

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

EFEITO DO HIDROGÊNIO E  
DO COCATALISADOR  
NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO  
COM CATALISADOR  
NÍQUEL-DIIMINA

*Odoaldo Ivo Rochefort Neto*

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, 30 de Março de 2001

INSTITUTO DE QUÍMICA  
BIBLIOTECA

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

EFEITO DO HIDROGÊNIO E  
DO COCATALISADOR  
NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO  
COM CATALISADOR  
NÍQUEL-DIIMINA

*Odoaldo Ivo Rochefort Neto*  
*(Químico Industrial)*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, 30 de Março de 2001



O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre Abril de 1999 e Fevereiro de 2001, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza e coorientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que aparecem no texto.

Odoaldo Ivo Rochefort Neto

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química

Orientador:

Professor Dr. Roberto Fernando de Souza  
Instituto de Química – UFRGS

Coorientador:

Professora Dra. Raquel Santos Mauler  
Instituto de Química – UFRGS

Comissão Examinadora:

Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda  
OPP Petroquímica

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior  
Instituto de Química – UFRGS

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos  
Instituto de Química – UFRGS

Coordenador do Curso de Pós-Graduação Professor Doutor Jairton Dupont

Dedico esta dissertação de Mestrado aos meus pais, que me deram a vida e me ensinaram a viver com dignidade. Pela dedicação, sacrifício, pensamento positivo, princípios, apoio e carinho permanente, além de terem me incentivado a seguir uma carreira acadêmica e lutado junto comigo.

A minha filha e esposa, pela compreensão de termos tido menos momentos de convívio. O apoio e o carinho de vocês duas ao longo da execução deste trabalho foi fundamental. A minha irmã e as minhas tias, pelo carinho que sempre me dispensaram.

Ofereço a vocês o título que acabo de conquistar. O meu sucesso também é o sucesso de todos vocês.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor e Pesquisador, que muito admiro, Dr. Roberto Fernando de Souza, pelo exemplo de dedicação e compreensão, pela proposta deste trabalho, pelo contínuo estímulo, apoio e amizade que sempre esteve presente durante o desenvolvimento deste trabalho. Por mostrar-me os diferentes aspectos que envolvem a pesquisa e o ensino, por estimular-me a sempre manter presente o espírito de grupo e incentivar minhas iniciativas.

A professora Dra. Raquel Santos Mauler, pela coorientação desta tese, pelo estímulo e apoio durante a conclusão da dissertação. Pela discussão das análises de caracterização dos polímeros, além da realização das determinações de RMN.

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela colaboração nas análises de RMN.

Aos professores Dr. Osvaldo Casagrande e Dr. João Henrique pela participação na banca examinadora da Qualificação e pelas importantes e enriquecedoras observações que levaram a melhoria desta tese. Ao Dr. Telmo Ojeda pela participação na banca examinadora e pelas estimulantes aulas de microscopia no curso de especialização.

A todos os professores e colegas do curso de Especialização em Petroquímica – Ênfase em Catálise e Polímeros, que foram muito importantes para o meu aprimoramento técnico e profissional.

A amiga Giovana Machado pela disposição em auxiliar nas microscopias, pela empolgação com os resultados obtidos, e pela ajuda técnica e operacional. Tua determinação foi muito importante para o resultado das microscopias.

Aos profissionais Jane Fujiyama e Adilson Arli da OPP Petroquímica, que mostraram disposição em auxiliar na realização da microscopia ótica.

Aos colegas dos laboratórios K102, K106 e K110 pela colaboração e companheirismo.

As amigas Adriane, Afonso, Cristina e Laura pela amizade e companheirismo demonstrado durante o convívio ao longo do Mestrado.

A COPESUL e OPP Petroquímica pela doação do etileno grau polímero.

A FAPERGS e CAPES pela bolsa-auxílio concedida.

Aos funcionários da UFRGS pela sua atenção.

A todos que de alguma forma me auxiliaram em algum momento do trabalho ajudando para que ele se concretizasse.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO PERÍODO DE DISSERTAÇÃO

### Artigos em periódicos internacionais

Artigo aceito pela revista Macromolecular Rapid Communication com o título: *Effect of the Hydrogen in Ethylene Polymerization with Nickel-diimine Catalyst.*

### Resumo em congresso nacional

“Efeito do Hidrogênio na Polimerização do Etileno com complexo de Ni-diimina”

23º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

23 a 26 de Maio de 2000 – Poços de Caldas – Minas Gerais

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
2.1. Histórico .....	05
2.2. Tipos de Polietilenos .....	06
2.2.1. Polietileno Convencional de Baixa Densidade (LDPE) .....	08
2.2.2. Polietileno de Alta Densidade (HDPE) .....	09
2.2.3. Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE) .....	13
2.2.4. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) .....	14
2.2.5. Polietileno de Ultra Baixa Densidade .....	15
2.3. Aplicações dos Polietilenos .....	16
2.4. Catalisadores Ziegler-Natta .....	17
2.5. Evolução e Características dos Catalisadores Homogêneos na Polimerização de Olefinas .....	21
2.5.1. Catalisadores Metalocênicos .....	21
2.5.2. Catalisadores Não Metalocênicos .....	22
2.5.2.1. Catalisadores de Níquel-Diimina .....	22
2.6. Polimerização de Coordenação .....	24
2.6.1. Mecanismo de Polimerização para Catalisadores do Tipo Ziegler-Natta .....	24
2.6.2. Cocatalisador .....	27
2.6.3. Efeito do Solvente, do Cocatalisador, da Pressão e da Temperatura .....	29
2.7. Correlação Entre Estrutura, Morfologia e Propriedades Térmicas do Polietileno .....	30
2.8. Microscopia .....	33
2.8.1. Microscopia Ótica .....	33
2.8.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM– <i>Transmission Electron Microscope</i> ) .....	34
2.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	35
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
3.1. Equipamentos e Condições Experimentais .....	36
3.2. Reagente e Solventes .....	36

3.3. Gases Utilizados .....	38
3.4. Técnica em Atmosfera Inerte .....	38
3.5. Preparação do Catalisador .....	38
3.5.1. Síntese do Ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina) .....	39
3.5.2. Preparação do Complexo Dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenafteno diimina de níquel (II) .....	40
3.6. Polimerização do Etileno .....	42
3.7. Caracterização do Polímero .....	43
3.7.1. Preparação de Filmes .....	44
3.8. Técnicas Analíticas Empregadas na Caracterização das Amostras de Polímero .....	44
3.8.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( <sup>13</sup> C-NMR) e de Próton ( <sup>1</sup> H-NMR) .....	45
3.8.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	46
3.8.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	46
3.8.3.1. Técnica de Recozimentos Sucessivos e Auto-nucleação (SSA - Successive Self-Nucleation/Annealing) .....	48
3.8.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) .....	49
3.8.5. Densidade .....	52
3.8.6. Microscopia .....	54
3.8.6.1. Microscopia Ótica .....	54
3.8.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – Transmission Electron Microscope) .....	54
3.8.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	56
4.1. Estudo da Atividade do Complexo Ni-diimina na Polimerização do Etileno com e sem a Adição de Hidrogênio .....	58
4.2. Análise dos Polietilenos por Espectroscopia de Infravermelho .....	61
4.3. Determinação da Microestrutura Molecular Através da Análise de RMN de <sup>13</sup> C .....	68
4.4. Efeito da Densidade e das Ramificações nos Polietilenos Sintetizados .....	73
4.5. Variação do Peso Molecular e da Distribuição de Peso Molecular com a Adição	

de Hidrogênio .....	76
4.6. Comportamento Térmico .....	80
4.6.1. Estudo do comportamento da fusão e Cristalização com a técnica de SSA (Successive-Self Nucleation/Annealing) .....	82
4.7. Morfologia dos Polietilenos Obtidos .....	87
5. CONCLUSÕES .....	92
5.1. Sugestões para trabalhos posteriores .....	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	94
7. ANEXOS .....	102

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Materiais poliolefinicos
- Figura 2:** Variação da rigidez e da densidade dos vários tipos de polietilenos
- Figura 3:** Polietileno Convencional de Baixa Densidade (LDPE)
- Figura 4:** Ramificações produzidas em reator altoclave e em reator tubular
- Figura 5:** Polietileno de Alta Densidade (HDPE)
- Figura 6:** Reator em loop do Processo Phillips
- Figura 7:** Processo de polimerização em solução da DuPont
- Figura 8:** Reator do processo fase gás UNIPOL para produção de HDPE e LLDPE da Union Carbide
- Figura 9:** Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)
- Figura 10:** Evolução dos diversos tipos de polietilenos comerciais
- Figura 11:** Coordenação entre a olefina e o metal de transição
- Figura 12:** Estrutura das cadeias de polímeros de dois tipos diferentes de catalisadores Ziegler-Natta
- Figura 13:** Exemplos de catalisadores metalocênicos
- Figura 14:** Exemplos de catalisadores não-metalocênicos (1) de Brookhart e (2) de Gibson
- Figura 15:** Modelos propostos para as espécies ativas num sistema Ziegler-Natta
- Figura 16:** Proposta de mecanismo para o crescimento da cadeia polimérica
- Figura 17:** Proposta de mecanismo para o aparecimento de ramificações curtas
- Figura 18:** Proposta de mecanismo para o crescimento da cadeia polimérica com formação de ramificações longas
- Figura 19:** Estruturas propostas para os oligomêros do MAO
- Figura 20:** Estrutura hipotética de um “cluster” de MAO
- Figura 21:** Estrutura do Tetrapentafluorenilborato (TPFB)
- Figura 22:** Morfologia de um polímero semicristalino
- Figura 23:** Modelo de lamela polimérica
- Figura 24:** Esferulita de um polímero semi-cristalino



**Figura 25:** Reação de síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

**Figura 26:** Atribuição das bandas de RMN  $^{13}\text{C}$  no ligante de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

**Figura 27:** Reação de síntese do complexo de níquel à partir do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

**Figura 28:** Atribuição das bandas de RMN  $^{13}\text{C}$  no complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina de níquel (II)

**Figura 29:** Esquema da montagem do reator para a polimerização do etileno.

**Figura 30:** Representação esquemática do tratamento térmico utilizado na técnica SSA (*Successive Self-Nucleation-Anneling*)

**Figura 31:** Efeito da variação da quantidade mol-%  $\text{H}_2$ /Total na produtividade nos sistemas 1/TiBA e 1/TMA, a temperatura de 10 °C.

**Figura 32:** Efeito da variação da quantidade mol-%  $\text{H}_2$ /Total na produtividade em do sistema 1/TMA, a diferentes temperaturas de - 10 °C e 10 °C.

**Figura 33:** Espectro de um polietileno de alta densidade comercial

**Figura 34:** Espectro de um polietileno de baixa densidade comercial

**Figura 35:** Espectro de um polietileno com a adição de hidrogênio (Entrada 4)

**Figura 36:** Espectro de um polietileno sem a adição de hidrogênio (Entrada 1).

**Figura 37:** Sobreposição de espectros de IV (Entrada 4) do polietileno obtido com 7,4 mol-%- $\text{H}_2$ , TiBA a temperatura de 10 °C

**Figura 38:** Sobreposição de espectros de IV (Entrada 3) do polietileno obtido com 6,0 mol-%- $\text{H}_2$ , TiBA a temperatura de 10 °C

**Figura 39:** Efeito da variação da quantidade mol-%  $\text{H}_2$ /Total na densidade nos sistemas catalíticos, 1/TiBA e 1/TMA, nas temperaturas de 10 °C e - 10 °C.

**Figura 40:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de uma amostra de polietileno (Entrada 11)

**Figura 41:** Teor de ramificações totais versus mol-%  $\text{H}_2$ /Total das amostras obtidas com 1/TiBA

**Figura 42:** Efeito da variação da quantidade mol-%  $\text{H}_2$ /Total na polidispersão nos sistemas catalíticos, 1/TiBA e 1/TMA, nas temperaturas de 10 °C e - 10 °C.

