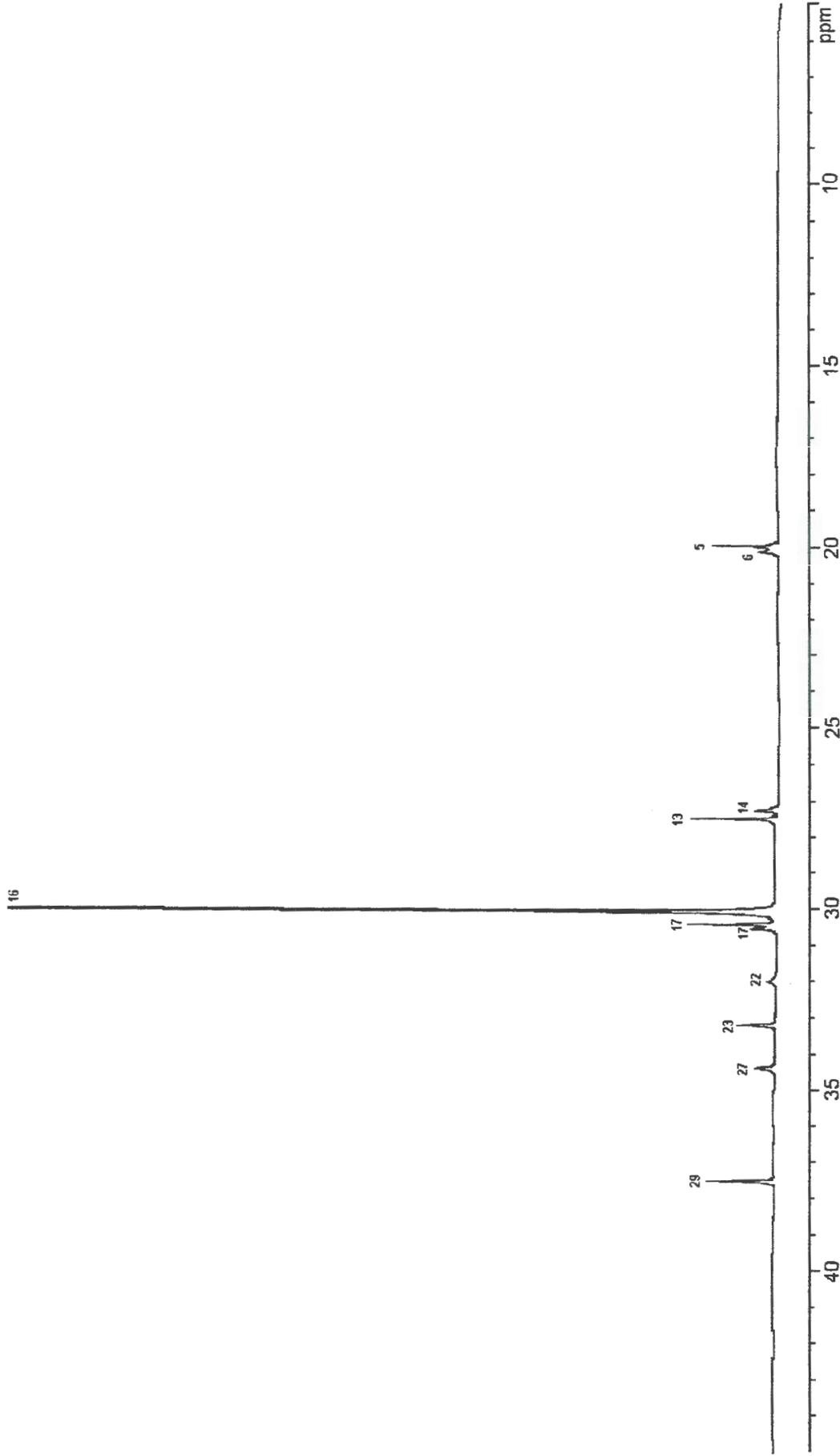


Figura 5.19: Espectro de ^{13}C – NMR da amostra 11 obtido a 80°C , solvente= C_6D_6 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenedimina níquel (II) /TMA sem a presença de estireno).

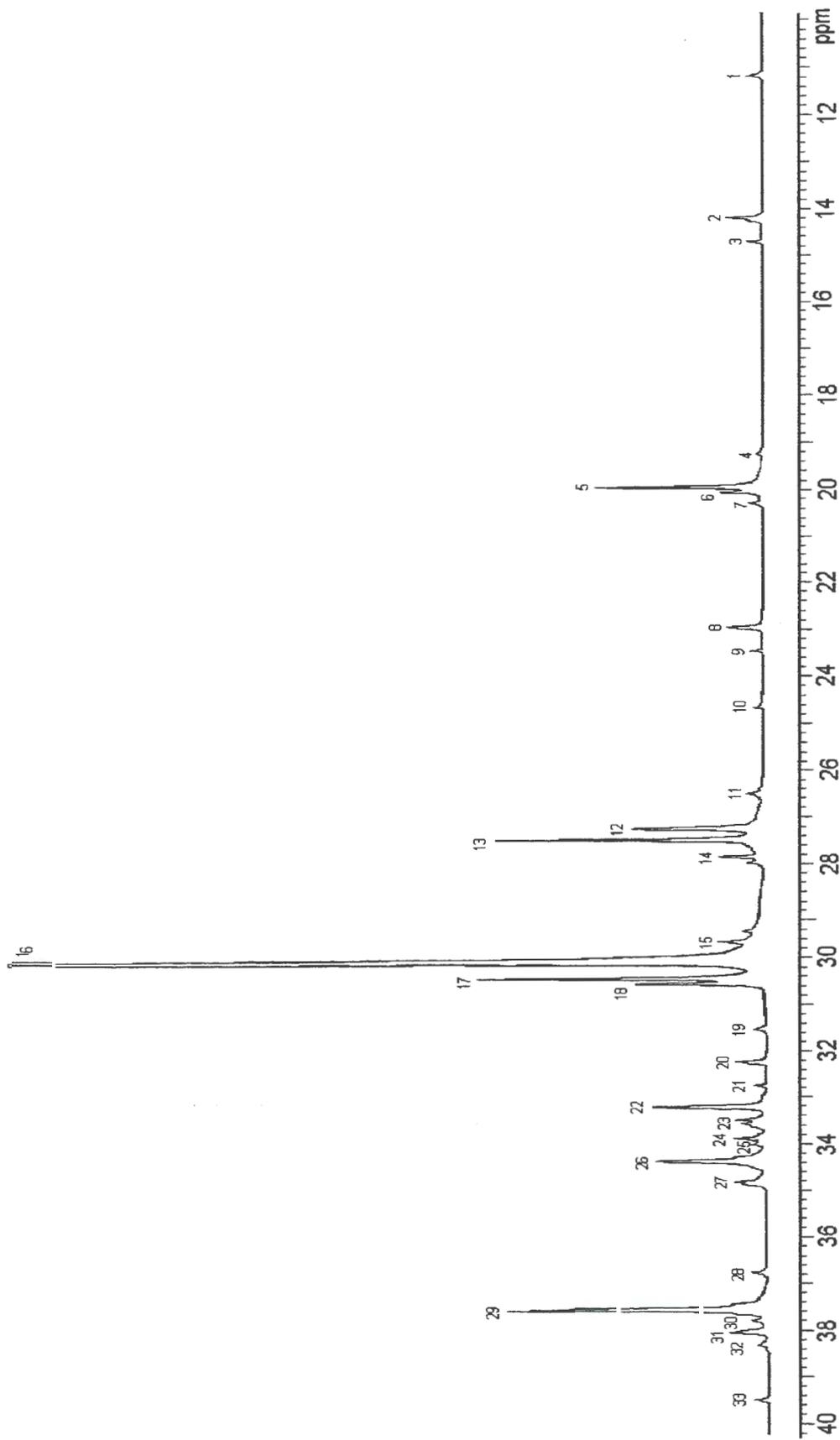


Figura 5.20: Espectro de ^{13}C – NMR da amostra 05 obtido a 80°C , solvente = C_6D_6 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftendiimina níquel (II) /TMA com a presença de estireno).

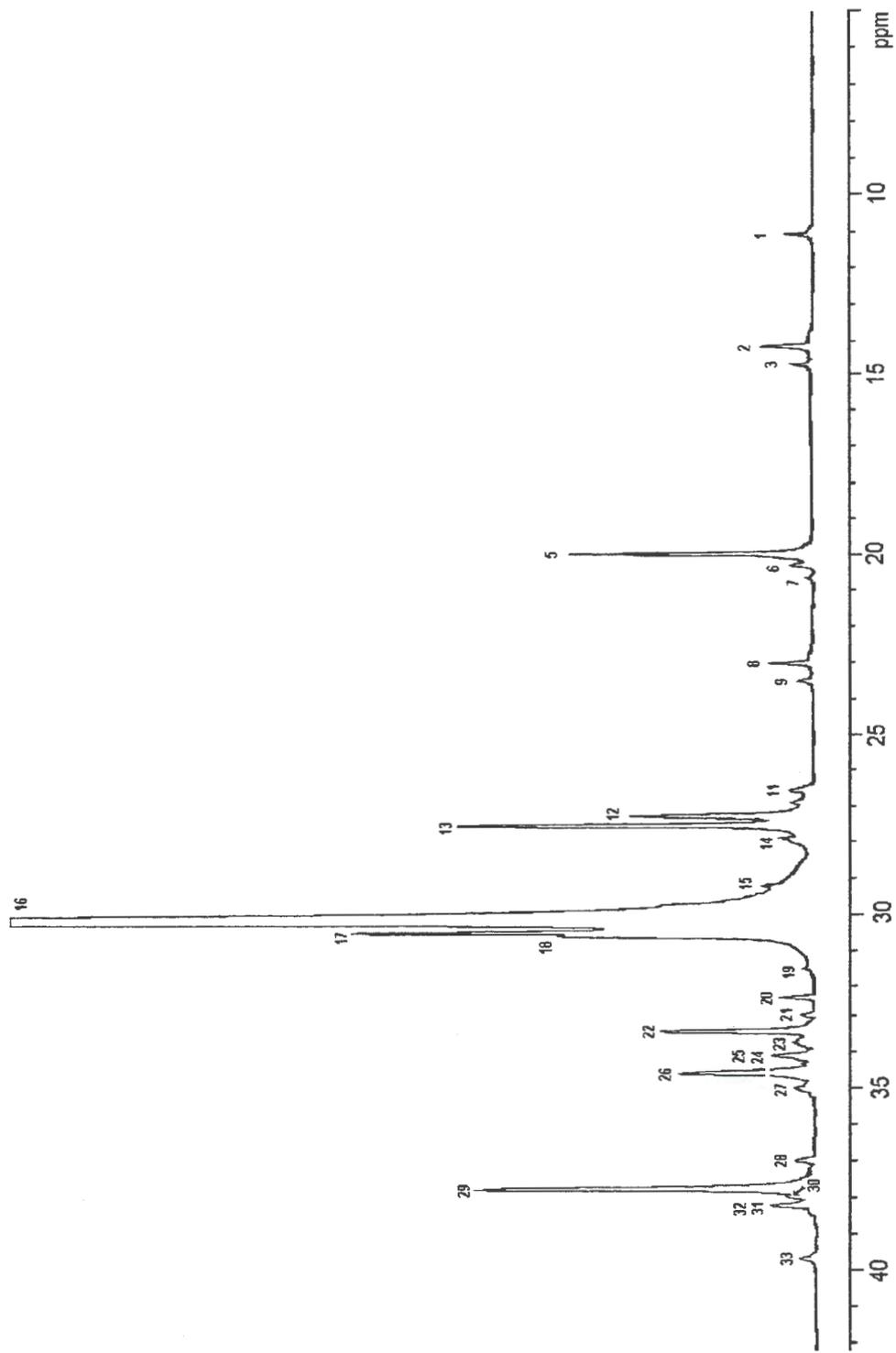


Figura 5.21: Espectro de ^{13}C – NMR da amostra 22 obtido a 80°C , solvente= C_6D_6 (sistema catalítico $[(\eta^3 - \text{metalil} - \text{niquel} - \text{dad}) \text{PF}_6] / \text{MAO}$ com a presença de estireno).

De acordo com os espectros de ^{13}C -NMR mostrados anteriormente, podemos identificar a ocorrência de ramificações metilas. As ramificações metilas poderão estar distribuídas na cadeia do polímero de acordo como apresentadas na Tabela 5.14. Os picos entre 19,40 e 20,0 ppm, picos 4,5 e 6 são características desses grupamentos. Observando as Figuras 5.20 e 5.21, notamos também a presença de ramificações com dois ou mais carbonos, as possíveis estruturas também estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 5.14: Estruturas propostas para os polímeros sintetizados⁽²³⁾.