**Figura 43:** Relação entre a temperatura de fusão e a densidade dos polietilenos

**Figura 44:** Categorias de materiais poliméricos proposta por Minick

**Figura 45:** Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total na polidispersão de dois sistemas catalíticos diferentes, 1/TMA e 1/TiBA, nas temperaturas de 10 °C e - 10 °C.

**Figura 46:** Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total no peso molecular ponderal nos sistemas 1/TMA e 1/TiBA, a temperatura de 10 °C.

**Figura 47:** Sobreposição dos cromatogramas de SEC das amostras sem hidrogênio e com dois cocatalisadores diferentes, em uma polimerização a temperatura de 10 °C (Entrada 1 e Entrada 7).

**Figura 48:** Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total no peso molecular ponderal do sistema 1/TMA, em diferentes temperaturas.

**Figura 49:** Curva bimodal obtida com SEC do sistema 1/TiBA sem a adição de hidrogênio (Entrada 1) e curva monomodal obtida com a adição de 2,3 mol-% H<sub>2</sub> (Entrada 2) na polimerização

**Figura 50:** Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total no grau de cristalinidade dos sistemas, 1/TMA e 1/TiBA, nas temperaturas de - 10 °C e 10 °C.

**Figura 51:** Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total na temperatura de fusão dos sistemas, 1/TMA e 1/TiBA, a diferentes temperaturas.

**Figura 52:** Comparação de um termograma de DSC clássico e um método de SSA para uma amostra de polietileno obtida com 1/TMA a - 10 °C com adição de hidrogênio (entrada 14)

**Figura 53:** Comparação de um termograma com o método de SSA para amostras de polietileno obtida com diferentes catalisadores, 1/TiBA (entrada 1) e 1/TMA (entrada 7), a temperatura de 10 °C sem a adição de hidrogênio

**Figura 54:** Comparação de um termograma com o método de SSA para amostras de polietileno obtida com 1/TMA a temperatura de - 10 °C sem adição de hidrogênio (entrada 13) e com adição de 15,3 mol-% H<sub>2</sub> (entrada 15)

**Figura 55:** Pontos de fusão dos diferentes picos obtidos no SSA de um polietileno sintetizado com 1/TMA sem a adição de hidrogênio (Entrada 7)

**Figura 56:** Pontos de fusão dos diferentes picos obtidos no SSA de um polietileno sintetizado com 1/TMA com a adição de 15,3 mol-% de hidrogênio (Entrada 15)

**Figura 57:** Micrografia de uma amostra sem adição de hidrogênio polimerizada nas mesmas condições do que a amostra da entrada 1.

**Figura 58:** Micrografia de uma amostra sem adição de hidrogênio (Entrada 1 – TiBA/10 °C)

**Figura 59:** Micrografias de uma amostra com adição de hidrogênio (Entrada 15 – TMA/- 10 °C com 15,3 mol-% H<sub>2</sub>)

**Figura 60:** Micrografias de uma amostra com adição de hidrogênio (Entrada 14 – TMA/- 10 °C com 2,3 mol-% H<sub>2</sub>)

**Figura 61:** Micrografia do polietileno em estado de fusão.

**Figura 62:** Micrografia do polietileno com formação de cristais.

**Figura 63:** Esquema do Sistema Vácuo/Argônio utilizado nos experimentos

**Figura 64:** Recipientes de vidro tipo tubos de Schlenk

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Previsão de crescimento dos principais tipos de polietileno comerciais
- Tabela 2:** Relação entre o controle das variáveis de processo e as propriedades finais dos polímeros
- Tabela 3:** Performance e característica dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta para produção de polipropileno nas diferentes gerações
- Tabela 4:** Reagentes e solventes utilizados: pureza e purificação
- Tabela 5:** Gases: pureza e purificação
- Tabela 6:** Performance do complexo níquel-diimina (1) na polimerização do etileno a diferentes temperaturas, cocatalisadores e composição da alimentação dos gases.
- Tabela 7:** Classificação da eficiência dos catalisadores baseados na atividade
- Tabela 8:** Frequência do modo *rocking* dos metilenos
- Tabela 9:** Quantidades e tipos de ramificações dos polietilenos obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$

## GLOSSÁRIO

[mon] : Concentração de monômero

DSC : Calorimetria Diferencial de Varredura

Et : Etila

GPC : Cromatografia de Permeação em Gel

HDPE : Polietileno de alta densidade

i-Pr : Isopropila

LDPE : Polietileno de baixa densidade

LLDPE : Polietileno linear de baixa densidade

MAO : Metilaluminoxano

Me : Metila

Mt : Metal de Transição

metalloc. : Metalloceno

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

$\overline{M}_n$  : Peso Molecular Numérico Médio

$\overline{M}_w$  : Peso Molecular Ponderal Médio

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$  ou DPM : Distribuição de Peso Molecular

Ni-DAD : Complexos de níquel com ligantes diazadieno

P : Cadeia propagante

PE : Polietileno

PhCl : Clorobenzeno

PM : Peso Molecular

R : Radical alquila

R-DAD : R-1,4 diazo 1,3 butadieno

RMN  $^1\text{H}$  : Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton

RMN  $^{13}\text{C}$  : Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

SSA (Successive-Self Nucleation/Annealing) : Técnica de Recozimentos Sucessivos e Auto-Nucleação

TCB : 1,2,4 Triclorobenzeno

TiBA: Triisobutilalumínio

Tg : Temperatura de Transição Vítrea

Tm : Temperatura de Fusão

TMA : Trimetilalumínio

TMS : Tetrametilsilano

Xc : Teor de Cristalinidade

ZN : Ziegler-Natta

$\Delta H_f$ : Entalpia de fusão

## RESUMO

Neste trabalho são descritos os estudos sobre a reação de polimerização do etileno em presença de hidrogênio molecular utilizando como catalisador o complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina de níquel (II) (1), combinado ao trimetilalumínio (TMA) ou ao triisobutilalumínio (TiBA), usando-se como solvente clorobenzeno.

Sintetizou-se os polímeros empregando uma mistura eteno/hidrogênio com diferentes teores de hidrogênio, variando entre 0 e 19,9 mol-% do gás, na alimentação.

A produtividade obtida a 10 °C com o sistema 1/triisobutilalumínio decresce com a adição de hidrogênio, de 499 para 6,7 kg polímero.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, o peso molecular dos polietilenos varia de 365 a 18,6 kg.mol<sup>-1</sup>, enquanto a polidispersão varia entre 3,0 e 1,8, e o grau de ramificação sofre um incremento de 48 para 75 ramificações /1000 átomos de carbono. A temperatura mais baixa (-10 °C) ou com outro cocatalisador (trimetilalumínio) comportamentos mais complexos são observados.

Devido as diferenças no conteúdo de ramificações, os polímeros sintetizados apresentaram diferentes propriedades.

O comportamento morfológico dos polietilenos foi modificado com a entrada de hidrogênio.

## ABSTRACT

This work describes the studies about the obtention of new polyethylenes using the 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaphtenediimine-dichloronickel(II) complex (1) combined with trimethylaluminum and triisobutylaluminum, with chlorobenze as a solvente.

Synthetized the polymers using addition of molecular hydrogen between 0 e 19,9 mol-% in the gas feed.

Productivities obtained at 10°C with the 1/triisobutylaluminum system decrease with the addition of hydrogen, from 499 to 6,7 kg polymer.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, the molecular weight of the polyethylene drops from 365 to 18,6 kg.mol<sup>-1</sup>, the polydispersion drops from 3,0 to 1,8 but the branching degree increases from 48 to 75 branches /1000 backbone carbon atoms. At lower temperatures (-10°C) or with other co-catalyst (trimethylaluminum) more complex behaviors are observed.

Due to differences of branches content, the properties of polymers produced showed differents chemical composition distribution.

The morphology behavior of the polyethylene was modified with the entrance the molecular hydrogen in the gas feed.



## Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

A humanidade tem passado, historicamente, por diferentes “eras”, tendo a cada uma delas associados materiais de maior uso e/ou importância. Tivemos a “Era da Pedra”, a “Era do Bronze”, a “Era do Aço”. Atualmente estamos vivenciando o que muitas pessoas chamam a “Era do Plástico”. A demanda por polímeros usados pela humanidade deverá continuar crescendo durante o século XXI. Estas demandas deverão variar desde os plásticos como *commodities*, que são utilizados mundialmente em elevadas quantidades, até os polímeros do tipo “especialidades”, que possuem maior valor agregado além de atenderem à um amplo leque de aplicações <sup>(1)</sup>.

A produção mundial dos mais variados tipos de polietilenos atinge, atualmente a casa de 46 milhões de toneladas/ano <sup>(2, 3)</sup> e há uma expectativa que a produção mundial de polímeros de *commodities* chegue a casa dos 350 milhões de toneladas/ano no ano de 2020 <sup>(4)</sup>.

O Brasil se encontra hoje entre as dez maiores potências mundiais na fabricação, transformação e consumo de plásticos, com um consumo *per capita* de 17 kg/ano. A média *per capita* mundial situa-se na faixa de 36 kg/ano <sup>(4)</sup>. Não há um só setor da economia brasileira no qual o plástico não esteja presente direta ou indiretamente, sob suas diferentes formas (*commodities*, engenharia, especialidades e compósitos), como nas indústrias de autopeças e montadores; de eletrodomésticos; de telecomunicações; de brinquedos; de cabos de transmissão elétrica e telefônica; de componentes eletrônicos, etc.

O interesse por estes materiais se deve às suas propriedades especiais e à sua grande faixa de aplicação, suprimindo os mais diversos requisitos quanto à forma, resistência mecânica e química, entre outros; de uma maneira eficaz e econômica. Nestas condições, eles têm substituído materiais mais clássicos, tais como o vidro, a madeira e alguns metais, tornando-se muito utilizados hoje em dia. Devido às suas propriedades, outros plásticos serão substituídos por poliolefinas no futuro <sup>(5)</sup>.

Nos últimos anos, por razões econômicas e ambientais, em função da grande demanda industrial e do acelerado desenvolvimento tecnológico, a química tem dado grande ênfase ao desenvolvimento de processos mais seletivos e menos onerosos do ponto de vista energético e ecológico <sup>(6, 7)</sup>. No futuro as poliolefinas continuarão sendo economicamente e

ecologicamente atrativas como materiais, continuando a competir com outros termoplásticos e para utilização como plásticos de engenharia <sup>(8)</sup>.

A Figura 1 dá uma idéia das diferentes famílias de produtos que podem ser obtidos, quando se emprega novos catalisadores e novos processos tecnológicos. Iniciando pela matéria-prima (olefinas), passando pelas novas *commodities* de poliolefinas, indo em direção das poliolefinas de alto valor agregado e chegando aos plásticos de engenharia..

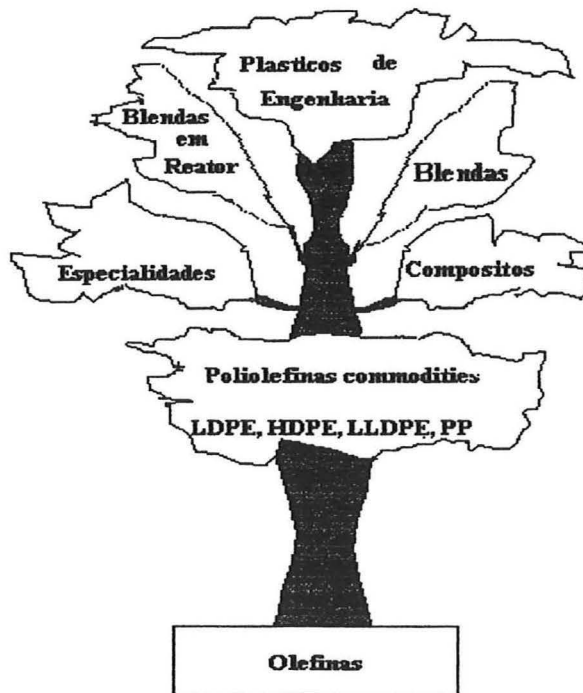


Figura 1: Materiais poliolefinicos <sup>(9)</sup>

Os catalisadores acabam sendo peças chaves não apenas no controle das principais propriedades do polímero mas, também, em relação ao aspecto econômico dos processos de polimerização <sup>(10, 11)</sup>. A tendência é o desenvolvimento de novos catalisadores, novos processos e novos materiais <sup>(8)</sup>.