Ramificações Metilas

N_M isoladas	N_M 1,2
N_M 1,3	N_M 1,4
N_M 1,5	N_M 1,6
N_M 1,7	

Ramificações com mais de dois átomos de Carbono

N _E	N _P
N _B	N _A
N _L	N _{L,1,4}
<p style="text-align: right;">Para n > 5</p>	<p style="text-align: right;">Para n > 5</p>

O método utilizado para identificar as estruturas apresentadas na Tabela 5.14 foi o mesmo utilizado por Nunes⁽²³⁾. A Tabela 5.15 mostra a atribuição dos diferentes carbonos dessas estruturas.

Tabela 5.15: Assinalamento dos picos baseados nos deslocamentos químicos.

Pico N°	Desloc. Calc. (ppm)	Desloc. (77)	Quím. (79)	Trab. Anterior (80)	(ppm) (81, 82)	Desl. Exp. (ppm)	Assinalamentos
1	11,36	11,01	11,21			11,10	1B ₂
2	13,86	14,08 14,02	14,11 14,07	—		14,1 ; 14,2	1B ₄ 1B ₅ , 1B _n 1,4-1B _n
3	14,35	14,59		14,00		14,6 ; 14,8	1B ₃
4	19,63					19,4 ; 19,6	1,5-1B ₁
5	20,12	20,04	20,01			19,90	1B ₁ , 1,6-1B ₁
6	20,20					19,9 ; 20,0	1,4-1B ₁
7	20,21	20,15				20,4 ; 21,1	2B ₃
8	22,63	22,88 22,84	22,80	22,80		22,90	2B ₅ 2B _n 1,4-2B _n
9	22,90	23,36	23,38			23,40	2B ₄
10	24,58	24,85			24,65	24,60	1,5-β'B ₁
11	27,16		26,79			26,4 ; 26,5	2B ₂
12	27,56	27,33	27,35 27,33	27,30		27,1 ; 27,2	βB ₂ βB ₃ , βB ₄ , βB ₅ , βB _n (n-1)B _n , 1,4-βB _n , 1,4-(n-1)B _n
13	27,27		27,45			27,40	βB ₁ 1,4-βB ₁ , 1,5-βB ₁ , 1,6-βB ₁
14	27,52			27,30		27,7 ; 27,8	4B ₅
15	29,71			27,85		29,6 ; 29,7	1,6-β'B ₁ 4B _n 1,4-4B _n
16	29,96	30,00	30,00			30,00	δ B _{1,n}
17	30,21		30,38			30,3 ; 30,4 ; 30,5	γB ₁ 1,4-γB ₁ , 1,5-γB ₁ , 1,6-γB ₁
18	30,21		30,50			30,50	γB ₂ , γB ₄ γB ₃ , γB ₅ , 1,4-γB _n , 1,4-(n-2)B _n γB _n (n-2)B _n
19	32,03				30,47	31,50	1,4-α'B _n
20	32,40	32,18	32,21			32,20	3B _n 1,4-3B _n
21	32,65	32,70		32,80		32,6 ; 32,7	3B ₅
22	32,52		33,26	33,10		33,1 ; 33,2	brB ₁ 1,5-brB ₁ , 1,6-brB ₁
23	32,52					32,5 ; 33,4 ; 33,5	1,4-brB ₁
24	34,22		34,13		34,12	33,80	αB ₃
25	34,22 34,47	34,22	34,20			34,0 ; 34,2	4B ₄
26			34,60			34,4 ; 34,5	αB ₃ αB ₄ 5B ₅
27	34,22	34,61		34,70 34,70		34,3 ; 34,8	αB ₅ , αB _n , nB _n 1,4-αB _n , 1,4-nB _n
28	37,16			r-35,7 m-34,9		37,40	1,4-α'B ₁
29	36,91		37,56	r-38,8 m-37,9		37,60	1,5-α'B ₁ αB ₁ 1,4-αB ₁ , 1,5-αB ₁ , 1,6-αB ₁
30	37,05					37,80	1,6-α'B ₁ , 3B ₃ brB ₃
31	37,05	38,23	38,19			37,90	brB ₄ brB ₅ brB _n
32	37,05	38,23	38,24			37,9 ; 38,2	1,4-brB _n
33	39,12	39,75	39,75			39,40	brB ₂

A análise do espectro da Figura 5.19 obtido com o sistema dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diáza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) /TMA sem a presença de estireno na reação (amostra 11), mostra essencialmente ramificações metila ao longo da cadeia polimérica. Estas ramificações são caracterizadas pelos picos a 19,9 e 20,0 ppm, picos 5 e 6 respectivamente. A ausência de picos em torno de 15 ppm indicam que não ocorreu a formação de estruturas com ramificações com dois ou mais carbonos.

Com relação as ramificações metilas, pode ser observado que tais ramificações são separadas umas das outras por pelo menos uma unidade etilênica (-CH₂-CH₂-) uma vez que foi constatado a ausência de picos a 16,64 ppm, referente ao carbono 1B₁ da estrutura do tipo N_{M1,2} e 43,86 ppm, referente ao carbono α'B₁ da estrutura do tipo N_{M1,3}. Também foi constatado a ausência de pico a 24,58 ppm, referente ao carbono β'B₁ da estrutura do tipo N_{M1,5}. A ausência de sinais que comprovam as estruturas N_{M1,2}, N_{M1,3} e N_{M1,5} mostram a inexistência de ramificações metilas sucessivas e ramificações metilas separadas por uma ou três unidades metilênicas (-CH₂-).

A estrutura N_{M1,4} é identificada pelo sinal do carbono 1,4-brB₁ que aparece em 32,2 ppm e o carbono 1,4-α'B₁ aparece em 34,3 ppm. A estrutura N_{M1,6} pode ser comprovada pelo sinal a 27,2 ppm, referente ao carbono 1,6-βB₁ e 1,6-β'B₁ que neste caso aparece deslocado. Esta variação no deslocamento químico também ocorreu nos demais carbonos dessa estrutura e pode ser devido a maneira como as metilas estão arranjadas espacialmente na cadeia.

A ausência de pico a 30,8 ppm referente ao carbono γ'B₁ da estrutura N_{M1,7}, mostra que esta estrutura não existe. Assim, estruturas com ramificações metilas com separação maiores que a da estrutura N_{M1,6} são admitidas como ramificações isoladas como da estrutura N_M.

Após a identificação de cada pico , foi realizada uma análise quantitativa destas estruturas conforme Nunes ⁽²³⁾ realizou em seus estudos de polimerização do etileno Para o cálculo , os carbonos de cada estrutura foram relacionados com as integrais de acordo com as equações abaixo..

$$I_5 = K (N_M + 2N_{M(1,6)})$$

$$I_6 = K 2N_{M(1,4)}$$

$$I_{13} = K 2(N_M + N_{M(1,4)})$$

$$I_{14} = K 4N_{M(1,6)}$$

$$I_{16} = \text{CADEIA PRINCIPAL}$$

$$I_{17} = K 2(N_M + 2N_{M(1,4)})$$

$$I_{17} = K 2N_{M(1,6)}$$

$$I_{22} = K 2N_{M(1,4)}$$

$$I_{23} = K N_M$$

$$I_{27} = K 2(N_{M(1,4)} + N_{M(1,6)})$$

$$I_{29} = K (2N_M + 2N_{M(1,4)} + 4N_{M(1,6)})$$

Com base nestas equações, as concentrações das diferentes estruturas podem ser obtidas diretamente a partir da intensidade determinada experimentalmente por ¹³ C-NMR. O termo K é definido como constante de normalização e admite-se ser igual a 1. Os cálculos obtidos a partir destas equações são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Cálculo da ramificação para a amostra 11 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) /TMA sem a presença de estireno).

Pico N ^o	Desloc. (ppm)	Integral Exp.	Integral Calc.	Estruturas		% sobre total ramif.	% de ramif.
5	19,9	0,87	0,83	N _{M(1,4)}		0,095	12,010
6	20,0	0,14	0,14	N _{M(1,6)}		0,136	17,198
13	27,4	1,07	1,31	N _M		0,560	70,800
14	27,2	0,41	0,41	δδ cadeia linear		13,320	
16	30,0	13,88	13,88	[E]		6,660	
17	30,4	0,96	1,31	[R]		0,791	
17	30,5	0,34	0,34	% R		10,620	
22	32,5	0,24	0,24				
23	33,1	0,56	0,56				
27	34,3	0,48	0,47				
29	37,5	1,08	1,85				

A Figura 5.20 mostra o espectro obtido com o sistema dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) /TMA porém com o estireno presente no meio reacional (reação 05). A análise deste espectro mostra também a formação de ramificações metilas separadas umas das outras por pelo menos uma unidade etilênica , indicando assim ausência das estruturas N_{M1,2} e N_{M1,3}.

O sinal de ressonância a 20,0 ppm do carbono 1,4-1B₁ ; a 33,4 ppm do carbono 1,4-brB₁ e e 27,7 ppm do carbono 1,6-β'B₁ comprovam a existência de ramificações metilas separadas por 2 e 4 unidades metilênicas, portanto confirmando a existência das estruturas N_{M1,4} e N_{M1,6}.

A estrutura N_{M1,5} que apresenta ramificações metilas separadas por 3 unidades metilênicas também é identificada neste espectro através dos carbonos 1,5-β'B₁ e 1,5-α'B₁ que apresentam deslocamentos químicos de 24,6 e 37,4 ppm respectivamente.

Além das estruturas N_M , N_{M1,4} , N_{M1,5} e N_{M1,6} . observamos a formação de estruturas com ramificações com mais de 2 átomos de carbono identificados pelos picos 1, 2 e 3.

A estrutura N_E , com ramificações etilas, pode ser comprovada pela existência da ressonância a 11,1 ; 26,5 ; 33,8 e 39,4 ppm referentes aos carbonos $1B_2$, $2B_2$, αB_2 e brB_2 respectivamente.

Nunes ⁽²³⁾ em seu trabalho comprovou que o deslocamento calculado em trabalhos anteriores ^(77,80) para o carbono β de cadeias com ramificações metilas está trocado em relação ao carbono β de cadeias com ramificações etilas e maiores (picos 12 e 13).

O carbono β de cadeias com ramificações metilas apresenta deslocamento calculado de 27,27 ppm enquanto o carbono β de cadeias com ramificações etilas e maiores o deslocamento calculado é de 27,52 ppm. De acordo com os espectros obtidos neste trabalho (Figuras 5.20 e 5.21) observa-se picos a 27,2 e 27,4 ppm. Se levássemos em conta somente o deslocamento experimental, estes picos seriam atribuídos aos carbonos βB_1 e $\beta B_{(2 a n)}$, respectivamente. Porém, é necessário verificar a intensidade desses picos para determinar se tal atribuição é correta. Observa-se que a intensidade do pico a 27,2 ppm é menor do que o pico a 27,4 ppm. Como os carbonos β da cadeia com ramificações metilas estão em maior número, o pico referente a estes carbonos deve ser o de maior intensidade. Desta forma, os picos a 27,2 e 27,4 ppm foram atribuídos aos carbonos $\beta B_{(2 a n)}$ e βB_1 conforme proposto por Nunes ⁽²³⁾.

As estruturas N_P , com ramificações propilas; N_B , com ramificações butilas e N_A , com ramificações amilas também podem ser comprovadas.

A estrutura N_P é caracterizada pela presença de picos a 14,8 ; 20,4 e 37,8 ppm referentes aos carbonos $1B_3$, $2B_3$ e brB_3 respectivamente. Os picos que comprovam a presença de estruturas com ramificações com 4 carbonos (N_P) apresentam deslocamento a 23,4 ppm ($2B_4$) e a 34,0 ppm ($4B_4$). Já a estrutura com 5 carbonos (N_A) pode ser comprovada pelo carbono $3B_5$ em 32,7 ppm.

A presença de ramificações longas podem ser identificadas pelos carbonos $3B_n$ e $4B_n$ que apresentam deslocamentos experimental a 32,2 e 29,6 ppm respectivamente. Estas ramificações também apareceram aos pares separadas por

uma unidade etilênica Os picos que comprovam esta estrutura apresentam deslocamento a 31,5 ppm referente ao 1,4- α' B_n e a 38,2 ppm referente ao 1,4-brB_n.

As equações que foram utilizadas no cálculo das ramificações para a amostra 05 são mostradas abaixo e os resultados são apresentados na Tabela 5.17.

$$I_1 = K N_E$$

$$I_2 = K (N_L + N_B + N_A + 2N_{L(1,4)})$$

$$I_3 = K N_P$$

$$I_4 = K 2N_{M(1,5)}$$

$$I_5 = K (N_M + 2N_{M(1,6)})$$

$$I_6 = K (2N_{M(1,4)})$$

$$I_7 = K N_P$$

$$I_8 = K (N_L + N_A + 2N_{L(1,4)})$$

$$I_9 = K N_B$$

$$I_{10} = K N_{M(1,5)}$$

$$I_{11} = K N_E$$

$$I_{12} = K (2N_E + 2N_P + 2N_B + 2N_A + 3N_L + 4N_{L(1,4)})$$

$$I_{13} = K (2N_M + 2N_{M(1,4)} + 2N_{M(1,5)} + 2N_{M(1,6)} + N_A)$$

$$I_{14} = K 2N_{M(1,6)}$$

$$I_{15} = K (N_L + 2N_{L(1,4)})$$

$$I_{16} = \text{CADEIA PRINCIPAL}$$

$$I_{17} = K 2(N_M + 2N_{M(1,4)} + N_{M(1,6)})$$

$$I_{18} = K (2N_{M(1,5)} + 2N_E + 2N_P + 2N_B + 2N_A + 3N_L + 4N_{L(1,4)})$$

$$I_{19} = K 2N_{L(1,4)}$$

$$I_{20} = K (N_L + 2N_{L(1,4)})$$

$$I_{21} = K N_A$$

$$I_{22} = K (N_M + 2N_{M(1,5)} + N_{M(1,6)})$$

$$I_{23} = K 2N_{M(1,4)}$$

$$I_{24} = K 2N_E$$

$$I_{25} = K N_B$$

$$I_{26} = K (2N_P + 2N_B + 3N_A + 3N_L + 4N_{L(1,4)})$$

$$I_{27} = K 2N_{M(1,4)}$$

$$I_{28} = K 2N_{M(1,5)}$$

$$I_{29} = K (2N_M + 2N_{M(1,4)} + 2N_{M(1,5)} + 4N_{M(1,6)} + N_P)$$

$$I_{30} = K N_P$$

$$I_{31} = K (N_B + N_A + N_L)$$

$$I_{32} = K 2N_{L(1,4)}$$

$$I_{33} = K N_E$$

$$N_E = (I_1 + I_{11} + (I_{24}/2) + I_{33})/4$$

$$N_P = I_7$$

$$N_B = (I_9 + I_{25})/2$$

$$N_A = I_{21}$$

$$N_{M(1,5)} = (I_{10} + (I_{28}/2))/2$$

$$N_{M(1,4)} = (I_{23}/2 + I_{27}/2)/2$$

$$N_{M(1,6)} = I_{14}/2$$

$$N_{L(1,4)} = (I_{19}/2 + I_{32}/2)/2$$

$$N_L = (I_{15} - 2N_{L(1,4)}) = (I_{20} - 2N_{L(1,4)})$$

$$\begin{aligned} N_M &= (I_{22} - (2N_{M(1,6)} + 2N_{M(1,5)})) = (I_{29} - (2N_{M(1,4)} + 4N_{M(1,6)} + N_P + 2N_{M(1,5)}))/2 \\ &= (I_{13} - (2N_{M(1,4)} + 2N_{M(1,6)} + N_A + 2N_{M(1,5)}))/2 \end{aligned}$$

Tabela 5.17: Cálculo da ramificação para a amostra 05 (sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) /TMA com a presença de estireno).

Pico N°	Desloc. (ppm)	Integral Exp.	Integral Calc.	Estruturas	% sobre total ramif.	% de ramif.
1	11,1	7,10	7,25	N _E	7,25	8,40
2	14,2	17,95	21,32	N _{M(1,4)}	15,67	18,18
3	14,8	4,59	4,59	N _{M(1,6)}	17,86	20,72
4	19,4	0,00	15,67	N _P	4,59	5,32
5	19,9	64,07	55,54	N _B	2,74	3,18
6	20,0	31,34	31,34	N _A	5,85	6,79
7	20,4	4,59	4,59	N _{M(1,5)}	4,38	5,08
8	22,9	16,37	18,58	N _{L(1,4)}	4,63	5,37
9	23,4	2,74	2,74	N _L	3,47	4,03
10	24,6	4,39	4,38	N _M	19,82	22,99
11	26,5	7,80	7,25	δδ cadeia linear	740,58	
12	27,2	80,62	69,79	[E]	370,29	
13	27,4	129,25	101,49	[R]	86,26	
14	27,8	35,71	35,72	% R	18,89	
15	29,6	12,73	12,73			
16	30,0	760,07	760,07			
17	30,4	213,68	115,46			
18	30,5	80,62	69,79			
19	31,5	9,25	9,26			
20	32,2	12,73	12,73			
21	32,7	5,85	5,85			
22	33,2	54,70	64,30			
23	33,5	31,34	31,34			
24	33,8	14,03	14,50			
25	34,0	2,74	2,74			
26	34,4	94,61	61,14			
27	34,8	31,34	31,34			
28	37,4	8,72	8,76			
29	37,5	167,02	120,05			
30	37,8	4,59	4,59			
31	37,9	8,70	12,06			
32	38,2	9,25	9,26			
33	39,4	7,10	7,25			

	% de ramificação
Metilas	12,63
Etilas	1,58
Propilas	1,00
Butilas	0,60
Amilas	1,28
Longas	1,77

O copolímero etileno-estireno obtido com o sistema catalítico [(η³ – metalil – níquel – dad) PF₆]/ MAO também foi analisado por ¹³ C-NMR (Figura 5.21) para identificação das possíveis ramificações existentes.

O espectro da Figura 5.21 assim como os espectros das Figuras 5.19 e 5.20 apresenta ramificações metilas separadas por pelo menos uma unidade etilênica.

A presença de ramificações metilas é identificada pelos picos dos carbonos $1,5 - 1B_1$ (19,63 ppm); $1B_1$ e $1,6 - 1B_1$ (20,12 ppm) e $1,4 - 1B_1$ (20,20 ppm). Neste espectro aparece o sinal a 19,9 ppm que pode ser atribuído aos carbonos $1B_1$ e $1,6 - 1B_1$ e não aparece o sinal referente ao carbono $1,4 - 1B_1$. Levando em consideração a intensidade do pico a 19,9 ppm ($1B_1$; $1,6 - 1B_1$) atribui-se que o carbono $1,4 - 1B_1$ também tem deslocamento químico igual a 19,9 ppm, uma vez que a diferença entre os deslocamentos calculados para os picos referentes aos carbonos $1B_1$; $1,6 - 1B_1$ e $1,4 - 1B_1$ não apresentam diferença tão significativa (0,5 ppm).

O sinal de ressonância a 33,4 ppm e 34,5 ppm dos carbonos $1,4 - \beta B_1$ e $1,4 - \alpha' B_1$; a 27,7 ppm do carbono $1,6 - \beta' B_1$ e a 24,6 e 37,4 ppm dos carbonos $1,5 - \beta' B_1$ e $1,5 - \alpha' B_1$ comprovam a existência de ramificações metilas separadas por 2 ($N_{M(1,4)}$), 3 ($N_{M(1,5)}$) e 4 ($N_{M(1,6)}$) unidades metilênicas.

Podemos observar a presença dos picos 1,2 e 3 que indicam a formação de estruturas com ramificações com mais de 2 átomos de carbono. A estrutura N_E é caracterizado pela presença dos carbonos $1B_2$ (11,1 ppm) e βB_2 (39,4 ppm) enquanto a estrutura N_P é comprovada pelos carbonos $1B_3$ (14,6 ppm) e βB_3 (37,6 ppm).

A cadeia com ramificações com 4 carbonos (N_B) também foi caracterizado através do deslocamento experimental a 22,9 ppm ($2B_4$) não apresentando diferença do deslocamento calculado. Neste caso ao contrário do espectro obtido na Figura 5.20 o carbono $4B_4$ apresenta deslocamento igual ao carbono αB_2 como esperado, uma vez que ambos apresentam deslocamento calculado de 34,22 ppm.

Estrutura do tipo N_A (5 carbonos) é comprovada pelo carbono $3B_5$ em 32,6 ppm e estruturas com ramificações longas ($n > 5$) são identificadas pelos carbonos $3B_n$ (32,2 ppm) e $4B_n$ (29,7 ppm), não apresentando diferenças significativas dos deslocamentos calculados teoricamente. O carbono $1,4 - \alpha' B_n$ que apresenta deslocamento de 31,5 ppm indica que essas ramificações aparecem aos pares, separadas por uma unidade etilênica.

Para o cálculo das ramificações da amostra 22 foram utilizadas as mesma equações da amostra 05, porém as integrais 5, 24 e 31 apresentam as contribuições

dos dois carbonos $N_{M(1,4)}$, de um carbono N_B e de dois carbonos $N_{L(1,4)}$ respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 5.18.

Tabela 5.18: Cálculo da ramificação para a amostra 22 (sistema catalítico [$(\eta^3 - \text{metalil} - \text{níquel} - \text{dad}) \text{PF}_6$]/ MAO com a presença de estireno).

Pico N°	Desloc. (ppm)	Integral Exp.	Integral Calc.	Estruturas	% sobre total ramif.	% de ramif.
1	11,1	0,26	0,33	N_E	0,33	7,95
2	14,1	0,79	0,87	$N_{M(1,4)}$	0,20	4,82
3	14,6	0,22	0,23	$N_{M(1,6)}$	0,36	8,68
4	19,7	0,00	0,08	N_P	0,23	5,54
5 + 6	19,9	3,40	3,40	N_B	0,03	0,72
7	21,1	0,23	0,23	N_A	0,06	1,45
8	22,9	0,84	0,84	$N_{M(1,5)}$	0,04	0,96
9	23,4	0,03	0,03	$N_{L(1,4)}$	0,16	3,86
10	24,6	0,00	0,04	N_L	0,46	11,09
11	26,4	0,41	0,33	N_M	2,28	54,95
12	27,1	3,87	3,32	$\delta\delta$ cadeia linear	120,62	
13	27,4	6,43	5,82	[E]	60,31	
14	27,7	0,71	0,71	[R]	4,15	
15	29,7	2,06	0,78	% R	6,44	
16	30,0	122,90	122,90			
17	30,3	7,63	6,80			
18	30,5	3,04	3,40			
19	31,5	0,31	0,31			
20	32,2	0,37	0,78			
21	32,6	0,06	0,06			
22	33,1	2,81	3,08			
23	33,4	0,46	0,40			
24+25	33,8	0,87	0,69			
26	34,2	3,21	2,72			
27	34,5	0,32	0,40			
28	36,7	0,15	0,08			
29	37,4	6,63	6,71			
30	37,6	0,50	0,23			
31+32	37,9	0,72	0,87			
33	39,4	0,33	0,33			

	% de ramificação
Metilas	4,47
Etilas	0,51
Propilas	0,36
Butilas	0,05
Amilas	0,09
Longas	0,96

6 Discussão

Os testes catalíticos de polimerização de etileno e estireno realizados na presença de diferentes complexos níquel-diazadieno mostram que a reação é dependente da natureza do complexo de níquel, do co-catalisador utilizado e das condições reacionais escolhidas.

O conjunto de reações observados é relativamente complexo, sendo conveniente sua análise por tipo de catalisador empregado. A Figura 6.1 mostra o comportamento dos sistemas obtidos a partir do complexo (1), associado a MAO ou TMA.

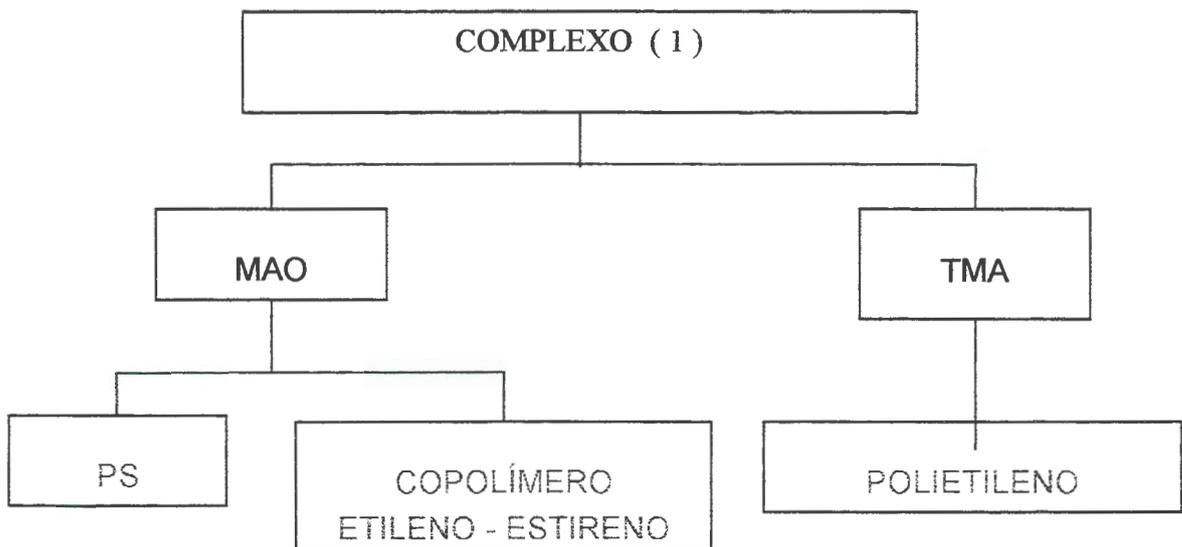


Figura 6.1: Comportamento do complexo catalítico (1) frente a diferentes co-catalisadores.