O grande avanço na produção das poliolefinas se deveu a descoberta dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta nos meados dos anos 50. De lá para cá, a comunidade científica e acadêmica, vem buscando desenvolver diferentes sistemas catalíticos que sejam capazes de produzir novos materiais poliméricos, além de otimizar a produção dos polímeros atuais. As inovações tecnológicas, que marcaram internacionalmente a indústria de termoplásticos até a década de 70, estavam relacionadas principalmente com o aumento da produtividade das plantas, o desenvolvimento de novos processos e o aprimoramento dos existentes,

contribuindo para uma sistemática de redução do custo de produção de resinas básicas, ou *commodities* <sup>(12)</sup>.

A maioria dos processos industriais para a produção de poliolefinas, atualmente emprega catalisadores Ziegler-Natta do tipo heterogêneos <sup>(13, 14)</sup>. Entretanto, a partir da década de 80, os catalisadores do tipo metalocênicos impulsionaram o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de olefinas <sup>(13, 15-17)</sup>.

A partir da metade da década de 90, uma nova classe de catalisadores à base de níquel e paládio, desenvolvidos por Brookhart e colaboradores <sup>(18)</sup>, despertou grande interesse e vem sendo bastante estudados no meio científico. Uma das razões é devido ao fato de que, até então, a rota sintética mais utilizada para a preparação de polietilenos ramificados, consistia em copolimerizar o etileno com outros monômeros, como por exemplo: buteno-1, hexeno-1, octeno-1 e deceno-1. Já com os catalisadores de níquel é realizada apenas uma homopolimerização do etileno podendo-se obter um polímero com as características semelhantes aos dos copolímeros citados acima. Com isso, temos um menor custo de produção e obtemos materiais com propriedades inovadoras.

Além disso, estes sistemas possuem alta atividade, facilidade de síntese e manuseio, e tolerância com olefinas funcionalizadas, como metacrilato e acetato de vinila, comparado com os catalisadores metalocênicos empregados comercialmente <sup>(19)</sup>.

A união dos diferentes aspectos expostos acima, levou-nos a estudar estes novos catalisadores de polimerização de olefinas que apresentam alta atividade, seletividade e, que são economicamente viáveis. O presente trabalho tentou elucidar o que acontece com um dos catalisadores proposto por Brookhart, quando submetido à polimerização com eteno, na presença de hidrogênio, e quais são as propriedades dos polietilenos sintetizados.

Inúmeros trabalhos de pesquisa têm sido realizados com a finalidade de estudar diferentes catalisadores e sistemas catalíticos na homopolimerização de etileno e  $\alpha$ -olefinas. No entanto, o efeito do hidrogênio nas polimerizações, normalmente é pouco estudado. Em particular, no caso dos catalisadores níquel-diimina, nenhuma descrição do efeito da adição do hidrogênio na polimerização do etileno é atualmente disponível.

Esta tese de mestrado teve como objetivo estudar o efeito da introdução de hidrogênio durante a homopolimerização de etileno em meio homogêneo na presença de um complexo de níquel-diimina.

Pretendeu-se estudar e discutir a influência de diferentes cocatalisadores e diferentes temperaturas, na atividade do catalisador e na estrutura dos polímeros formados.

No segundo capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica onde são abordados os principais tipos de polietilenos comerciais, a evolução dos diferentes sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta desenvolvidos até o momento para a produção de polietilenos, os complexos Ni-diimina (catalisadores de Brookhart a base de níquel e ligantes diiminas) e comenta-se alguns efeitos observados nas reações de homopolimerização com estes catalisadores.

O terceiro capítulo constitui-se dos procedimentos experimentais utilizados na síntese do precursor catalítico, nas polimerizações de etileno, e suas respectivas caracterizações. Analisou-se as propriedades dos polímeros formados fazendo-se uso das técnicas de cromatografia de exclusão de tamanho – GPC ou SEC ( $M_n$ ,  $M_w$  e DPM), calorimetria diferencial de varredura - DSC ( $T_m$  e percentual de cristalinidade), infravermelho - IV, ressonância magnética nuclear - RMN de  $H^1$  e  $C^{13}$  (identificar o tipo e a quantidade de ramificações nos polietilenos), Densidade (cristalinidade) e Microscopia Eletrônica (estrutura e morfologia).

No quarto capítulo, apresentam-se os resultados experimentais obtidos e discute-se, de acordo com a revisão bibliográfica e os resultados da literatura científica.

No quinto capítulo, colocam-se as conclusões obtidas com este trabalho, e apresentam-se algumas perspectivas para outros novos trabalhos.

## Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Histórico

As poliolefinas desempenham um importante papel na indústria química moderna. A produção mundial de polímeros movimenta uma indústria de grande porte, que envolve atualmente, a manufatura de cerca de 73 milhões de toneladas/ano. Do total de polímeros, as poliolefinas são o segmento da indústria polimérica que mais tem crescido nos últimos anos. E, dentre as poliolefinas, o polietileno desempenha um papel muito importante, estimando-se que somente ele seja o responsável pela produção de aproximadamente 46 milhões de toneladas/ano <sup>(2, 20)</sup> do total mundial. Dentre os diversos polietilenos, o que mais tem sofrido maior aumento de consumo é o polietileno de baixa densidade (LDPE).

Novas tecnologias para a produção de poliolefinas tem se constituído num ponto de enorme competição internacional. E um dos próximos desafios das indústrias petroquímicas será o de substituir certos polímeros de alto valor agregado, por materiais que sejam recicláveis e de baixo custo. E justamente, são as poliolefinas, o grupo de polímeros capazes de apresentar um preço menor e apresentar um amplo domínio de aplicação. Além disso, são facilmente recicláveis e facilmente se encaixam no conjunto de critérios econômicos e ecológicos atualmente desejáveis ou adotados internacionalmente <sup>(5, 6, 8)</sup>.

O desenvolvimento histórico das poliolefinas começou quando Von Pechman e, Bamberger e Tschirner, obtiveram um sólido de polimetileno pela decomposição de diazometano em 1889 e 1900, respectivamente <sup>(21)</sup>.

O começo na produção das poliolefinas se deu a partir da descoberta em 1933 do polietileno obtido através de alta pressão e temperatura, com uma pequena quantidade de oxigênio <sup>(22)</sup>. Modificou-se com o surgimento dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta nos meados dos anos 50, que produziu polietileno a baixa pressão e temperatura, simplificando o processo de produção. Simultaneamente a estes catalisadores, outros sistemas catalíticos foram desenvolvidos. Um pela Phillips usando catalisador de trióxido de cromo suportado em sílica e outro, pela Standard Oil usando óxido de molibdênio suportado em alumina. Este último processo não teve sucesso comercial. As propriedades dos polímeros obtidos eram comparáveis às dos materiais produzidos com os catalisadores de Ziegler-Natta. Contudo, este



polietilenos possuem uma larga distribuição de peso molecular e de composição <sup>(23, 24)</sup>. Em contrapartida, a partir da década de 80, surgiu a classe de catalisadores do tipo metalocênicos, capazes de controlar a distribuição de composição, a distribuição de peso molecular, a incorporação de vários tipos de comonômero assim como sua estereorregularidade <sup>(3, 8, 25)</sup>.

Os sistemas catalíticos baseados em metallocenos apresentavam um custo muito elevado quando comparado com catalisadores Ziegler-Natta e Phillips, o que durante muito tempo, restringiu sua utilização. Entretanto, com as freqüentes inovações em sua composição química e preparação, a produtividade destes sistemas tem cada vez mais aumentado e, conseqüentemente, o seu custo vem caído <sup>(12)</sup>.

Em 1997, foram consumidos 120.000 toneladas de polietileno produzido através da catálise por metallocenos, só na Europa; o consumo mundial foi de 535.000 toneladas, sendo que em 2001 está previsto um aumento do consumo para 450.000 t/ano na Europa e 2.030.000 t/ano no mundo todo <sup>(16)</sup>.

Desde 1995 uma nova classe de catalisadores, à base de complexos de níquel desenvolvidos por Brookhart e colaboradores, vem despertando interesse e foram utilizados para a estruturação do processo industrial Versipol da E. I. du Pont de Nemours <sup>(18, 26)</sup>.

Patente recente <sup>(26)</sup> tem divulgado a possibilidade de serem obtidos novos polímeros de etileno, empregando-se catalisadores do tipo não metalocênicos, com diferentes taxas de ramificação e, portanto, com diferentes propriedades tais como peso molecular, microestrutura, cristalinidade e propriedades mecânicas <sup>(27)</sup>.

Destaca-se neste processo, que as ramificações, originam-se durante o crescimento da cadeia sem a necessidade do uso de comonômeros (*chain walking*), significando grande ganho na flexibilidade dos processos industriais, com diminuição de custos operacionais e maior produtividade.

## 2.2. Tipos de Polietilenos

A estrutura básica de um polietileno (PE) é uma cadeia contendo  $n$  unidades monoméricas do tipo  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ . No polietileno comercial, o grau de polimerização  $n$ , varia entre 400 e 50.000. Os polietilenos são geralmente classificados em quatro famílias: polietileno de alta densidade (HDPE – *High Density Polyethylene*), polietileno de baixa densidade (LDPE – *Low Density Polyethylene*), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE

– *Linear Low Density Polyethylene*) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE - *Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene*)<sup>(28)</sup>. Recentemente, polietileno de muito baixa densidade (VLDPE – *Very Low Density Polyethylene*) e polietileno de ultra-baixa densidade (ULDPE – *Ultra Low Density Polyethylene*), tem se incorporado à família dos polietilenos. A principal diferença entre eles é a sua rigidez e densidade, conforme mostra a Figura 2<sup>(3)</sup>. Cabe destacar que, dependendo da fonte de consulta, os valores de densidade para uma ou outra classificação dos polietilenos pode variar.

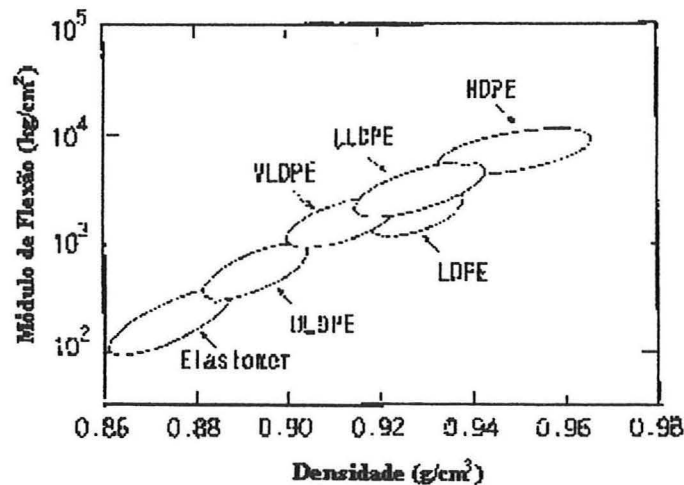


Figura 2: Variação da rigidez e da densidade dos vários tipos de polietilenos<sup>(3)</sup>

As propriedades determinantes pelas características dos diversos polietilenos são peso molecular; distribuição de peso molecular; tipo, tamanho e distribuição das ramificações na cadeia principal<sup>(29)</sup>.

O mercado de LLDPE e HDPE tem crescido substancialmente nos últimos anos, uma estimativa do volume de produção dos principais polietilenos está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Previsão de crescimento dos principais tipos de polietileno comerciais <sup>(22)</sup>

Tipo de Polietileno	Volume de Produção (bilhões de libras)	
	1997	2015
LDPE	34,1	27,9
LLDPE	20,3	136,8
HDPE	41,1	142,1

### 2.2.1. Polietileno Convencional de Baixa Densidade (LDPE)

O polietileno de baixa densidade (LDPE) convencional, mostrado esquematicamente na Figura 3, é um homopolímero produzido a altas pressões (2000 atm/Processo ICI - 3000 atm/Processo BASF) e a altas temperaturas (250 °C - 300 °C), condição característica da polimerização via processo iniciado por radicais livres <sup>(23)</sup>. As condições extremas de polimerização para obtenção do LDPE demandam considerável capital de investimento, por isso, atualmente quase não há novas plantas industriais para a produção deste tipo de polímero <sup>(2)</sup>.