Observa-se que o par (1)/MAO conduz à formação de copolímeros etileno-estireno (assim como a poliestireno) enquanto o par (1)/TMA conduz apenas à formação de polietileno.

Com o complexo (3) associado a MAO ou DEAC, ocorre a formação de copolímero etileno-estireno (e poliestireno), como mostra a Figura 6.2.

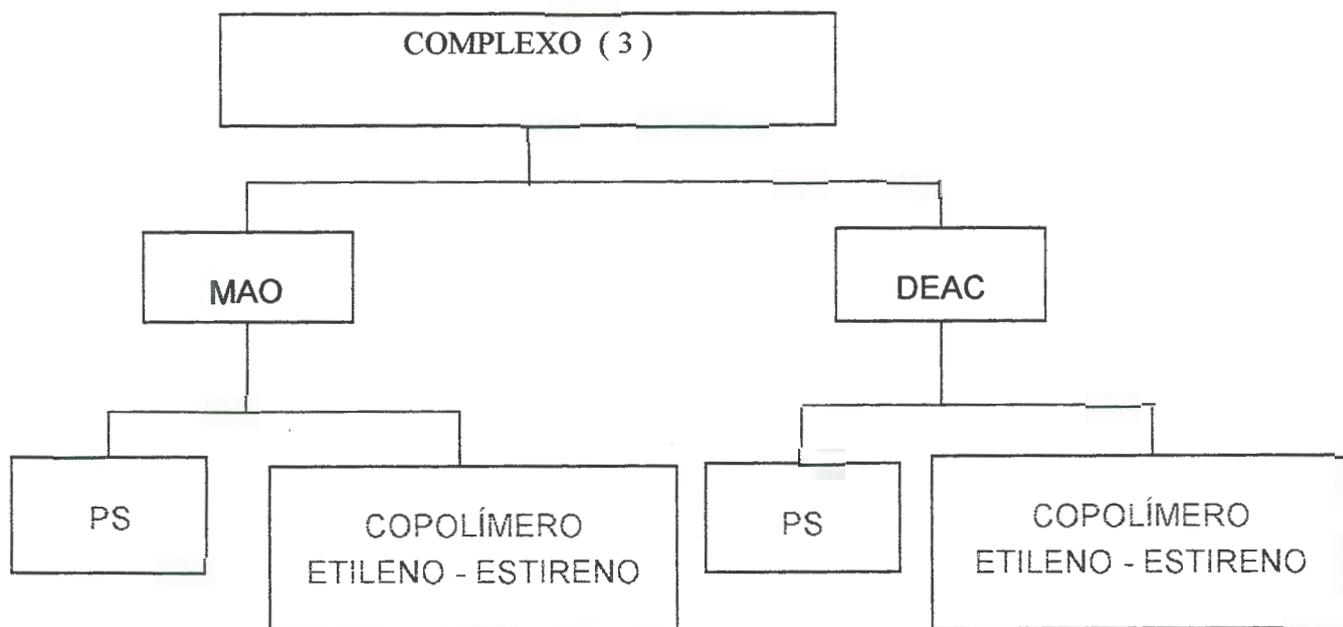


Figura 6.2: Comportamento do complexo catalítico (3) frente a diferentes co-catalisadores.

Uma análise detalhada dos comportamentos apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2 deve ser precedida pelo estudo do efeito dos diferentes parâmetros reacionais sobre a polimerização, como veremos a seguir.

6.1 Efeito do volume e seqüência de adição do estireno sobre o sistema catalítico.

A seqüência de adição dos substratos , ou seja, o tempo de pré-contato entre o complexo de níquel com etileno ou com estireno, bem como o volume de estireno utilizado são de fundamental importância nas reações de homopolimerização e copolimerização descritas neste trabalho.

6.1.1. Sistema catalítico (1)/MAO.

Simon ⁽²⁸⁾ realizou estudos utilizando o sistema catalítico (1)/MAO e constatou que este sistema é altamente ativo na homopolimerização do etileno, apresentando atividade catalítica da ordem de 253 kg/mol.h .

No presente estudo testou-se o efeito da adição do estireno sobre o sistema catalítico (1)/MAO após um pré-contato de 5 minutos com o etileno . Pode-se observar que a presença do estireno exerce forte influência sobre o sistema, conforme Figura 6.3.

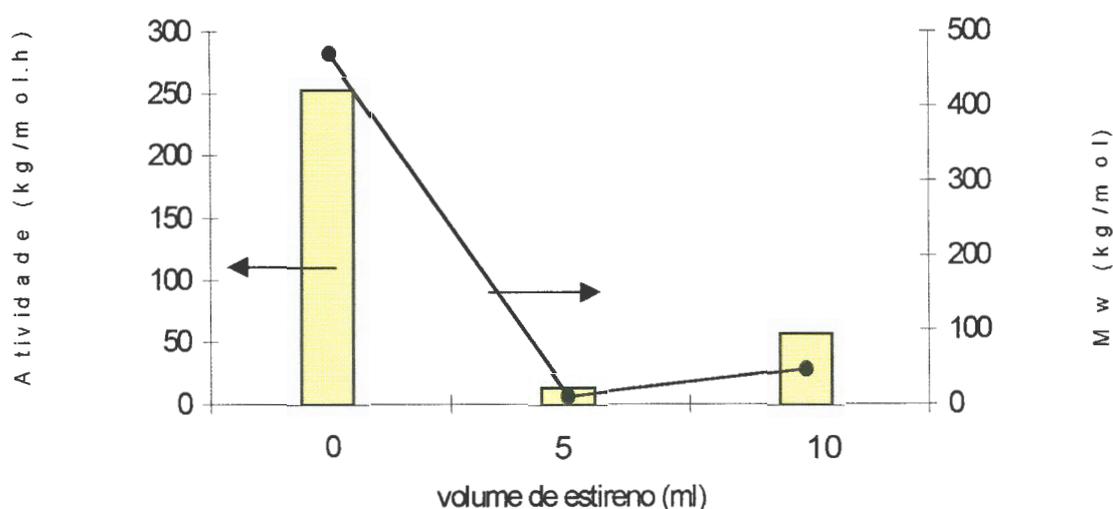


Figura 6.3: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e peso molecular dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / MAO.

Podemos observar que o aumento de 5 para 10 ml provoca um aumento na atividade catalítica bem como no peso molecular dos polímeros obtidos. O aumento da atividade catalítica e do peso molecular pode ser explicado pelo fato de existir uma maior concentração de estireno disponível para a reação. Nestas condições obtêm-se uma mistura de 85% de copolímero etileno-estireno e 15% de poliestireno.

A presença do estireno no sistema reacional reduz a atividade catalítica. Este fato sugere a formação de diferentes espécies ativas no sistema, responsáveis pela formação do copolímero etileno-estireno e seus respectivos homopolímeros. Acredita-se que espécies ativas responsáveis pela homopolimerização do etileno

estejam presentes em maior número, e a presença de estireno no meio reacional pode inibir a ativação dessas espécies, impedindo a formação do polietileno.

No caso do complexo (1) associado ao MAO e o estireno presente desde o início da reação, existe uma quantidade mínima de estireno para tornar o sistema ativo. Resultados mostram que baixas quantidades de estireno (1 e 2 ml, razão estireno/níquel de 900 e 1800 respectivamente) não são suficientes para ativar o sistema catalítico, ao passo que o aumento desta quantidade (5 e 10 ml, razão estireno/níquel de 4500 e 9000 respectivamente) possibilita a ativação do mesmo, porém a atividade catalítica do sistema é baixa, da ordem de 14.4 kg/mol.h. Neste caso o único produto obtido é o poliestireno. Provavelmente a presença do estireno no início da reação esteja inibindo o sítio catalítico, ao passo que o pré-contato com o etileno favoreceria a ativação do mesmo.

6.1.2. Sistema catalítico (1)/TMA.

No caso do sistema (1)/TMA a incorporação do estireno no polímero não depende da seqüência de adição do estireno na reação.

Neste caso a presença do estireno no início da reação não permite a ativação do sistema, fato que pode ser atribuído à desativação da espécie cataliticamente ativa (ou bloqueio de sua formação) pela presença do estireno. Se o estireno for adicionado após o tempo de pré-contato de 5 minutos com o etileno, o sistema é ativo (atividade=20,6 kg/mol.h), porém tem-se apenas a formação de um homopolímero de etileno com baixo peso molecular ($M_w=13200$ g/mol). Provavelmente a adição do estireno inibe a continuidade da reação com o etileno. Aumentando o tempo de reação com o etileno para 30 minutos e só então adicionando o estireno, tem-se a formação de polietileno com maior peso molecular ($M_w=70100$ g/mol) e um aumento significativo na atividade catalítica do sistema (atividade=43,2 kg/mol.h), o que já era esperado uma vez que etileno teve um maior tempo de pré-contato, consequentemente um maior tempo para reagir sozinho.

A Figura 6.4 mostra a influência da adição do estireno sobre o sistema catalítico (1)/TMA após um pré-contato de 5 minutos com o etileno.

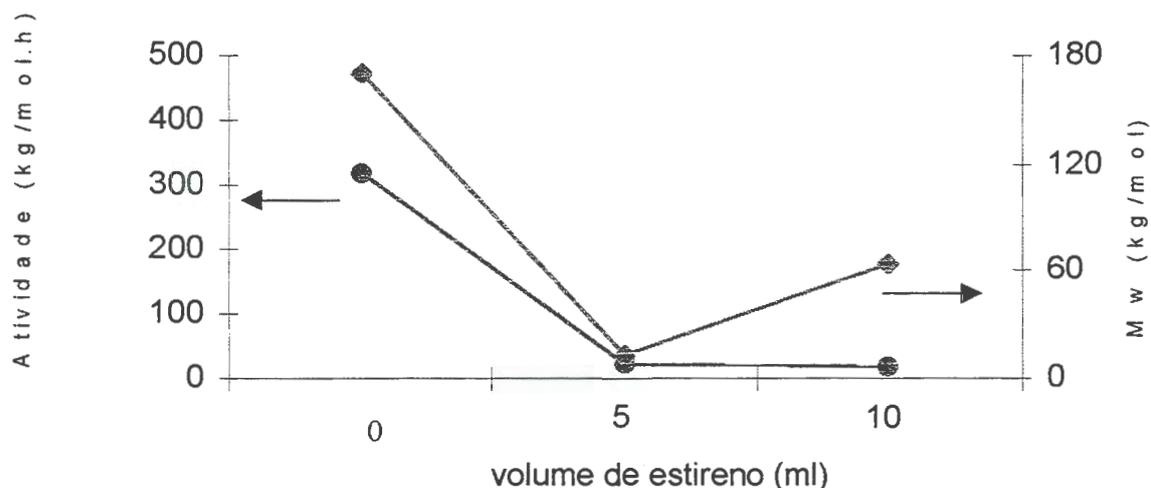


Figura 6.4 Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e peso molecular dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / TMA.

Conforme observamos na figura acima o sistema que não emprega estireno apresenta alta atividade e produz polímeros com elevado peso molecular. Estes valores podem ser reduzidos drasticamente quando o estireno é adicionado ao sistema após um pré-contato de 5 minutos com o etileno. De acordo com o que foi dito anteriormente, o estireno inibe a reação com o etileno, provavelmente impedindo que a reação continue. Resultados mostram que polietilenos obtidos na presença de estireno após um pré-contato de 30 minutos com o etileno também apresentam atividade catalítica e peso molecular inferiores aos polietilenos obtidos sem a presença de estireno.

Os dados obtidos a partir da análise de ¹³C-NMR comprovam que a presença de estireno na reação modifica a microestrutura dos polímeros obtidos. O polímero obtido sem a presença de estireno no meio reacional, apresenta essencialmente ramificações metilas separadas por 2 ou 4 unidades metilênicas, além de ramificações metilas isoladas. Este polímero apresenta uma taxa de ramificação de 10,6%. O polímero obtido sob as mesmas condições reacionais, porém na presença de estireno apresenta taxa de ramificação de 18,9%, caracterizada por ramificações metilas isoladas, ramificações metilas separadas por 2, 3 ou 4 unidades metilênicas, além de ramificações com mais de dois átomos de carbono, tais como etilas, propilas, butilas, amilas e longas (com mais de 5 átomos de carbonos).

Este fato mostra que a presença de estireno no sistema (1)/TMA apesar de não levar à incorporação do estireno provoca um aumento significativo na taxa de ramificação dos polímeros. Com base nestes dados, podemos concluir que a presença de estireno no sistema modifica o sítio catalítico da reação, levando a produção de polímeros mais ramificados.

6.1.3. Sistema catalítico (3)/DEAC e (3)/MAO.

A seqüência de adição do estireno mostrou-se fator determinante para obtenção do copolímero tanto nos sistemas (3)/DEAC e (3)/MAO . Os resultados mostram que o copolímero etileno-estireno só é obtido se o complexo de níquel, o etileno e o co-catalisador (DEAC ou MAO) interagirem por 5 minutos e somente após este tempo de pré-contato o estireno for adicionado. Estes sistemas não produzem apenas copolímero, mas uma quantidade de poliestireno que varia entre 1 e 69% dependendo do tipo de co-catalisador utilizado, conforme veremos no item 6.3. Este fato sugere que os sistemas devem ter a participação de dois tipos de espécies ativas no mecanismo de reação, um deve ser responsável pela formação do copolímero etileno-estireno e o outro pela formação do poliestireno.

Os sistemas onde o estireno é adicionado antes do etileno na reação, ocorre apenas a formação de poliestireno. Assim como no sistema (1)/MAO a atividade catalítica neste caso é inferior ao sistema em que existe o pré-contato. Provavelmente o estireno também esteja inibindo o sítio catalítico da reação como no sistema (1)/MAO.

Os resultados apresentados mostram que o tempo de pré-contato aliado a um aumento na quantidade de estireno de 5 para 10 ml provocam um aumento na atividade catalítica de 31,1 para 83,3 kg/mol.h , no Mw de 66800 para 84400 g/mol e na porcentagem de estireno incorporado dos polímeros sintetizados de 0,4 para 2,7% em massa. Provavelmente isto ocorre devido a maior concentração de estireno disponível no meio reacional.

Neste caso assim como no sistema (1)/MAO a presença do estireno no sistema reduz a atividade catalítica e o peso molecular dos polímeros conforme a Figura 6.5

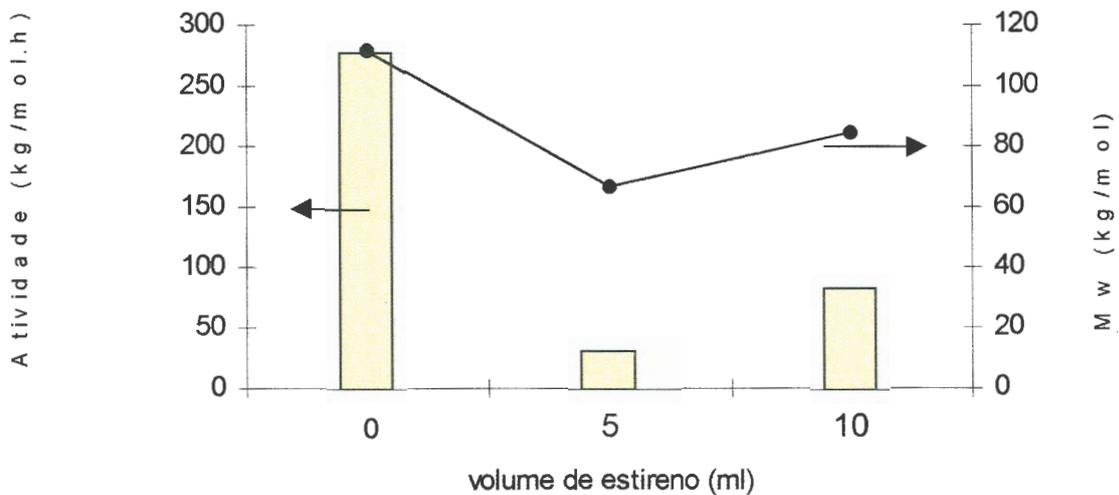


Figura 6.5: Efeito da variação do volume de estireno sobre a atividade catalítica e peso molecular dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(3) / DEAC.

É provável que no sistema (3)/DEAC também estejam presentes mais de uma espécie ativa e as espécies responsáveis pela formação do polietileno estejam inibidas pela presença do estireno.

6.2 Efeito da Temperatura de reação sobre o sistema catalítico.

Os resultados mostram que o aumento da temperatura da reação de homopolimerização do etileno-estireno, proporciona o aumento da atividade do sistema catalítico (1)/MAO até 10 °C, conforme a Figura 6.6.

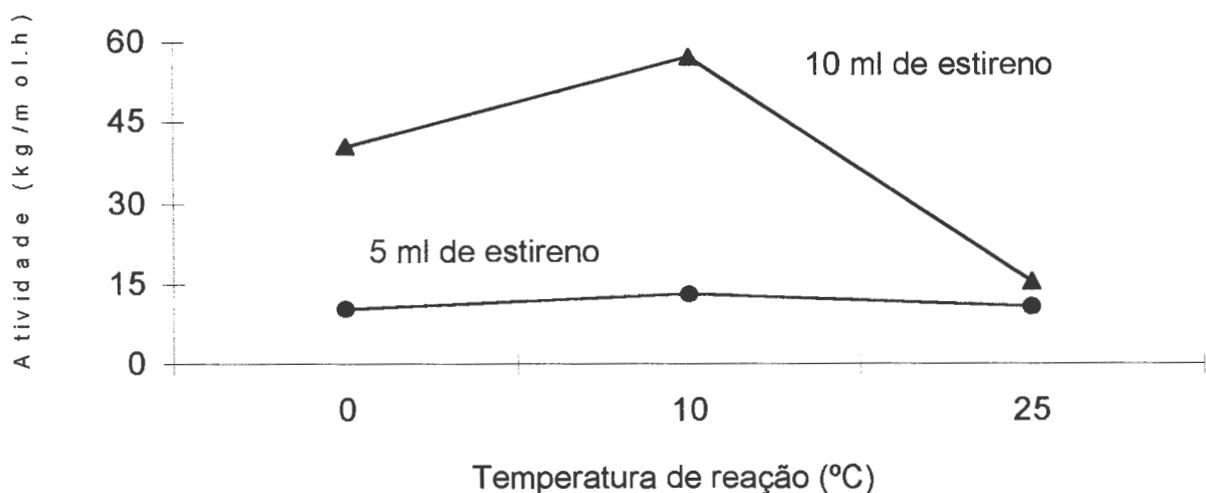


Figura 6.6: Efeito da variação da temperatura sobre a atividade catalítica dos polímeros obtidos com o sistema catalítico(1) / MAO.

A atividade máxima atingida pelo sistema é na temperatura de 10 °C. O aumento da temperatura para 25 °C provoca uma queda da atividade do sistema. Este comportamento é o mesmo observado no caso da polimerização do etileno descrito por Nunes⁽²³⁾. É provável que a mesma explicação seja válida no caso da copolimerização: desativação da espécie cataliticamente ativa em temperaturas mais altas.

A mudança da temperatura de reação de 0 para 10 °C, não ocasiona uma mudança significativa no peso molecular dos polímeros obtidos, ao passo que o aumento da temperatura para 25 °C, ocasiona uma queda significativa no peso molecular.

A atividade do sistema catalítico complexo (1)/TMA não é afetada significativamente pelo aumento da temperatura de reação.

Com base nesses dados podemos observar que existe diferentes associações entre o catalisador e o tipo de co-catalisador utilizado (MAO ou TMA), uma associação que é influenciada pela temperatura (complexo (1)/MAO) e outra que não é influenciada (complexo (1)/TMA).

6.3 Efeito do tipo de co-catalisador e do solvente sobre o sistema catalítico.

6.3.1. Sistema catalítico (1)/MAO e (1)/TMA.

De acordo com os resultados apresentados no capítulo 5, o tipo de co-catalisador é fator determinante na incorporação do estireno no polímero obtido com o complexo catalítico (1).

A reação de polimerização deste complexo juntamente com o MAO, permite a formação do copolímero etileno-estireno acompanhado de uma fração de poliestireno em torno de 15%. A incorporação de estireno no material polimérico é de no máximo 4,4% em massa. Este mesmo complexo na presença de TMA permite apenas a formação de polietileno. Esta diferença no comportamento do complexo frente a diferentes co-catalisadores, sugere a formação de diferentes espécies ativas no meio reacional. Provavelmente o complexo de níquel forma

diferentes pares iônicos com o tipo de composto alquilalumínio utilizado (MAO ou TMA) levando a formação de diferentes materiais poliméricos.

6.3.2. Sistema catalítico (3)/DEAC e (3)/MAO.

O complexo (3) permite a formação do copolímero etileno-estireno tanto na presença do DEAC como na presença do MAO. Em ambos os casos junto com o copolímero é formado uma porcentagem de poliestireno que varia de acordo com o co-catalisador utilizado. A utilização do MAO permite a formação de no máximo 4% de poliestireno na mistura, ao passo que a utilização do DEAC essa porcentagem sobe para 69% , apresentando atividade catalítico superior ao sistema (3)/MAO, fato que sugere uma diferente interação entre o complexo de níquel e o composto alquilalumínio utilizado, levando a atuação de diferentes espécies ativas no sistema catalítico. Pode-se então concluir que a associação entre o complexo de níquel e o MAO produz preferencialmente o copolímero etileno-estireno.

O complexo (3) associado ao MAO foi testado com dois solventes, o clorobenzeno e o tolueno. Com relação a atividade, os dois sistemas não apresentaram diferenças, porém o sistema (3)/MAO juntamente com o clorobenzeno apresenta maior incorporação do estireno, chegando a 4,8%. Este fato sugere que espécies ativas responsáveis pela inserção do estireno no copolímero estão presentes em maior número.

6.4 Mecanismo de homo e copolimerização do etileno estireno utilizando os complexos catalíticos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza- 1,3 - acenaftenodiimina níquel (II) e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II)}$.

Conforme os resultados apresentados neste trabalho, o complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza- 1,3 - acenaftenodiimina níquel (II) (1) associado a diferentes co-catalisadores utilizado em diferentes seqüências de adição dos monômeros leva a formação de diferentes produtos, conforme esquema mostrado na Figura 6.7. Este esquema é o mesmo proposto na Figura 6.1, porém de forma mais detalhada, incluindo seqüência de adição dos monômeros e a porcentagem dos produtos formados.

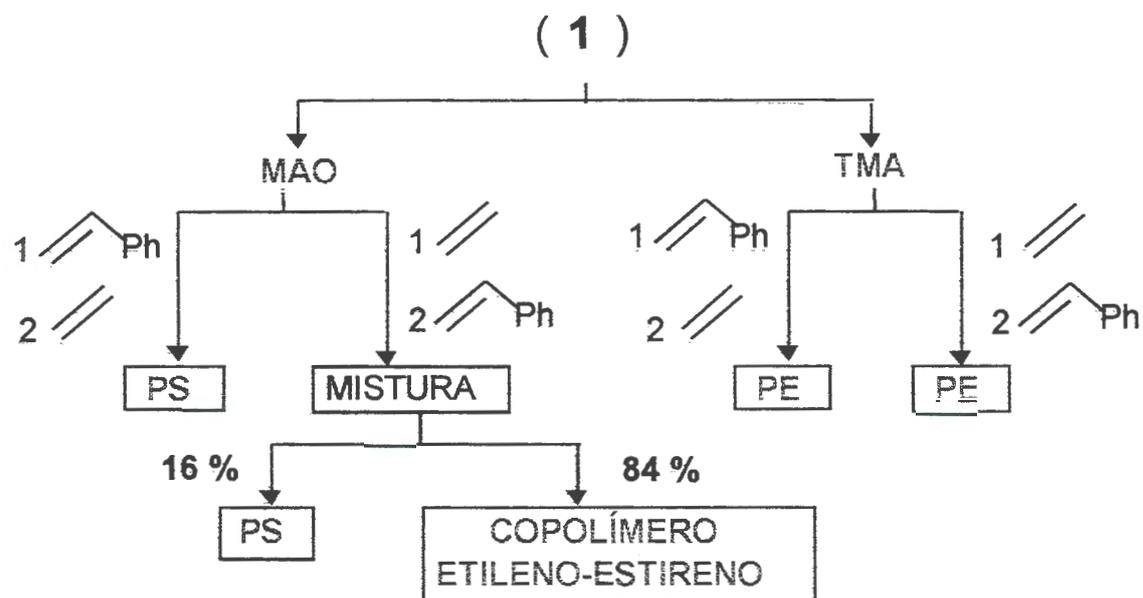


Figura 6.7: Produtos obtidos com o dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenediimina níquel (II) (1).

O mesmo comportamento pode ser observado para o complexo hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]-1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienediimina níquel (II) (3)$ conforme Figura 6.8. Esta figura é um detalhamento da Figura 6.2.