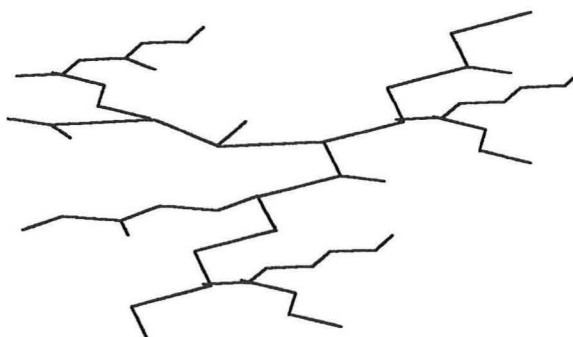


Figura 3: Polietileno Convencional de Baixa Densidade (LDPE) <sup>(30)</sup>

Suas moléculas são muito ramificadas contendo ramificações curtas (SCB – Short Chain Branches) e ramificações longas (LCB – Long Chain Branches). O comprimento das ramificações é aleatório devido ao mecanismo de crescimento radicalar, sendo a maior parte de cadeia curta (tipicamente 4 a 6 átomos de carbono) e outras que podem chegar a atingir comprimento polimérico <sup>(31)</sup>. A densidade destes polietilenos varia entre 0,915 g/cm<sup>3</sup> e 0,930 g/cm<sup>3</sup> <sup>(23)</sup>.



Os principais processos industriais de polimerização de etileno via radical livre são realizados em dois tipos diferentes de reatores que, por sua vez, originam diferentes estruturas de polietilenos de baixa densidade. Um deles é produzido em reator autoclave (ICI/1938) e, o outro, em reator tubular (BASF/1941). Os polímeros obtidos por autoclave possuem três vezes mais ramificações longas (20 LCB/1000 C) do que os produzidos por reator tubular (7 LCB/1000 C)<sup>(32)</sup>. Um esquema destes polietilenos pode ser observado na Figura 4.

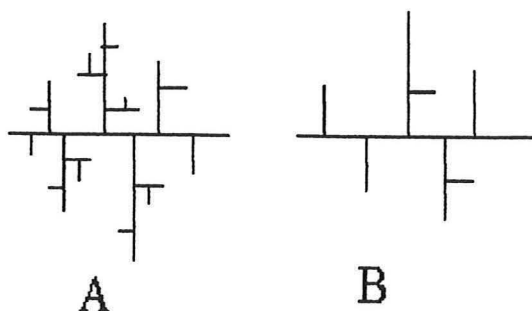


Figura 4: Ramificações produzidas em um reator autoclave (A = 20 LCB/1000 C) e em um reator tubular (B = 7 LCB/1000 C)<sup>(23)</sup>.

Os reatores tubulares são mais frequentemente utilizados do que o de autoclave. A cristalinidade média destes polietilenos varia entre 40% a 60%, a temperatura de fusão varia entre 105°C e 115°C e, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é de - 120 °C<sup>(33)</sup>.

As reações via radical livre, normalmente são realizadas com iniciadores como o oxigênio ( $\leq 300$  ppm) ou peróxidos orgânicos<sup>(28,33)</sup>.

Estes polietilenos tem boas propriedades mecânicas (alongamento e ruptura), flexibilidade, resistência ao impacto e fluidez do fundido, boa resistência a solventes e a oxidação, e são bons isolantes térmicos<sup>(33)</sup>, sendo muito utilizados na confecção de embalagens flexíveis, revestimentos de cabos elétricos e filmes<sup>(34)</sup>.

### 2.2.2. Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

O Polietileno de Alta Densidade, mostrado esquematicamente na Figura 5, tem uma estrutura linear, e sempre apresenta um pequeno número de ramificações, as quais são deliberadamente introduzidas pela copolimerização de eteno e  $\alpha$ -olefinas<sup>(35)</sup>. Estes

polietilenos são semicristalinos possuindo uma cristalinidade alta situada entre 60% e 90%. Sua temperatura de fusão está situada entre 128 °C e 135 °C. Sua densidade varia entre 0,960 g/cm<sup>3</sup> e 0,970 g/cm<sup>3</sup> para os homopolímeros e, 0,940 g/cm<sup>3</sup> a 0,958 g/cm<sup>3</sup> para copolímeros de  $\alpha$ -olefinas, usualmente contendo 1-buteno e 1-hexeno <sup>(36)</sup>. Um homopolímero típico tem normalmente uma cristalinidade de 94 % e uma densidade entre 0,960-0,965 g/cm<sup>-1</sup> <sup>(23)</sup>.



Figura 5: Polietileno de Alta Densidade (HDPE) <sup>(30)</sup>

Este polietileno é preparado industrialmente com catalisadores Ziegler-Natta ou com catalisadores de trióxido de cromo suportado em sílica (Phillips).

Na polimerização em Suspensão, processo da Phillips Petroleum (1961), a reação é realizada numa temperatura entre 85 °C e 110 °C e a pressão de 30 atm, em um reator em loop com catalisador de trióxido de cromo, mostrado na Figura 6. Tanto o catalisador como as partículas de polímero estão em suspensão em um solvente inerte. Os catalisadores de trióxido de cromo suportados exibem alta atividade, produzindo 3 a 10 kg de HDPE/g catalisador. O peso molecular é controlado pela temperatura de reação e a adição de hidrogênio, não é normalmente requerida <sup>(37)</sup>.

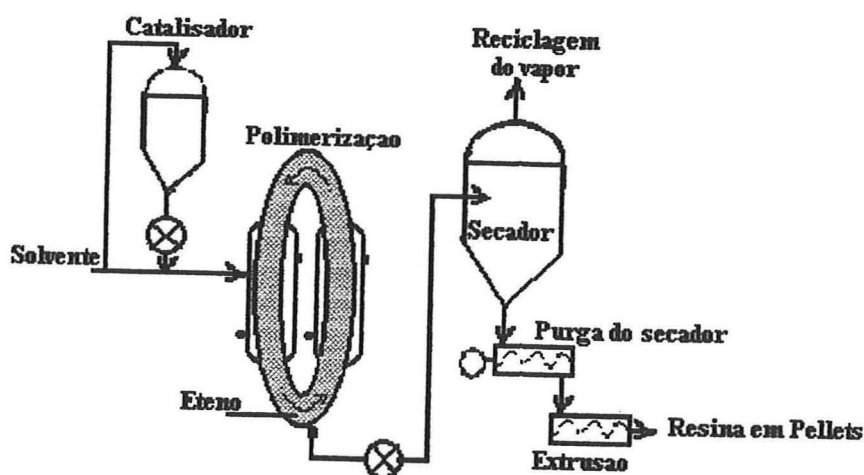


Figura 6 : Reator em loop do Processo Phillips <sup>(37)</sup>

Na polimerização em solução, processo da Du Pont, Figura 7, a temperatura é de 150°C e, eteno, solvente, catalisador e hidrogênio são continuamente adicionados no reator a uma pressão de 79 atm. Este processo utiliza catalisador Ziegler-Natta de tetracloreto de titânio, oxicloreto de vanádio e tributilalumínio <sup>(37)</sup>. Esta tecnologia é preferencialmente utilizada na produção de polímeros homogêneos de comparável baixo peso molecular e estreita distribuição de peso molecular <sup>(38)</sup>.

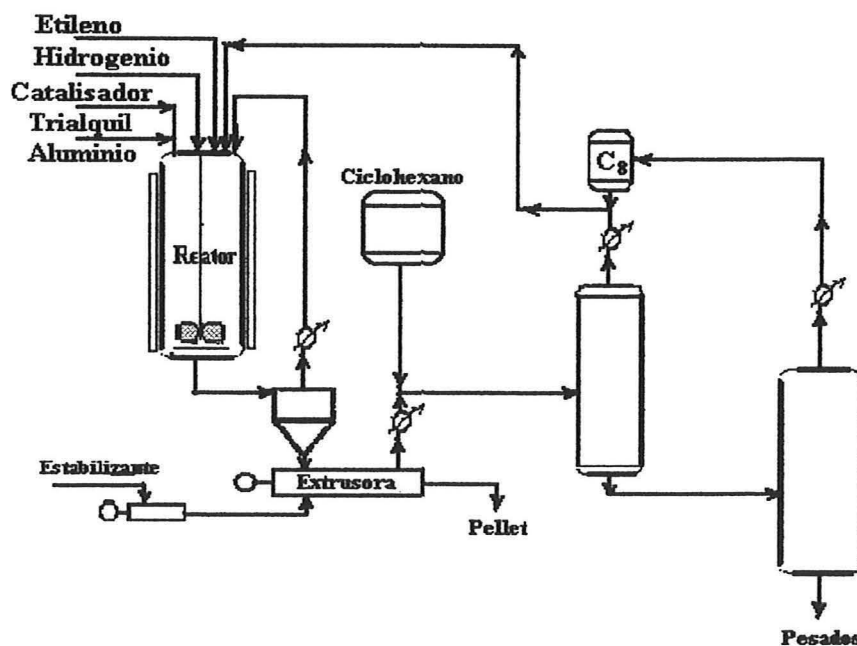


Figura 7: Processo de polimerização em solução da DuPont <sup>(37)</sup>

O processo em fase gasosa que é capaz de produzir tanto de HDPE como LLDPE, foi introduzido pela Union Carbide em 1968, está representado na Figura 8. A tecnologia em fase gasosa é flexível, empregando diferentes sistemas catalíticos capazes de polimerizar etileno a baixa pressão <sup>(37)</sup>. A chave do sucesso deste processo, chamado de *UNIPOL*, são as propriedades dos catalisadores que operam a baixas pressões e temperatura e que podem ser utilizados em uma fase gás num reator de leito fluidizado. Os catalisadores tem um efeito importante na produtividade, peso molecular, distribuição do peso molecular, cinética de copolimerização e grau de estereorregularidade dos polímeros obtidos. Além disso, o tamanho, a forma e a porosidade (morfologia) da partícula de catalisador desempenha um importante papel na morfologia do polímero resultante <sup>(39,40)</sup>.

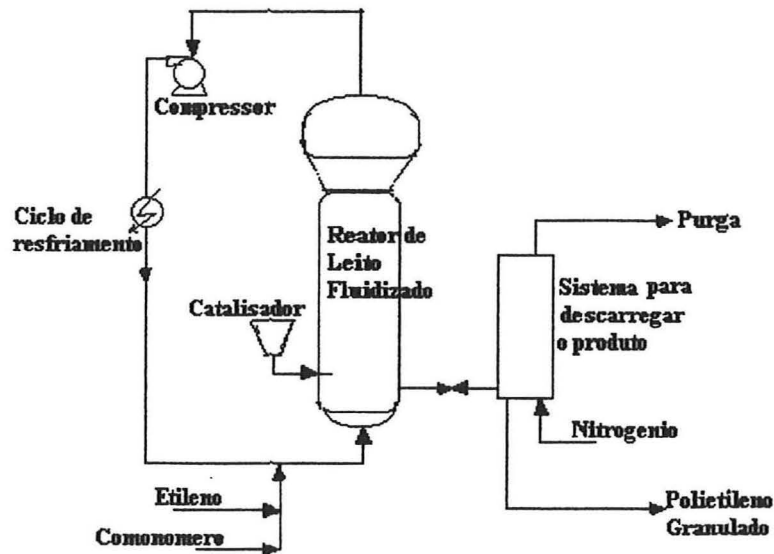


Figura 8: Reator do processo fase gás UNIPOL para produção de HDPE e LLDPE da Union Carbide <sup>(40)</sup>

O processo *UNIPOL I* é realizado a uma temperatura de 115 °C e pressão de 21 atm, com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de terceira geração ( $MgCl_2/Éster/TiCl_4/AlEt_3/Éster$ ), produzindo polímeros com distribuição de peso molecular larga, controlada por hidrogênio. A produtividade do catalisador situa-se na faixa de 9 kg PE/g de catalisador. O 1-buteno é frequentemente utilizado como comonomero para controlar a densidade do polímero. O catalisador é sensível ao hidrogênio, que é utilizado para controlar o peso molecular <sup>(37)</sup>.

Com relação a estrutura da cadeia, polímeros lineares, como o HDPE, especialmente quando o peso molecular é suficientemente alto, possuem como característica o entrelaçamento entre cadeias que são responsáveis por um grande número de propriedades incluindo a solubilidade e viscosidade do fundido <sup>(1)</sup>.

As suas principais propriedades são resistência ao impacto e química, e alta rigidez, devido ao baixo grau de ramificação, baixo alongamento e alta cristalinidade. Por causa do seu alto grau de cristalinidade e, a diferença de refração entre a fase amorfa e a fase cristalina, o HDPE é translúcido com menor transparência do que o LDPE. Adicionalmente, a complexa estrutura morfológica do HDPE, com ligações secundárias entre as esferulitas, ajudam a diminuir a transparência. A maior área de aplicação dos HDPE é na obtenção de produtos de moldagem e por sopro, além de tubos para água e gás <sup>(36)</sup>.

### 2.2.3. Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)

O Polietileno Linear de Baixa Densidade, Figura 9, é caracterizado por moléculas lineares sem ramificações longas, sendo comum a presença de ramificações curtas. Comercialmente o LLDPE é um copolímero randômico de etileno e  $\alpha$ -olefinas, usualmente 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou misturas deles. Devido ao baixo teor de ramificações, estes polímeros possuem cristalinidade entre 25% e 75%, sua temperatura de fusão situa-se entre 122°C e 133°C e, sua densidade pode variar entre 0,915 g/cm<sup>3</sup> e 0,970 g/cm<sup>3</sup> (38).

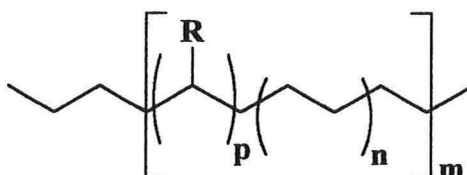


Figura 9: Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE) (30)

O primeiro processo comercial de produção de LLDPE foi realizado empregando polimerização em solução, criado pela Du Pont em 1962. Neste processo era realizado a copolimerização de 1-octeno e etileno, com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo. Atualmente o polietileno linear de baixa densidade pode ser produzido comercialmente com catalisadores: Ziegler-Natta heterogêneo, à base de cromo, metallocenos e, ainda, com Ziegler-Natta e metalloceno simultaneamente.

Em 1977 a Union Carbide anunciou o desenvolvimento de um processo em fase gás e a baixa pressão, para produção de LLDPE (41).

Por outro lado, a Dow Chemical anunciou a linha de LLDPE, chamada comercialmente de DOWLEX, produzido via um processo em solução, e a Du Pont, anunciou uma expansão da capacidade de seu processo em solução, chamado SCLAIRTECH. O processo da Dow Chemical utiliza como comonômero 1-octeno e, o da DuPont, 1-hexeno (41).

Posteriormente outros processos distintos foram criados como os de fase gás da British Petroleum (INNOVENE) com catalisador Ziegler-Natta de terceira geração (MgCl<sub>2</sub>/Éster/TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub>/Éster); e o da empresa Montell (SPHERILENE) com catalisador Ziegler-Natta de quarta geração (MgCl<sub>2</sub>/Diéster/TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub>/Silano) utilizando copolímeros

de alfa-olefinas que vão do propeno até o 1-octeno originando uma distribuição de peso molecular que vai de estreita à larga, controlada por hidrogênio.

Entre os processos que utilizam catalisadores a base de cromo está o processo em suspensão da Phillips Petroleum que utiliza como comonômero o 1-buteno e, onde o catalisador de cromo está suportado em sílica. O catalisador Phillips é menos ativo do que o Ziegler-Natta <sup>(31)</sup>. A distribuição de peso molecular obtida é larga. Já um exemplo de processo que utiliza catalisador metalocênico é o em solução da Dow Chemical, que produz polietilenos da chamada linha ENGAGE (elastômeros e terpolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefinas) <sup>(42)</sup>.

Por fim há um processo industrial que utiliza dois catalisadores diferentes, que é o processo Misto da Borealis (BORSTAR). Nele há a presença de dois reatores, um loop em suspensão e outro em fase gás. Um deles utiliza catalisador Ziegler-Natta e, o outro, utiliza catalisador metalloceno, ambos suportados. Os copolímeros de etileno podem ser produzidos com alfa-olefinas superiores, podendo chegar a ter até quadripolímeros. Com este processo pode ser controlada a composição, o peso molecular e a distribuição de peso molecular. Este processo produz polietilenos bimodais, originando uma DPM larga.

O LLDPE compete com o LDPE convencional em parte do mercado de polímeros. O mercado de polietilenos LDPE/LLDPE esta dividido em cinco áreas de aplicação: filme, moldagem por injeção, tubos e cabos, rotomoldagem, e outros. O sucesso do LLDPE no mercado tem sido, em grande parte, devido as melhores propriedades físicas oferecidas em relação ao LDPE <sup>(31, 38)</sup>.

#### **2.2.4. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)**

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) é um polietileno de alta densidade que possui peso molecular acima de  $3 \times 10^6$  Daltons, dez vezes maior do que o HDPE de alto peso molecular. Ele é obtido com catalisador Ziegler-Natta, similar ao empregado para produzir HDPE convencional, a maioria pelo processo em solução. Tanto o HDPE como o UHMWPE são quimicamente idênticos. O polietileno formado praticamente não apresenta ramificações e apresenta-se na forma de um pó fino. A cristalinidade do UHMWPE é tipicamente cerca de 45%.



Este polietileno devido as suas propriedades, principalmente ao alto peso molecular, compete com os plásticos de engenharia. A longa cadeia molecular lhe confere uma combinação de propriedades únicas: maior resistência à abrasão; alta resistência ao impacto; boa resistência à corrosão, a choque e ruídos, à radiação; boa resistência à fadiga cíclica, etc. O UHMWPE pode ser processado por moldagem por compressão ou extrusão por soco. Suas principais aplicações são no processo químico, indústria s de alimentos e bebidas, implantes médicos <sup>(43)</sup>, mineração, indústrias têxteis e transporte <sup>(44)</sup>.

### **2.2.5. Polietileno de Ultra Baixa Densidade (ULDPE ou VLDPE)**

Recentemente, catalisadores e processos de polimerização tem sido desenvolvidos para fechar a lacuna entre o polímero EPM (*Amorphous Ethene/Propene*) e LLDPE. Como resultado de uma distribuição mais uniforme de comonômero e a cristalinidade originou-se o polietileno VLDPE (*Very Low Density Polyethylene*), com uma densidade ao redor de 0,900 g/cm<sup>3</sup> <sup>(8, 9)</sup>. Os LLDPE de densidades entre 0,89 g/cm<sup>3</sup> e 0,91 g/cm<sup>3</sup> são chamados de VLDPE <sup>(45)</sup>. A definição surgiu do jargão industrial instituído pela Dow (*Ultra Low Density*) e pela Union Carbide (*Very Low Density*) <sup>(46)</sup>.

Os catalisadores desenvolvidos por Brookhart de complexos de dibrometo de Ni e Pd contendo ligantes de  $\alpha$ -diimina com substituintes volumosos, produzem polietilenos VLDPE que possuem um alto grau de ramificação, muito maiores dos que os observados no LDPE. O efeito da ramificação é mais marcante nos catalisadores de Pd do que nos de Ni <sup>(31)</sup>.

No caso dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, estudos para controlar a estrutura molecular, como peso molecular, distribuição de peso molecular e distribuição de composição, tem sido extensamente estudados, porque este controle leva necessariamente para o desenvolvimento de VLDPE e ULDPE <sup>(3)</sup>.

São utilizados na área de embalagens e filmes flexíveis devido as suas propriedades óticas e alta flexibilidade. Também são utilizados em algumas blendas para aumentar a resistência ao impacto a baixas temperaturas <sup>(46)</sup>.

### 2.3. Aplicações dos polietilenos

Através da revisão bibliográfica, pode-se verificar que a faixa de produtos à base de etileno obtido com diferentes catalisadores parece quase ilimitado.

A estrutura e propriedades destes polietilenos estão relacionadas ao tipo de estrutura macromolecular e esta, por sua vez, está relacionada ao tipo de catalisador e aos processos de polimerização, como pode ser visto na Figura 10.

As diferenças estruturais dos polietilenos é consequência da presença ou não de ramificações, do tamanho e da distribuição das ramificações, do peso molecular e da distribuição de peso molecular.

A Tabela 2, mostra como as propriedades dos produtos podem ser obtidas através de variáveis dos processos de polimerização:

Tabela 2: Relação entre o controle das variáveis de processo e as propriedades finais dos polímeros <sup>(47)</sup>

Propriedades	Variáveis de processo
Peso Molecular	Razão Etileno/Hidrogênio Temperatura
Distribuição de Peso Molecular	Tipo de Catalisador Temperatura Razão Etileno/Comonômero
Ramificações curtas (SCB), Densidade	Razão Etileno/Comonômero Tipo de Comonômero ( $\alpha$ -olefinas de C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> )
Distribuição de ramificações	Tipo de Catalisador Condições de Operação

Assim, o sistema catalítico e o tipo de processo de polimerização determinam as propriedades finais dos polímeros, como as: óticas, térmicas, mecânicas, reológicas e elétricas <sup>(15)</sup>.

A escolha de um polietileno para qualquer aplicação em particular é usualmente um compromisso entre as várias propriedades <sup>(29)</sup>.

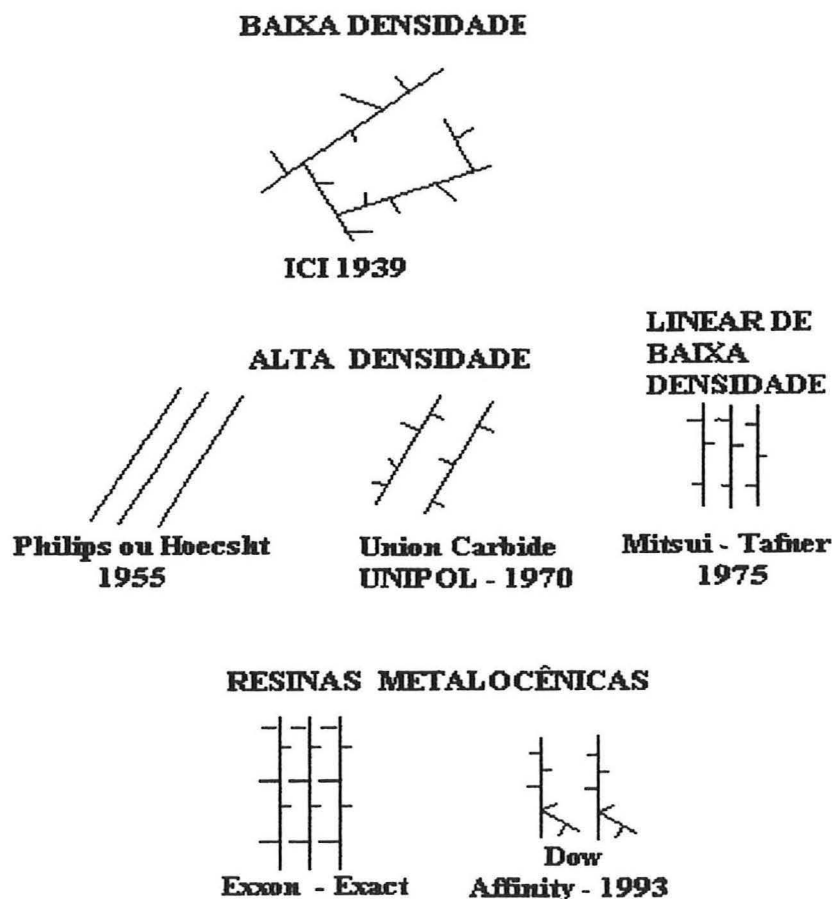


Figura 10: Evolução dos diversos tipos de polietilenos comerciais <sup>(48)</sup>

#### 2.4. Catalisadores Ziegler-Natta

Denominam-se de catalisadores Ziegler-Natta complexos formados por dois componentes: um *sal de metal de transição*, principalmente dos grupos 4 a 10 (como:  $TiCl_4$  ou  $TiCl_3$ ) e um *composto organometálico* de metais dos grupos 1, 2, 13 e 14, principalmente compostos alquil-alumínio (como:  $Al(C_2H_5)_3$  (TEA - trietilalumínio),  $Al(i-C_4H_9)_3$  (TiBA - triisobutilalumínio),  $Al(C_2H_5)_2Cl$  (DEAC - cloreto de dietilalumínio),  $Al(CH_3)_3$  (TMA - trimetilalumínio) <sup>(10, 13, 31)</sup>.