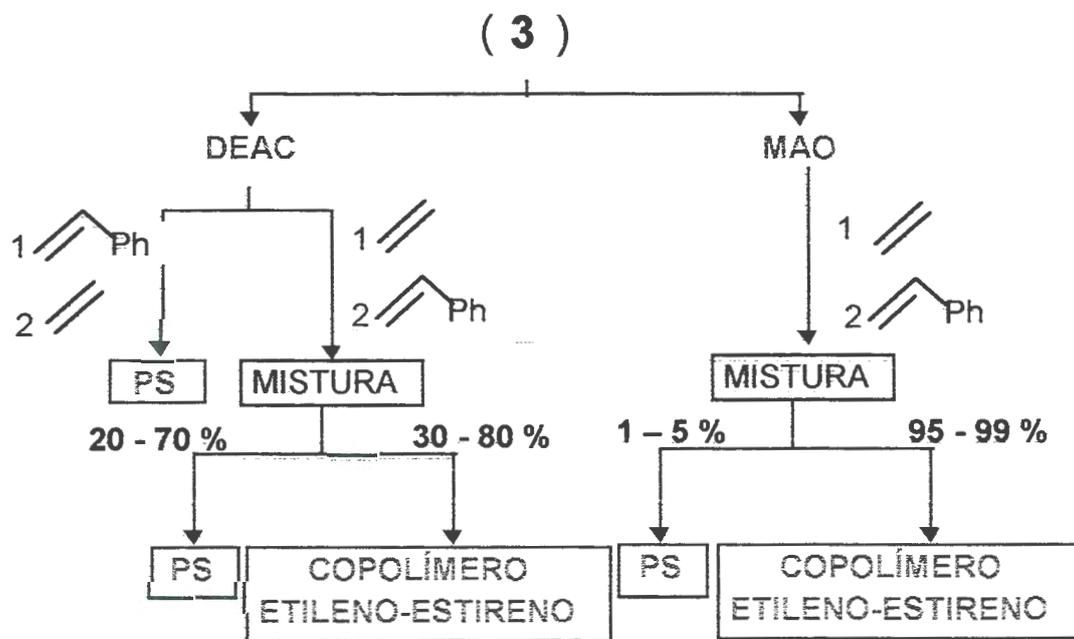


Figura 6.8: Produtos obtidos com o complexo hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]-1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienediimina níquel (II) (3)$.

Um primeiro fato a ser considerado no mecanismo de polimerização do etileno e estireno observando os esquemas da Figura 6.7 e 6.8, é que a seqüência de adição conduz a produtos poliméricos distintos.

Os sistemas (1)/MAO, (3)/MAO ou DEAC em contato inicial com estireno produzem poliestireno e em contato com etileno produz majoritariamente copolímero etileno-estireno com até 5% em peso de estireno. O sistema (1)/TMA produz por qualquer seqüência de adição, somente polietileno.

A conclusão é de que estes co-catalisadores conduzem a espécies catalíticas distintas, uma responsável pela formação de poliestireno e outra responsável pela formação do copolímero etileno-estireno.

O primeiro mecanismo proposto neste trabalho é o mecanismo responsável pela formação do poliestireno e é apresentado na Figura 6.9.

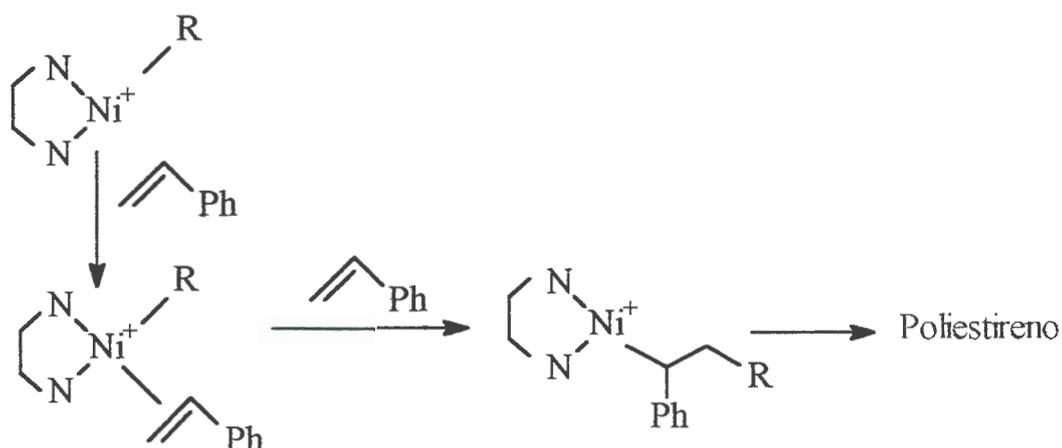


Figura 6.9: Mecanismo proposto para a homopolimerização do estireno utilizando os sistemas catalíticos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftendiimina níquel (II) (1)/MAO e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II)}$ (3)/DEAC.

A Figura 6.10 mostra o mecanismo de reação proposto para a copolimerização do etileno-estireno.

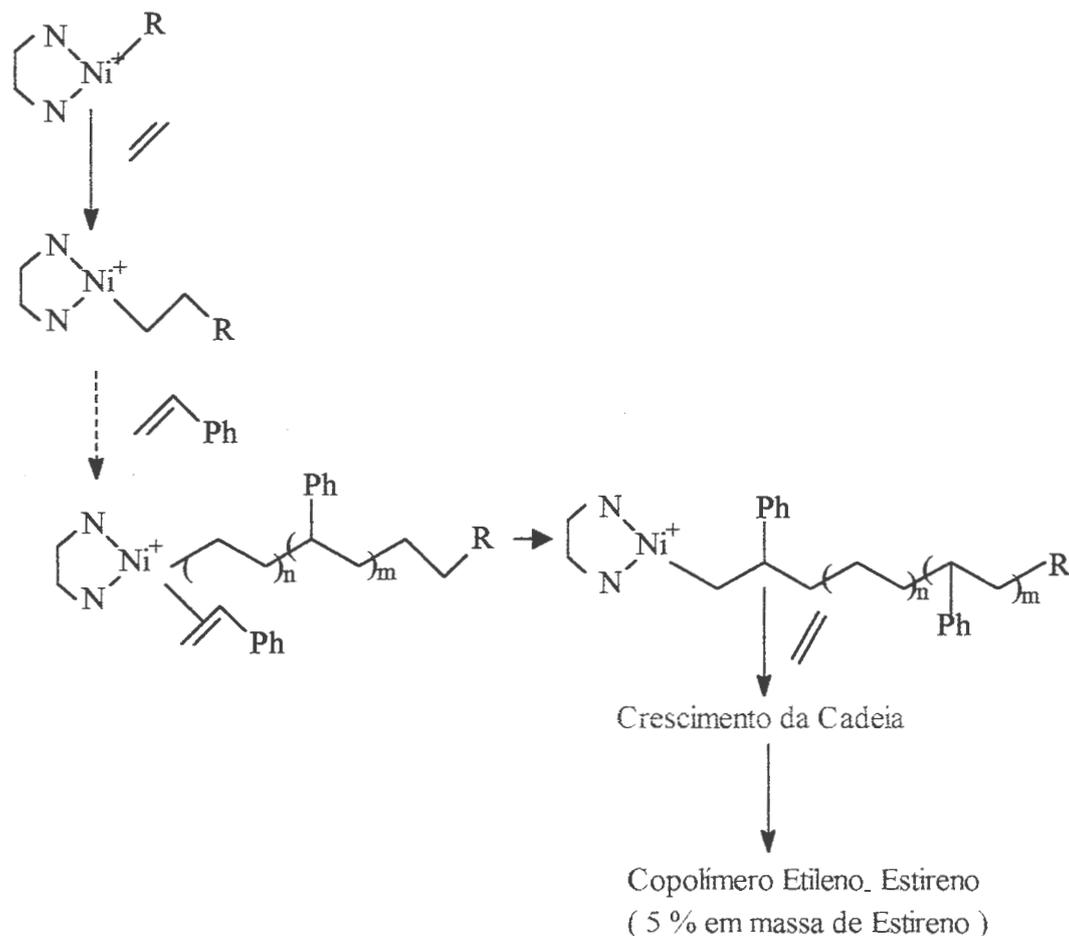


Figura 6.10: Mecanismo proposto para a copolimerização do Etileno-Estireno utilizando os sistemas catalíticos catalíticos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (**1**)/MAO hexafluorofosfato de [η^3 -metalil]-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (**3**) associado ao MAO e ao DEAC.

Como já foi dito anteriormente a seqüência de adição dos monômeros ao sistema é fator determinante para a ocorrência do mecanismo responsável pela copolimerização do etileno-estireno. De acordo com os resultados analisados neste trabalho, este mecanismo só é possível se existir o pré-contato entre o complexo de níquel e o etileno no início da reação e só então o estireno deve ser adicionado. O pré-contato entre o complexo (**1**) e o etileno produz uma coloração vermelha ao sistema reacional em contato com o MAO, ao passo que o complexo (**3**) produz uma

coloração laranja com o pré-contato entre o etileno e o co-catalisador (MAO ou DEAC). A adição do estireno provoca uma mudança na cor do sistema reacional, tornando-o escuro, sugerindo que existe mais de um tipo de espécie ativa atuando. Este fato pode ser comprovado, uma vez que o produto formado neste caso é uma mistura de copolímero etileno-estireno e poliestireno. Desta forma podemos dizer que existem dois mecanismos de reação atuando, um responsável pela copolimerização e outro responsável pela formação do poliestireno.

Outro fato importante que podemos observar é com relação a porcentagem de estireno incorporado no copolímero. Esta incorporação pode variar entre 1 a 5 % em massa de estireno, dependendo do complexo e tipo de co-catalisador utilizado. Isto ocorre devido a formação de diferentes espécies ativas no meio reacional, uma vez que existe a formação de diferentes pares iônicos entre o composto alquilalumínio (MAO e DEAC) e o complexo de níquel levando a diferentes associações cátion-ânion. Assim sendo, os diferentes materiais formados e as variações na incorporações de estireno no copolímero dependem das diferentes ligações entre o centro ativo (complexo de níquel) e o composto alquilalumínio.

A formação de diferentes espécies ativas é um campo de grande interesse, porém não faz parte do escopo deste estudo explicar essas diferentes espécies. Buscou-se apenas avaliar o efeito do tipo de co-catalisador na reatividade do sistema, na incorporação do estireno no copolímero, no peso molecular e propriedades térmicas dos polímeros obtidos.

A adição do estireno antes do etileno produz uma coloração escura ao sistema reacional e conduz ao mecanismo proposto na Figura 6.9 (homopolimerização do estireno). Neste caso não há alteração na cor do sistema reacional quando o etileno é adicionado, sugerindo que existe apenas um mecanismo de polimerização atuando.

O mecanismo proposto para a homopolimerização do etileno é o mesmo proposto por Nunes⁽²³⁾ em seus estudos de polimerização do etileno. A Figura 6.11 apresenta este mecanismo de polimerização.

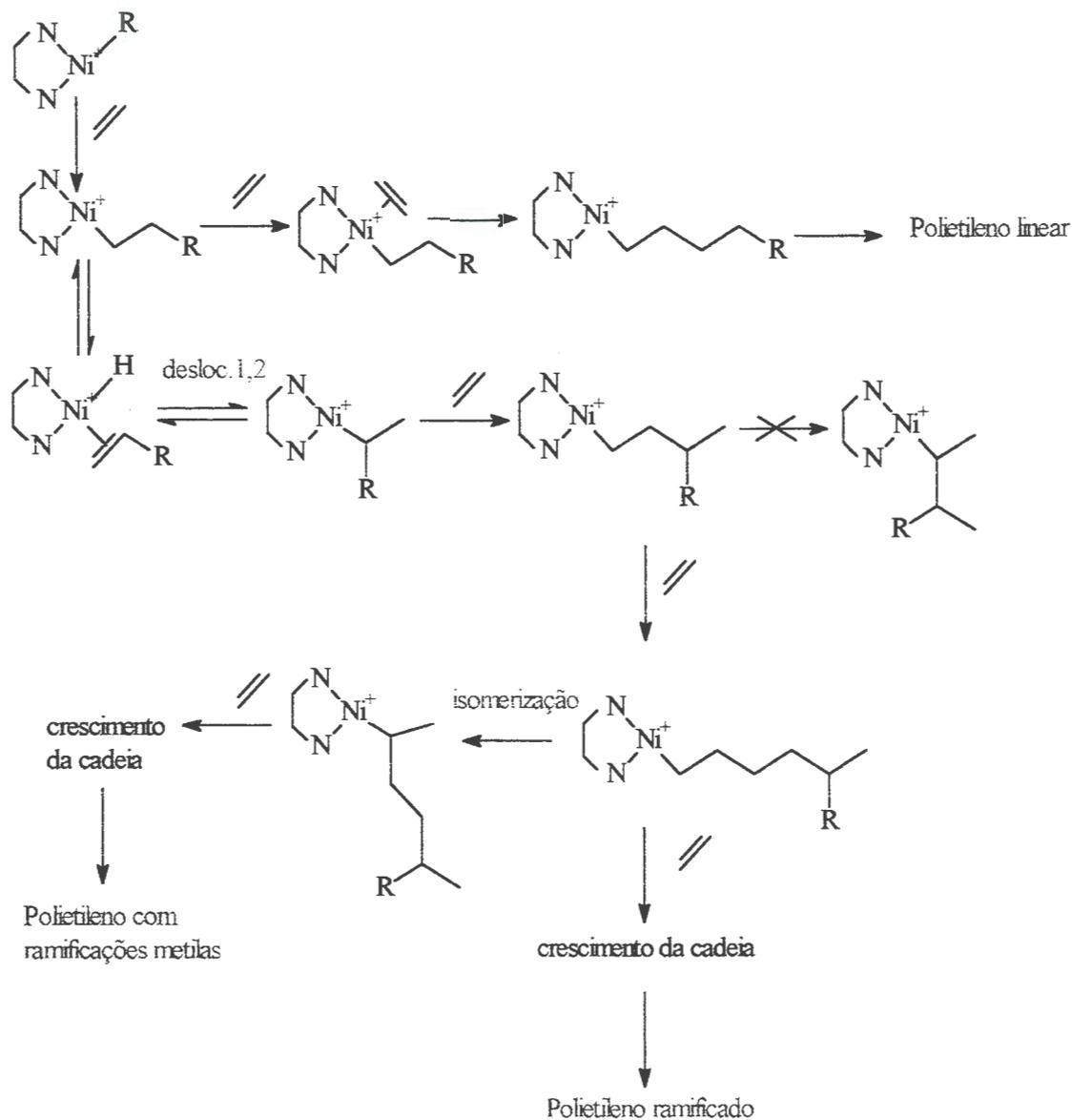


Figura 6.11: Mecanismo proposto para a homopolimerização do etileno utilizando o sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) / TMA.