A base da atividade catalítica está em um fenômeno comum que é a interação da dupla ligação da olefina com o metal de transição, conforme mostra a Figura 11. A olefina se coordena ao metal pela ligação  $\sigma$  doando parte da sua densidade eletrônica, facilitando a sua inserção na ligação metal-cadeia polimérica. Quanto maior for a retrodoação  $\pi-\pi^*$  dos orbitais preenchidos do metal, para os orbitais  $\pi^*$  (antiligante) da olefina, mais forte será a ligação

ligação metal-olefina, havendo uma desativação da dupla ligação com tendência para a formação, no caso limite, de metalacilos estáveis <sup>(31, 49)</sup>.

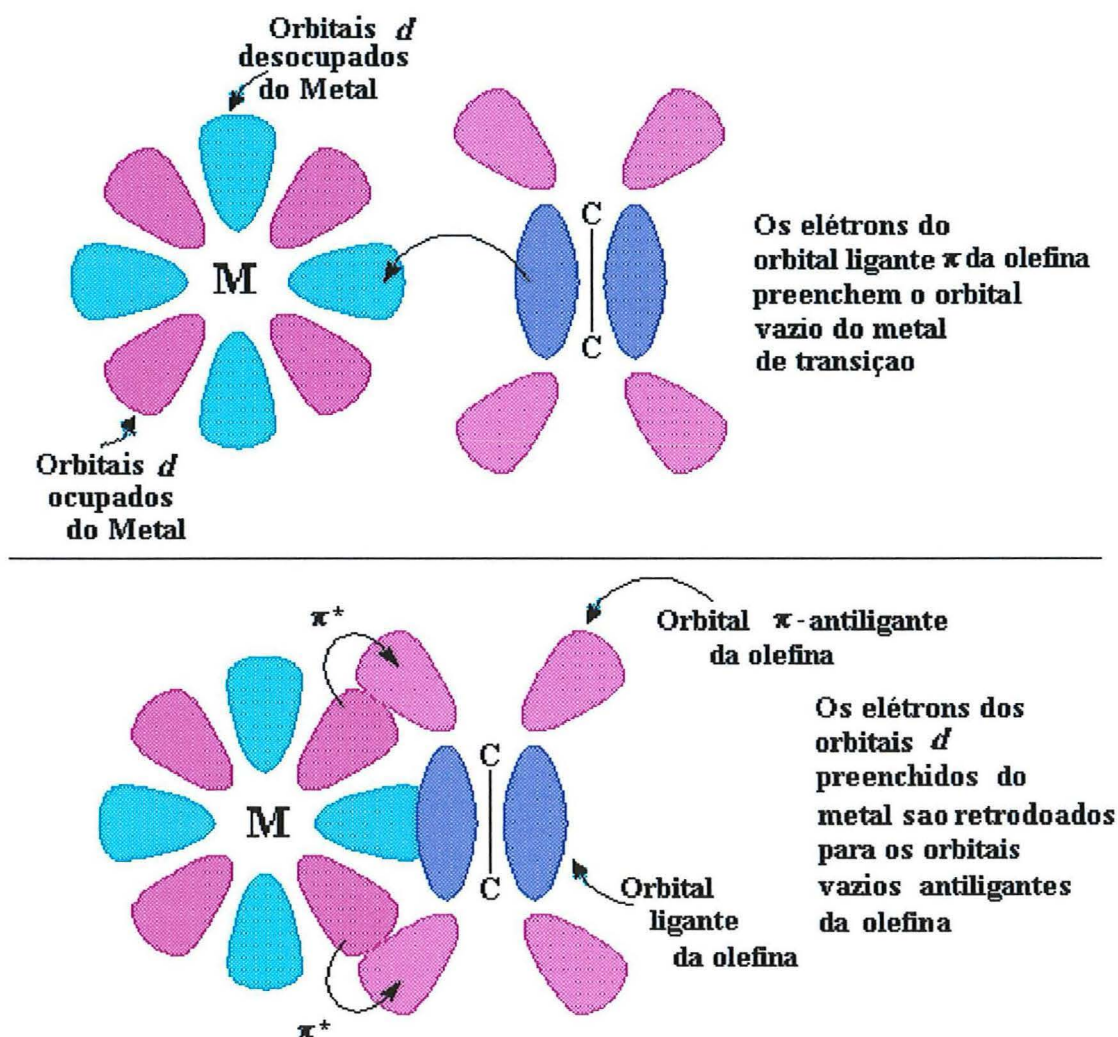


Figura 11: Coordenação entre a olefina e o metal de transição

A principal característica destes catalisadores é o controle estereoquímico da reação de polimerização. Existem cinco gerações de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos <sup>(6)</sup>, conforme mostrado na Tabela 3, que são definidas para o polipropileno, mas que são aplicadas também para o polietileno. Sendo que o desenvolvimento destas várias gerações de sistemas catalíticos ocorreu na direção do:

- *aumento de atividade*, procurando uma maior quantidade de produto por unidade molar de catalisador e, com isso, eliminando a necessidade de desativação do catalisador e remoção dos resíduos catalíticos;

- *aumento da seletividade e estereoespecificidade*, aumentando a quantidade de um determinado produto da reação eliminando a etapa de produção em que se extraí os polímeros de baixo peso molecular e a fração de polímeros atáticos;
- possibilidade de *regular o peso molecular e a distribuição de peso molecular*;
- *controle da morfologia e tamanho da cadeia* do polímero formado produzindo polímeros com densidade controlada; desenvolvimento de processos industriais de maior flexibilidade quanto ao uso de diferentes tipos de catalisadores.

Tabela 3: Performance e característica dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta para produção de polipropileno nas diferentes gerações <sup>(6)</sup>

Geração	Sistema Catalítico	Produtividade ( kg PP/g cat)	Índice de Isotaticidade (%)	Morfologia
Primeira	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> 0,33AlCl <sub>3</sub> + DEAC <sup>a)</sup>	2 – 4	90 – 94	Pó
Segunda	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + DEAC	10 – 15	94 – 97	Granular
Terceira	TiCl <sub>4</sub> /Ester/MgCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> <sup>b)</sup> /Ester	15 – 30	90 – 95	Esférica
Quarta	TiCl <sub>4</sub> /Diester/MgCl <sub>2</sub> + TEA <sup>c)</sup> /Silano	30 – 60	95 – 99	Esférica
Quinta	TiCl <sub>4</sub> /Dieter/MgCl <sub>2</sub> + TEA	100 - 130	96 – 99	Esférica

a) DEAC: Cloreto de dietil Alumínio

b) AlR<sub>3</sub>: Trialquil Alumínio

c) TEA: Trietil Alumínio

Para a produção de polietilenos são utilizados tanto catalisadores Ziegler-Natta homogêneos (presença de um único tipo de sítio reacional), como heterogêneos (presença de multi-sítios reacionais) <sup>(50)</sup>. Um modelo das estruturas das cadeia pode ser visto na Figura 12. Nas cadeias de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos ocorre a formação de cadeia com PM e ramificações médios, cadeia com alto PM e baixa ramificação e cadeia com baixo PM e alta ramificação. Já nos catalisadores Ziegler-Natta homogêneos ocorre o surgimento de cadeias com PM e ramificações uniformes <sup>(12)</sup>.

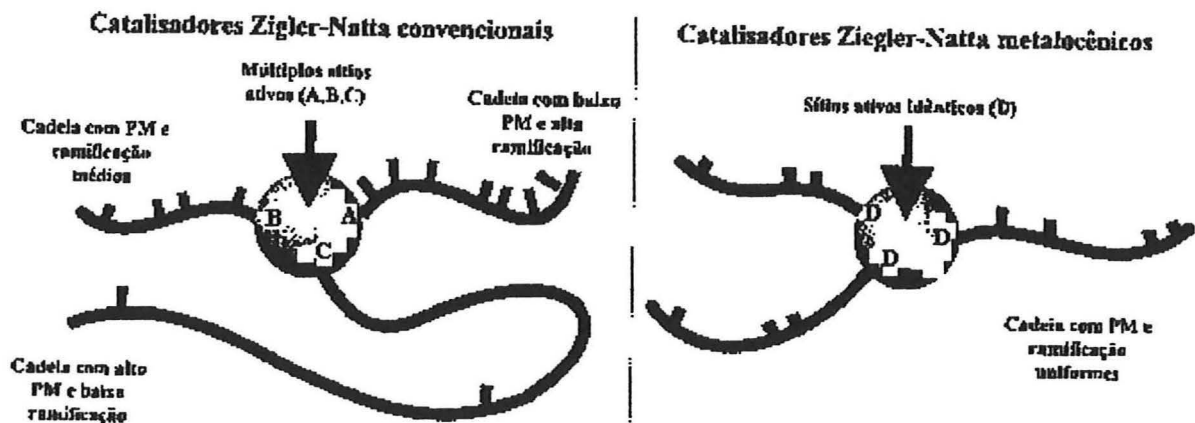


Figura 12: Estrutura das cadeias de polímeros em dois tipos diferentes de catalisadores Ziegler-Natta <sup>(12)</sup>

A catálise homogênea não obteve sucesso imediato no campo industrial, devido às questões tecnológicas que envolvem a separação dos catalisadores dos produtos de reação, do volume de solventes, entre outros, e que leva a custos operacionais que chegam, em bom número de casos, a impedir a industrialização de processo catalíticos em fase homogênea <sup>(51)</sup>.

Algumas desvantagens atribuídas à utilização dos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são: não há controle do grau de incorporação e distribuição do comonômero na cadeia; a distribuição de pesos moleculares é larga, normalmente entre 4 e 12 (não é necessariamente uma desvantagem, já que favorece a reologia e a cristalização); habilidade de incorporar apenas alfa-olefinas menores.

Pode-se controlar as propriedades dos polímeros formados através de algumas variações reacionais. Para modificar-se o peso molecular, pode-se alterar a temperatura de polimerização ou adicionar-se um agente de transferência de cadeia (ATC). Quando deseja-se modificar a densidade, faz-se uma copolimerização com  $\alpha$ -olefinas de diferentes tamanhos.

Já quando deseja-se modificar a distribuição de pesos moleculares, altera-se o tipo de metal de transição, ou os ligantes do complexo do metal, ou o tipo de suporte, ou algum parâmetro reacional, por exemplo, a pressão.



## 2.5. Evolução e Características dos Catalisadores Homogêneos na Polimerização de Olefinas

Nos anos 80 foram desenvolvidos os catalisadores homogêneos à base de metallocenos, que revelaram-se extremamente ativos e permitiram a síntese de diferentes tipos de homopolímeros estereorregulares e seus copolímeros. A característica básica dos metallocenos reside no fato de possuírem um único centro ativo, tendo recebido a denominação de catalisadores “*single-site*”, levando à formação de poliolefinas com distribuição extremamente uniforme dos comonômeros na cadeia polimérica, e distribuição de pesos moleculares (DPM) estreita, entre 2 e 3. Isto torna possível correlacionar a estrutura do metalloceno com propriedades dos polímeros tais como microestrutura, cristalinidade e propriedades mecânicas <sup>(16, 24, 48)</sup>.

### 2.5.1. Catalisadores Metalocênicos

O termo metalloceno foi criado por analogia ao ferroceno. Os catalisadores metalocênicos são compostos organometálicos em que o metal de transição (normalmente Zr, Ti ou Hf) apresenta-se diretamente ligado a pelo menos um anel ciclopentadienil (Cp), substituído ou não <sup>(12, 13, 42)</sup>. Exemplos de catalisadores metalocênicos, encontram-se na Figura 13.

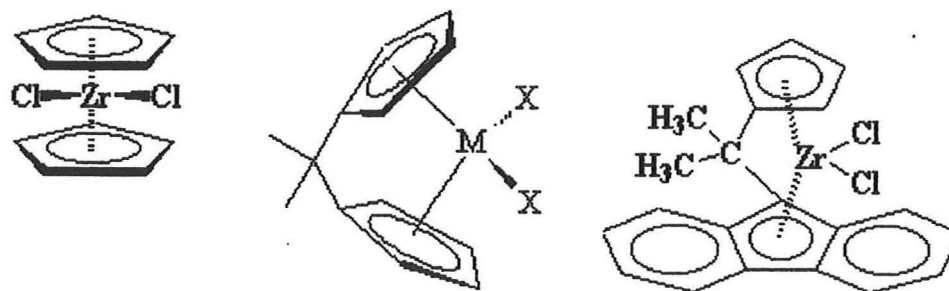


Figura 13: Exemplos de catalisadores metalocênicos

Estes catalisadores atuam em meio homogêneo e originam polímeros pouco polidispersos e com grande uniformidade de incorporação de copolímeros na cadeia principal. Estes catalisadores têm a capacidade de realizar copolimerizações com monômeros de baixa

reatividade, que os catalisadores Ziegler-Natta não conseguem. Além disso, o grau de incorporação é alto e a distribuição dos comonômeros na cadeia é homogênea <sup>(17, 51, 52)</sup>.

## 2.5.2. Catalisadores Não Metalocênicos

Os catalisadores não metalocênicos são complexos de um metal de transição que não apresentam nenhum anel ciclopentadienila ligado ao metal de transição. Entre estes catalisadores estão os que possuem ligantes à base de diiminas <sup>(53 - 56)</sup>, trispirazolilboratos <sup>(57)</sup>, entre outros <sup>(58)</sup>, conforme a Figura 14. Britovsek <sup>(59)</sup> escreveu extenso *review* com exemplos de catalisadores não metalocênicos, dos metais dos grupos 3 ao 13, para polimerização de olefinas.

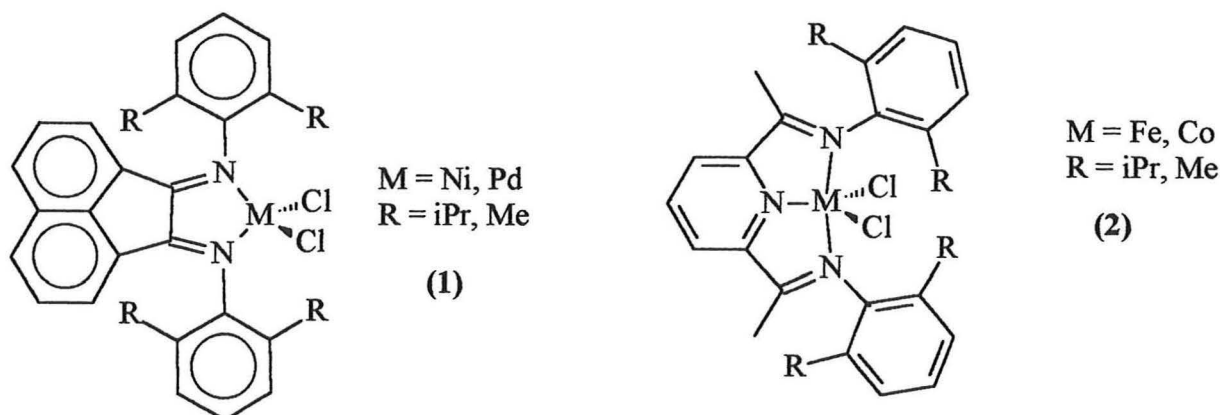


Figura 14: Exemplos de catalisadores não-metalocênicos (1) de Brookhart e (2) de Gibson

Os catalisadores não metalocênicos apresentam um único sítio ativo e os mais conhecidos, dentre eles, são os complexos níquel-diimina. Eles são gerados *in situ* por ativação do complexo dicloreto de níquel contendo o ligante diimina com um cocatalisador alquilalumínio como TMA, TiBA ou MAO <sup>(2, 18)</sup>. A produtividade destes catalisadores é comparável com a dos metalocenos.

### 2.5.2.1. Catalisadores Níquel-Diimina

A síntese de compostos diimina foi estudada por van Koten <sup>(60)</sup>, tom Dieck <sup>(61)</sup> e Kliegman <sup>(62)</sup> sem que houvesse um interesse para o uso em polimerização de etileno. Tais



trabalhos fizeram com que conhecimentos aprofundados sobre a estrutura e propriedades desse ligantes e de seus complexos sejam disponíveis.

Schröder <sup>( 63 )</sup> foi um dos primeiros a obter polietileno utilizando um complexo de níquel-diimina.

Até recentemente havia relativamente poucos estudos de catalisadores com metais de transição dos grupo 8, 9 e 10 da tabela periódica para polimerização de eteno e alfa-olefinas. Isto porque os complexos destes metais geralmente exibiam reduzida atividade para a inserção de olefinas quando comparados com os metais de transição dos grupos 3, 4, 5 e 6. Além disso a  $\beta$ -eliminação competia com o crescimento da cadeia, resultando em formação de dímeros ou oligômeros. Contudo, uma das limitações dos catalisadores dos grupos 3 a 6, principalmente Ti, Zr e Cr, é que eles são incompatíveis com comonômeros funcionalizados devido a sua alta natureza oxofílica <sup>( 2, 64 - 66 )</sup>.

E de fato, a oligomerização do eteno com catalisador de níquel é o primeiro passo do processo SHOP (Shell Higher Olefin Process), que é um processo altamente seletivo para produção de alfa-olefinas lineares entre C<sub>4</sub> e C<sub>20+</sub>, os quais são usados como comonômeros para sintetizar LLDPE, produção de plastificantes, lubrificantes, surfactantes e detergentes. Há, também, o processo DIMERSOL do IFP que, utiliza um catalisador de níquel para dimerizar e codimerizar, não seletivamente, etileno, propileno e butenos, sendo os produtos da dimerização utilizados como aditivos da gasolina e intermediários para síntese de plastificantes <sup>( 66-69 )</sup>.

Brookhart e colaboradores, empregaram catalisadores a base de complexos de níquel, paládio e ródio, contendo na esfera de coordenação ligantes diimina volumosos, para a obtenção de poliolefinas de alto peso molecular, com taxas de ramificação variáveis em função da natureza do catalisador e das condições reacionais <sup>( 18, 27, 64, 70 )</sup>.

Os complexos de níquel estudados são compostos que contém o fragmento diimina, provável modulador da densidade de elétrons e responsável pelo controle do acesso das olefinas ao centro metálico, constituindo-se no principal determinante da atividade e seletividade no crescimento da cadeia. A variação dos ligantes  $\alpha$ -diimina determina variada taxa de ramificação nos materiais poliméricos obtidos <sup>( 2, 18, 27, 64, 71, 72 )</sup>.

Os trabalhos de Brookhart mostraram que a presença dos ligantes  $\alpha$ -diimina leva à formação de ramificações nas cadeias através do processo de  $\beta$ -eliminação onde as olefinas

formadas são novamente envolvidas na reação, através de processo de deslocamento-1,2, conduzindo à síntese de poliolefinas com novas propriedades <sup>(2, 18, 64)</sup>.

O ponto principal do interesse despertado pelos trabalhos de Brookhart é a obtenção de materiais poliméricos com propriedades intermediárias entre o polietileno linear de alta densidade e as borrachas de poliolefinas <sup>(64, 74)</sup>.

## 2.6. Polimerização de Coordenação

A catálise de coordenação envolve os processos de ativação de substratos através da adição de complexos de metais de transição solúveis, suscetíveis de se ativar por coordenação. O complexo é um íon ou um átomo de metal, cercado por um número definido de íons ou moléculas chamados de *ligantes*. O conjunto pode ser eletronicamente neutro ou carregado, monômero ou polímero. O complexo de coordenação serve de *sítio catalítico*, ou seja, o lugar onde irá ocorrer a reação de polimerização.

### 2.6.1. Mecanismo de Polimerização para Catalisadores do Tipo Ziegler-Natta

Das estruturas que tem sido propostas para as espécies ativas, de um sistema iniciador Ziegler-Natta, há dois modelos que se destacam. As propostas são para sítios ativos do tipo monometálico e do tipo bimetálico, ilustrados na Figura 15 <sup>(74)</sup>.

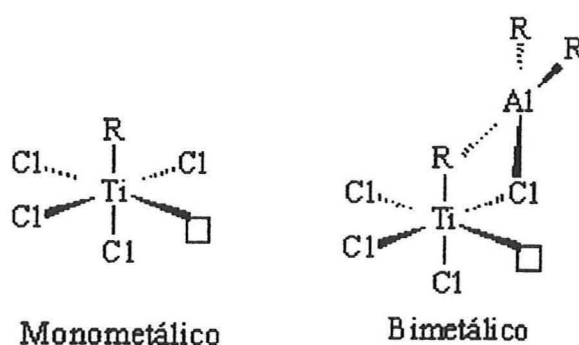


Figura 15: Modelos propostos para as espécies ativas num sistema Ziegler-Natta <sup>(74)</sup>

No mecanismo monometálico, sugerido por Cossee<sup>(75)</sup>, o monômero é coordenado ao orbital d vazio do metal, e após ocorre a inserção na cadeia polimérica através da ligação metal-carbono. Segue-se a migração da cadeia do polímero para a sua posição de origem, com a regeneração da configuração original incluindo o orbital vazio do metal. Não ocorre participação direta do cocatalisador na polimerização<sup>(74)</sup>.

No mecanismo bimetálico, sugerido por Rodriguez e van Looy<sup>(76)</sup>, o sítio catalítico é formado por complexação do composto organometálico na superfície do metal de transição. A propagação ocorre no centro dos dois metais. O monômero é coordenado ao centro do metal de transição e a cadeia em propagação é inserida na ligação polarizada alumínio-carbono<sup>(74)</sup>. A participação do cocatalisador é decisiva e, de fato, se retirarmos o composto alquilalumínio do meio reacional, o catalisador deixa de agir.

Ambos os mecanismos concordam com o papel essencial do cocatalisador para alquilar o metal produzindo o sítio ativo e, que a inserção do monômero ocorre entre a ligação metal de transição - carbono.

O mecanismo geral de polimerização do etileno pode ser dividido em quatro partes principais:

- Formação do centro ativo: dependendo do cocatalisador, muda o resultado da polimerização;
- coordenação e incorporação do monômero no centro ativo ( $k_{\text{iniciação}}$ );
- crescimento da cadeia ( $k_{\text{propagação}}$ );
- terminação da cadeia ( $k_{\text{terminação}}$ ): pode ocorrer por  $\beta$ -eliminação de hidrogênio, transferência para o monômero ou alquilalumínio, ou solvente, etc.

O mecanismo proposto para a polimerização do etileno com catalisadores de Ni(II), como o estudado nesta tese, foi bastante estudado<sup>(18, 77 - 86)</sup> e pode ser descrito como segue.

Inicialmente ocorre a ativação do catalisador Ni-diimina pelo composto alquilalumínio, deixando um sítio vago para que ocorra a coordenação do monômero. Uma vez ocorrida a ativação do complexo, tem-se a etapa de iniciação da cadeia, através das incorporação da olefina no sítio ativo, seguida da coordenação da olefina na ligação metal-carbono. A cadeia cresce através de sucessivas inserções de etileno entre o metal e a cadeia em crescimento, produzindo desta maneira um polietileno linear, como mostra a Figura 16.