Este mecanismo propõe a existência de dois caminhos de polimerização, um que leva à formação de polímeros lineares e outro que leva à formação de polímeros ramificados.

A formação de polietilenos ramificados se deve a preferência pela seqüência de β -eliminação seguida de deslocamento 1,2. O impedimento estérico causado pelos ligantes volumosos DAD também é responsável pela formação de polímeros ramificados. Se após a inserção do monômero etileno, a cadeia for reordenada e não houver a disponibilidade um sítio de coordenação livre, a β -eliminação não ocorre, favorecendo assim, a formação de um polietileno com estrutura linear, o que não constatou-se neste trabalho. De acordo com Nunes⁽²³⁾, isto ocorre quando o etileno está presente em excesso, bloqueando o sítio de coordenação e impedindo a formação de ramificações.

A partir da análise de espectros de ^{13}C -NMR obtidas neste trabalho constatou-se a presença de ramificações metilas isoladas e ramificações separadas por duas ($N_{M1,4}$), três ($N_{M1,5}$) ou quatro unidades metilênicas ($N_{M1,6}$); além de ramificações etilas, propilas, butilas, amilas e longas (com mais de cinco átomos de carbono). De acordo com Nunes⁽²³⁾ a inserção de uma e duas unidades etilênicas seguidas de β -eliminação; deslocamento 1,2 e isomerização da cadeia levam a formação das estruturas $N_{M1,4}$ e $N_{M1,6}$ respectivamente. O deslocamento 1,2 do centro metálico ao longo da cadeia leva a formação das estruturas $N_{M1,5}$ e a formação de ramificações etilas ou maiores.

Acredita-se que a etapa de terminação ocorre através da eliminação do hidrogênio β da cadeia polimérica resultando na cadeia livre e no complexo na forma catiônica que pode ser reativado pelo excesso de alquilalumínio presente na reação.

6.5 Efeito da adição do estireno nas propriedades dos polímeros sintetizados a partir dos complexos de Ni-DAD.

6.5.1. Sistema catalítico (1)/MAO.

Os resultados apresentados mostram que a concentração de estireno utilizada no sistema, além de determinar o tipo de polímero produzido pode também afetar as propriedades térmicas do mesmo (T_m e cristalinidade).

O complexo (1) juntamente com o MAO e 10 ml de estireno produz uma mistura de copolímero etileno-estireno e poliestireno. O copolímero apresenta T_m entre 86 a 107°C e cristalinidade de até 2%, dependendo das condições reacionais.

A incorporação máxima de estireno obtida é de 4,4% em massa. A diminuição na quantidade de estireno (5 ml), não permite a incorporação do mesmo no material polimérico, porém afeta significativamente suas propriedades térmicas .

Os polímeros sintetizados na presença de 5 ml de estireno apresentam picos de fusão bastante largos, o que dificulta a determinação da T_m . Este fato, aliado ao baixo peso molecular dos polímeros em questão, sugerem que estes possuem elevada taxa de ramificação. Polímeros que apresentam taxa de ramificação elevada, apresentam maior dificuldade em formar um retículo cristalino (possuem menos regiões cristalinas).

Os poliestirenos obtidos apresentam temperatura de transição vítrea próximo a 100 °C e ausência de T_m , características que os identificam como poliestireno atático.

6.5.2. Sistema catalítico (1)/TMA.

De acordo como foi apresentado no item 6.1 o sistema (1) / TMA não é capaz de produzir copolímeros etileno-estireno, porém a presença de estireno na reação afeta a microestrutura dos polietilenos produzidos.

O polietileno sintetizado na ausência de estireno apresenta T_m de 78°C e cristalinidade de 2%, enquanto o polietileno produzido na presença de estireno não possui T_m identificável. A ausência de T_m causado pela adição do estireno, é indicador que o polímero é bastante ramificado.

A análise de ^{13}C -NMR realizada nestes materiais confirmam estes dados. O polímero obtido sem a presença de estireno apresenta taxa de ramificação de 10,6%, caracterizadas essencialmente por ramificações metilas isoladas e separadas umas das outras por duas ou quatro unidades metilênicas ($N_{M1,4}$ ou $N_{M1,6}$ respectivamente). A presença do estireno produz um polímero com taxa de ramificação de 18,9%. Estes materiais além de apresentarem ramificações metilas isoladas e separadas por duas ou quatro unidades metilênicas, apresentam também ramificações metilas separadas por três unidades metilênicas ($N_{M1,5}$); além de

ramificações etilas, propilas, butilas, amilas e longas (com mais de cinco átomos de carbono).

Com base nestes resultados podemos afirmar que a presença de estireno no sistema (1)/TMA ,além de produzir um decréscimo nas propriedades térmicas dos polietilenos produzidos (T_m e taxa de cristalinidade), favorece a atuação das espécies ativas responsáveis pela formação de ramificações metilas bem como as ramificações com mais de dois átomos de carbonos.

6.5.3. Sistema catalítico (3)/DEAC e (3)/MAO.

Os resultados apresentados neste trabalho, estão de acordo com os resultados obtidos em outros trabalhos de copolimerização^(58,60) que comprovam que a adição do estireno à reação, provoca uma diminuição na temperatura de fusão e na taxa de cristalinidade dos polímeros sintetizados

O polietileno obtido com o sistema catalítico (3)/DEAC apresenta temperatura de fusão de 93°C e cristalinidade de 11%. Utilizando as mesmas condições reacionais, porém adicionando estireno ao sistema catalítico (após um pré-contato de 5 minutos entre o complexo de níquel, o etileno e o MAO) temos a produção de um copolímero etileno-estireno. A incorporação do estireno e a propriedades térmicas (T_m e cristalinidade) dos materiais dependem da concentração de estireno utilizada.

O copolímero obtido com 10 ml de estireno apresenta T_m de 90°C e cristalinidade de 3%, além de permitir uma incorporação de 2,7% em massa de estireno. A incorporação de estireno no copolímero é menor do que 0,5% em massa quando diminuimos a concentração de estireno no meio reacional (5 ml). O copolímero obtido neste caso apresenta T_m de 85°C e cristalinidade menor que 3%. Podemos observar que a presença do estireno provoca uma diminuição na T_m e cristalinidade do polímero. Notamos também que a diminuição nas propriedades térmicas é mais acentuada quanto menor for a incorporação do estireno no copolímero.

O sistema (3)/MAO associado ao tolueno permite uma incorporação de estireno no material de 2,6% em massa, apresentando T_m de 117°C e cristalinidade de 10%. Os estudos de homopolimerização do etileno realizados por Nunes⁽²³⁾, mostram que o polietileno obtido nas mesmas condições reacionais da copolimerização apresentam T_m de 121°C e cristalinidade de 39%. Este fato, comprova que a adição do estireno ao sistema conduz a um decréscimo na T_m e cristalinidade.

O mesmo sistema associado ao clorobenzeno permite uma maior incorporação de estireno, chegando a 5% em massa. O copolímero apresenta T_m de 99°C e cristalinidade de 2%. A baixa cristalinidade apresentada por este material sugere a presença de ramificações. A análise de ¹³C-NMR do copolímero permite determinar uma taxa de ramificação de 6,4%, formadas essencialmente por ramificações metilas isoladas e separadas umas das outras por duas ou quatro unidades metilênicas ($N_{M1,4}$, ou $N_{M1,6}$ respectivamente). Além dessas ramificações também estão presentes, porém em menor número, ramificações metilas separadas umas das outras por três unidades metilênicas ($N_{M1,5}$), etilas, propilas, butilas, amilas e longas (com mais de cinco átomos de carbono).

6.6 Comparação com os resultados obtidos por outros trabalhos de copolimerização etileno-estireno.

Devido a importância da copolimerização como forma de criar novos e melhores materiais, procurou-se estabelecer uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos em outros estudos similares.

Soga e colaboradores⁽⁵⁸⁾, utilizando um sistema catalítico desenvolvido pela Solvay ($TiCl_3$ e $Cp_2Ti(CH_3)_2$), produziram uma mistura de copolímero etileno-estireno acompanhado de 3,6% de poliestireno atático. Os sistemas dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1)/MAO e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-níquel-diazadieno}$ (3)/MAO, também produziram uma mistura de copolímero etileno-estireno acompanhado de uma porcentagem de poliestireno atático que varia entre 1 e 15%. É provável que o sistema utilizado por Soga assim como os sistemas utilizados neste trabalho, também ocorra a formação de mais de uma espécie ativa, uma responsável pela copolimerização e outra responsável pela formação do poliestireno.

A incorporação de estireno no copolímero obtido por Soga é de 1% em mol (aproximadamente 3,6% em massa de estireno). O copolímero obtido apresenta temperatura de fusão de 133°C e alto peso molecular, $M_w=1582000$ g/mol, além de uma larga distribuição de peso molecular, $DPM= 8,8$. Este copolímero apresenta uma média de 60 moléculas de estireno ao longo da cadeia, uma vez que apresenta uma incorporação de 3,6% em massa de estireno e um M_n de 179000. A incorporação de estireno nos copolímeros obtidos com os sistemas dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1)/MAO e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]-1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3)/MAO$ varia entre 4,4 a 5% em massa . Os copolímeros apresentam T_m variando entre 99 a 107°C e um peso molecular entre 47200 a 108000 g/mol, que são valores bem inferiores aos obtidos por Soga. Estes copolímeros apresentam estreita distribuição de peso molecular, variando entre 1,4 a 2,9. Os copolímeros descritos neste trabalho apresentam uma média de 10 a 15 moléculas de estireno ao longo da cadeia.

Spitz⁽⁵⁹⁾, produziu copolímeros etileno-estireno utilizando catalisadores Ziegler-Natta suportados em cloreto de magnésio e o trietilalumínio (TEA) como co-catalisador. Este sistema produz copolímeros com incorporação máxima de 15% em massa de estireno e apresentam peso molecular (M_w) da ordem de 80000 g/mol. Os copolímeros produzidos com os sistemas dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1)/MAO hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]-1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3) /MAO$ apresentam incorporação máxima de 5% em massa de estireno e M_w variando entre 47200 a 108000 g/mol, que são valores da mesma ordem de grandeza que os descritos por Spitz.

7 Conclusões

As reações de polimerização do etileno e estireno em presença dos complexos dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropil-fenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3)}$ conduzem a diferentes materiais poliméricos, dependendo do tipo de co-catalisador utilizado (MAO, TMA ou DEAC) e seqüência de adição dos monômeros na reação(etileno e estireno).

O estireno presente desde o início da reação nos sistemas catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) juntamente com o MAO e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]\text{-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3)}$ juntamente com o DEAC conduz à formação única de poliestireno. O tempo de pré-contato de 5 minutos entre os complexos de níquel, etileno e os co-catalisadores MAO ou DEAC levam a formação de um material composto de copolímero etileno-estireno e poliestireno. A porcentagem de poliestireno formado em conjunto com o copolímero é de 15% no sistema (1)/MAO, de 22 a 69% no sistema (3)/DEAC e de 1 a 4% no sistema (3)/MAO.

O complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) associado ao TMA conduz a formação única de polietileno, independente do tempo de pré-contato utilizado (5, 15 e 30 minutos) entre o complexo de níquel, o etileno e o TMA. Deste modo podemos afirmar que a escolha do co-catalisador (TMA, MAO e DEAC) leva a formação de diferentes espécies ativas no meio reacional, conseqüentemente leva a formação de diferentes produtos (polietileno, poliestireno e copolímero etileno-estireno). Este fato indica que o co-catalisador além de funcionar como agente alquilante do metal de transição também está envolvido na formação de sítios ativos.

A presença do estireno desde o início da reação no sistema catalítico 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) associado ao TMA torna o sistema inativo, porém o pré-contato entre o etileno, o complexo de níquel e o TMA permite ativação do mesmo.

O aumento do tempo de pré-contato (entre 5 e 30 minutos) entre o etileno, o complexo de níquel e o TMA afeta o sítio catalítico da reação, levando a formação de polietilenos com maior taxa de ramificação no sistema 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) / TMA.

O aumento da concentração de estireno (entre 45 e 90 mmoles) no sistema catalítico 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) /MAO e hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]$ -1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-butadienodiimina níquel (II) (3) /DEAC, com pré-contato entre o complexo de níquel e etileno aumenta a atividade do sistema catalítico (entre 10,3 e 57,3 kg/mol.h no sistema (1) /MAO; entre 31,1 e 83,3 kg/mol.h no sistema (3) /DEAC) e o peso molecular dos polímeros obtidos(entre 5100 e 48300 g/mol no sistema (1) /MAO; entre 66800 e 84400 g/mol no sistema (3) /DEAC).

A variação na temperatura de reação (entre 0 e 25°C) afeta significativamente a atividade do sistema catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1)/MAO e as propriedades dos polímeros sintetizados.

A atividade catalítica do sistema 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)diaza-1,3-acenaftenodiimina níquel (II) (1) juntamente com o TMA não é afetada pela variação da temperatura de reação (entre 0 e 25°C).

As diferentes associações entre o complexo de níquel e o co-catalisador utilizado (MAO e DEAC) levam a formação de espécies catalíticas distintas, uma responsável pela formação do poliestireno e outra pela formação do copolímero etileno-estireno. A incorporação de estireno no copolímero etileno-estireno chega a 4,4% em massa no sistema (1)/MAO, a 2,7% em massa no sistema (3)/DEAC e a 5% no sistema (3)/MAO. A associação entre o complexo (1) e o TMA leva a formação de espécies ativas responsáveis somente pela formação do polietileno.

A utilização do MAO como co-catalisador conduz a formação de uma porcentagem menor de poliestireno (variando entre 1 e 15%) formado junto com o copolímero, além de permitir uma maior incorporação de estireno (até 5% em massa).

O sistema catalítico hexafluorofosfato de $[\eta^3\text{-metalil}]-1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil})\text{diaz}-1,3\text{-butadienodiimina níquel (II) (3)}/\text{MAO}$ associado ao clorobenzeno proporcionou uma incorporação de 5 % em massa de estireno no copolímero obtido, considerada então a melhor condição para obtenção do copolímero etileno-estireno.

8 Bibliografia

- 1) Krentsel, B. A.; Kissin, Y. V.; Kleiner, V. I.; Stotskaya, L.L. *Polymers and copolymers of Higher α -olefins*, Hanser Publishers, Nova York, 4, (1997).
- 2) Mark, H. F.; Bikales, N. M; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, Nova York, **6**, 383, (1983).
- 3) Möhring, P. C.; Coville, N. J. *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1, (1994).
- 4) Galli, P. C.; Haylock, J. C. *Makromol. Chem., Symp.*, **63**, 19, (1992).
- 5) Marques, M. F. V.; Junior, P. A. C.; Guimarães, M. J. C.; Coutinho, F. M. B. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **jul-set**, 26, (1998).
- 6) Brintzinger, H. H. ; Fischer, D.; Mülhalupt, R.; Zieger, B.; Waymouth, R. H. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **34**, 1143, (1995).
- 7) Galland, G. B. *Tese de Doutorado – Correlação da Microestrutura com propriedades dos copolímeros de etileno com α -olefinas*, PGCIMAT, UFRGS, Porto Alegre ,(1996).
- 8) Forte, M. C.; Miranda, M. S. L.; Dupont, J. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **jul-set**, 49, (1996).
- 9) Grupta, V. K.; Satish, S.; Bhardwaj, S. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C(34)** 439, (1994).
- 10) Dal Pizzol, M. F. *Tese de Mestrado - Estudo das Estruturas de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos*, CPGQ, UFRGS, Porto Alegre, (1997).

- 11) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072, (1957).
- 12) Krentsel, B. A.; Kissin, Y. V.; Kleiner, V. I.; Stotskaya, L.L. *Polymers and copolymers of Higher α -olefins*, Hanser Publishers, Nova York, 10, (1997).
- 13) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4**, 417, (1983).
- 14) Jordan, R. F.; Dasher, W. E.; Echols, S. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **17**, 108, (1986).
- 15) Chien, J. C. W.; He, D. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **29**, 1063, (1991).
- 16) Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Simon, L. C.; Nunes, F. F.; Vescia, D. V. S.; Cavagnolli, A. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 795, (1997).
- 17) Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Pellicchia, C. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 1017, (1997).
- 18) Montagna, A. A. ; Burkhart , R. M.; Dekmezian, A. H. *Chemtech* **12**, 26, (1997).
- 19) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414, (1995).
- 20) Keim, W. *Angew. Chem., Int.Ed. Engl.* **29**, 235, (1990).
- 21) Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margi, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6177, (1997).
- 22) Deng, L.; Margi, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1094, (1997).
- 23) Nunes, F. F. *Tese de Mestrado Síntese e caracterização de polietilenos empregando complexo catiônico de níquel como catalisador*, CPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, (1998).
- 24) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267, (1996).

- 25) Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Svensson, M.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 367, (1997).
- 26) Killian, C. M.; Tempel, D.J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664, (1996).
- 27) Haggin, J. *European Plastics News*, **4** 26, (1996).
- 28) Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Simon, L. C. *para publicação, Macromolecules*, (1999).
- 29) Souza, F. R.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *a ser enviado para publicação*.
- 30) Al – Nidawy, D. K.; Al – Sammerrai, D. *In Handbook of Polymer Science and Techonology, Marcel Dekker, Nova York*, **2**, 341, (1989).
- 31) Al – Nidawy, D. K.; Al – Sammerrai, D. *In Handbook of Polymer Science and Techonology, Marcel Dekker, Nova York*, **2**, 349, (1989).
- 32) Cheremisinoff, N. P.; *Handbook of Polymer Science and Techonology, Marcel Dekker, Nova York*, **1**, 78, (1989).
- 33) Al – Nidawy, D. K.; Al – Sammerrai, D. *In Handbook of Polymer Science and Techonology, Marcel Dekker, Nova York*, **2**, 342, (1989).
- 34) Boor, J. J. *Ziegler – Natta catalysts and Polymerizations, Academic Press, Nova York*, 21, (1979).
- 35) Allen, G.; Bevington, J. C.; Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P. *Comprehensive Polymer Science – The synthesis, characterization, Reactions and Applications of Polymers, Pergamon Press, Nova York*, **4**, 18, (1986).
- 36) Seymour, R. B.; Cheng, T. *Advances in Polyolefins, Plenum Press, Nova York*, 3 (1977).
- 37) Mark, H.; Bikales, N.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, Nova York*, **6**, 432, (1986).

- 38) Kissin, Y.V. *In Handbook of Polymer Science and Technology, Wiley, Nova York, 4, 206, (1989).*
- 39) Kissin, Y.V. *In Handbook of Polymer Science and Technology, Wiley, Nova York, 4, 204, (1989).*
- 40) Mark, H.; Bikales, N.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, Nova York, 16, 2, (1985).*
- 41) Mark, H.; Bikales, N.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, Nova York, 16, 21, (1985).*
- 42) Natta, G.; Pino, P. Corradini, P. Danusso, F., Mantica, E. *J. Am. Chem. Soc. 77, 1708, (1955).*
- 43) Boor, T. J. *Ziegler-Natta catalysts and Polymerizations, Academic Press, Nova York, 24, (1979).*
- 44) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules, 19,2464, (1986).*
- 45) Liu, J.; Huang, J.; Qian, Y.; Wang, F.; Chan, A. S. C. *Polym. Bull., 37,719,(1996).*
- 46) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules, 21,3356, (1988).*
- 47) Zambelli, A.; Oliva, L.; Pellicchia, C. *Macromolecules, 22, 2119, (1989).*
- 48) Kucht, A. ; Kucht, H.; Barry, S.; Chien J.; C.; W.; Rausch, M. D. *Organometallics, 12, 3075, (1993).*
- 49) Zambelli, A.; Longo, P.; Pellicchia, C.; Grassi, A. *Macromolecules, 20, 2035, (1987).*
- 50) Soga, K.; Yanagihara, H. *Macromol. Chem. , Rapid Commun. 9, 23, (1988).*
- 51) Kaminsky, W.; Lenk, S.; Scholz, V.; Roesky, H. W.; Herzog, A . *Macromolecules, 30, 7647, (1997).*

- 52) Paul, D. R.; Barlow, J. W.; Keskkula, H. *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley , Nova York, **12**, 395, (1988).
- 53) Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher, São Paulo, 5, (1994).
- 54) Cansell, F.; Siove, A.; Berlogey, G. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **28**, (1990).
- 55) Mark, H.; Bikales, N.; Overberger, C. G.; Menges, G. *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley , Nova York, **4**, 192, (1986).
- 56) Noshay, A; Mc Groth, J. E. *Block copolymers*, Academic Press, Nova York, 133-134, (1977).
- 57) Soum, A.; Siove, A.; Fontanille, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 961, (1983).
- 58) Soga, K.; Lee, D.; Yanagihara, H. *Polym. Bull.*, **20**, 237, (1988).
- 59) Masson, P.; Spitz, , R.; Pasqualet, V.; *Polymer for Advanced Technologies*, **4**, 435, (1992).
- 60) Mani, R.; Burns, C. M. *Macromolecules*, **24**, 5476, (1991).
- 61) Miyatake, T.; Mizunuma, K.; Kakugo, M.; *Makromol. Chem., Sym.*, **66**, 207, (1993).
- 62) Longo, P.; Grassi, A.; Oliva, L. *Makromol. Chem. Phys.*, **191**, 2387, (1990)
- 63) Oliva, L.; Caporaso, L.; Pellecchia, C.; Zambelli, A. *Macromolecules*, **28**, 4665, (1995)
- 64) Alves, O. L. *Química Nova*, **9**, 276, (1986).,
- 65) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995).
- 66) Souza, R. F. *Tese de doutorado – Etude des Reactions D'Oligomerisation, Isomerization et Polymerisation de de Substrats Insatures Catalytees par Des Complexes Allyle Cationiques du Nickel.*, Université Paul Sabatier, Toulouse, França, (1987).

- 67) Kliegman, J. M.; Barnes, K. R. *J. Org. Chem.* , **35**, 3140, (1970).
- 68) Tsutsui, T.; Kashiwa, N. *Polymer Communications.*, **29**, 180, (1988).
- 69) Soga, K. *Makromol. Chem. Phy.*, **190**, 995, (1989).
- 70) Xu, Z.; Feng, L.; Wang, D.; Yang, S. *Makromol. Chem. Phy.*, **192**, 1835, (1991).
- 71) Bergquist, C. W. *Cromatografia de Permeação em gel Waters*, (1997).
- 72) Stevens, M. P. *Polymer Chemistry*, **41**, (1990).
- 73) Ojeda, T. F. M. *Tese de Doutorado – Copolímeros de polipropileno – etileno com baixos teores de etileno: Estrutura, Morfologia e Propiedades, PGCIMAT, UFRGS, Porto Alegre* ,(1996).
- 74) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T.C. *Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos, Guanabara, Rio de Janeiro*, **93**, (1994).
- 75) Linderman, L. P.; Adams, J. Q. *Anal. Chem.* **43**, 1245, (1973).
- 76) Cheng, H. N. *Macromolecules*, **17**, 1756, (1984).
- 77) Usami, T.; Takayama, S. *Macromolecules*, **17**, 1756, (1984).
- 78) Schleis, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Heinemann, J.; Mülhaupt, R. *J. Organometal. Chem.* , **569**, 159, (1998).
- 79) De Pooter, M.; Smith, P. B.; Dohrer, K. K.; Bennett, K. F.; Meadows, M. D.; Smith, C. G.; Scouwenaars, H. P.; Geerards, R. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 399, (1991).
- 80) Cheng, H. N. *Polym. Bull.*, **16**, 445, (1986).
- 81) Hansen, E.;W.; Blom, R.; Bade, O. M. *Polymer* **17**, 4295, (1997).
- 82) Hansen, E.;W.; Redford, K.; Oysaed, H. . *Polymer* **1**, 19, (1996).