Esta é a etapa de propagação. O processo de iniciação da cadeia é favorecido por uma barreira de ativação de 11,1 kcal/mol e, o mecanismo de propagação libera uma energia de 6,7 kcal/mol <sup>(82)</sup>.

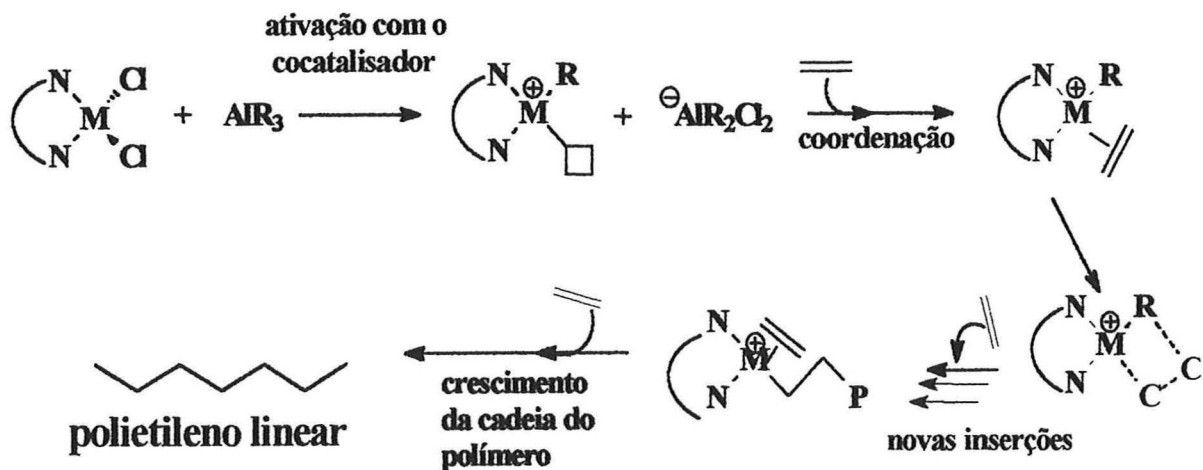


Figura 16: Proposta de mecanismo para o crescimento da cadeia polimérica <sup>(82)</sup>

A ramificação de cadeia curta ocorre através da isomerização da cadeia, seguida de uma eliminação do hidrogênio  $\beta$  da cadeia em crescimento e por deslocamento-1,2, como mostrado na Figura 17. Para ocorrer a isomerização há a  $\beta$ -eliminação que é favorecida por 1,8 kcal/mol. Esta barreira energética favorável justifica a formação de polímeros ramificados em detrimento de polímeros lineares, já que os primeiros são energeticamente mais estáveis que os últimos <sup>(82)</sup>.

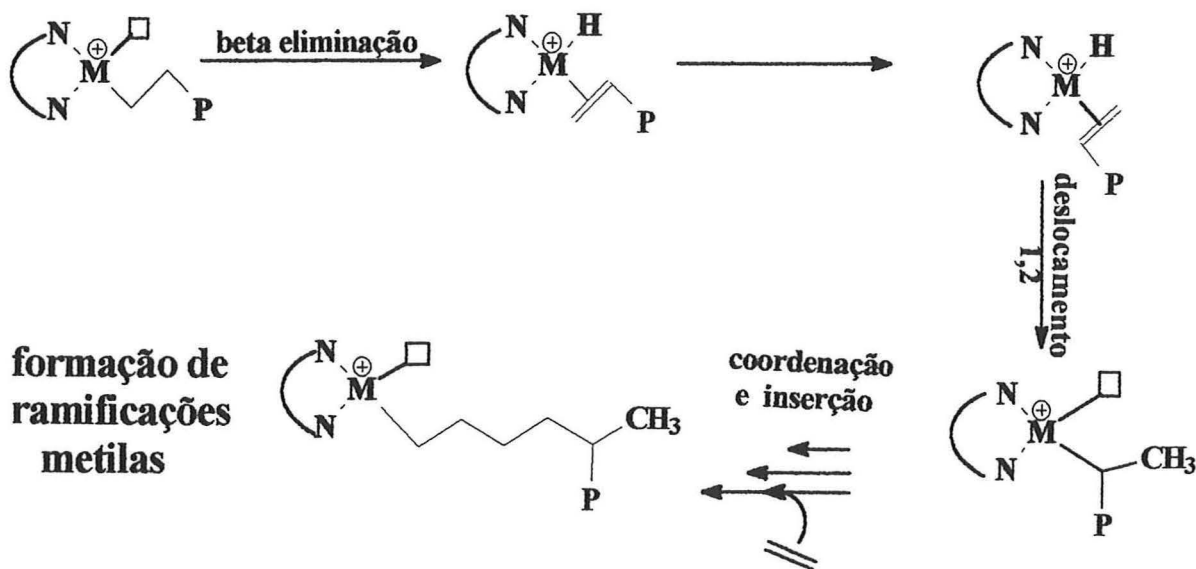


Figura 17: Proposta de mecanismo para o aparecimento de ramificações curtas <sup>(82)</sup>

Uma seqüência de deslocamentos 1,2 e  $\beta$ -eliminação, conduz à migração do centro metálico ao longo da cadeia principal, processo denominado “*chain walking*”, gerando ramificações de cadeia (ramificações longas) <sup>(82)</sup>, Figura 18.

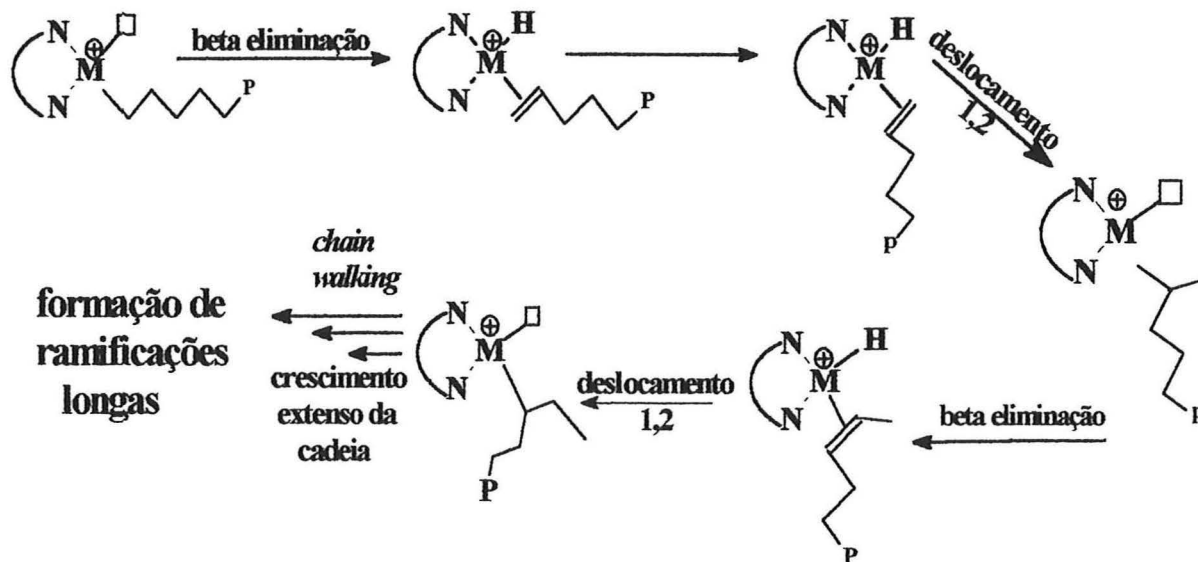


Figura 18: Proposta de mecanismo para o crescimento da cadeia polimérica com formação de ramificações longas <sup>(82)</sup>

Como já foi dito, os polietilenos produzidos com estes catalisadores, apresentam estruturas de considerável linearidade até elevadas quantidades de ramificações chegando até 190 ramificações/1000 C (ramificações por 1000 átomos de carbono da cadeia principal ou *backbone*). As ramificações obtidas podem ser do tipo metilas, etilas, propilas, butilas, amilas e maiores. Todas podem ser determinadas através da espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C <sup>(87)</sup>.

### 2.6.2. Cocatalisador

Para que os catalisadores Ziegler-Natta sejam ativos, há a necessidade do uso de um cocatalisador. Ele é o responsável pela formação da espécie ativa alquilada. Os cocatalisadores mais comumente utilizados são: alquilalumínios, para catalisadores Ziegler-Natta e não metallocênicos; e metilaluminoxano (MAO), para metallocenos.

Os aluminoxanos são obtidos por hidrólise controlada de compostos do tipo alquilalumínio. Vários métodos para sintetizar aluminoxanos tem sido publicados, sendo que Reddy e Sivaram <sup>(88)</sup> recentemente publicaram uma extensa revisão de técnicas de sínteses

de aluminoxanos. O MAO, representado na Figura 19, é um sólido de peso molecular de aproximadamente 800 g/mol, que é vendido em solução, caracterizado como uma mistura de oligômeros de composição aproximada  $(-\text{Al}(\text{Me})\text{O}-)_n$ , com grau de oligomerização variando entre 6 a 20 <sup>(13)</sup>. No entanto, sua composição, estrutura e até seu papel como catalisador não foram completamente esclarecidos, consistindo de uma mistura de compostos lineares e cíclicos, como mostrado na Figura 11, e de “clustres” ou gaiolas cuja formação é originada pela insaturação coordenativa dos átomos de alumínio, como mostrado na Figura 20 <sup>(89, 90)</sup>.

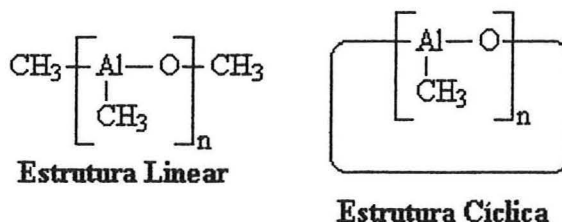


Figura 19: Estruturas propostas para oligômeros do MAO <sup>(91)</sup>

O MAO apresenta boa solubilidade em solventes aromáticos e baixa solubilidade em hidrocarbonetos.

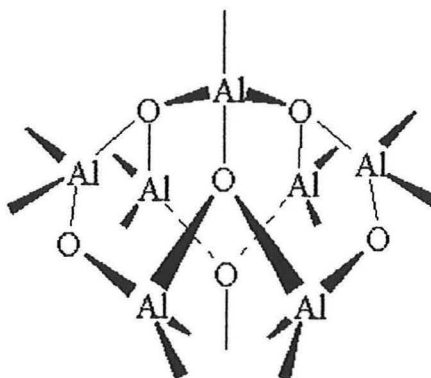


Figura 20: Estrutura hipotética de um “cluster” de MAO <sup>(92)</sup>

As principais funções do MAO são <sup>(90, 93)</sup> :

- alquilar o metal de transição;
- ácido de Lewis através da abstração de um íon metil ou cloreto, formando espécies ativas metálicas catiônicas do tipo  $[\text{L}_2\text{Mt}(\text{CH}_3)]^+$  que são estabilizadas pelo contra-íon  $[\text{CH}_3\text{-MAO}]^-$ ;
- agente capturador de impurezas do meio reacional tais como água ou oxigênio;



- reativador das espécies inativas ou dormentes.

Devido ao alto custo do MAO, assim como pela dificuldade de sua síntese reprodutível estuda-se a substituição deste por outros cocatalisadores que possuam propriedades semelhantes. Dentre os mais estudados destacam-se o uso de  $\text{AlMe}_3$  (TMA) <sup>(80, 93)</sup>,  $\text{TiBA}$  <sup>(80)</sup>, misturas de  $\text{AlMe}_3$  e  $\text{AlMe}_2\text{F}$  (DMF) <sup>(91)</sup>, além do tetrapentafluorenilborato (TPFB) <sup>(94)</sup>, representado na Figura 21.

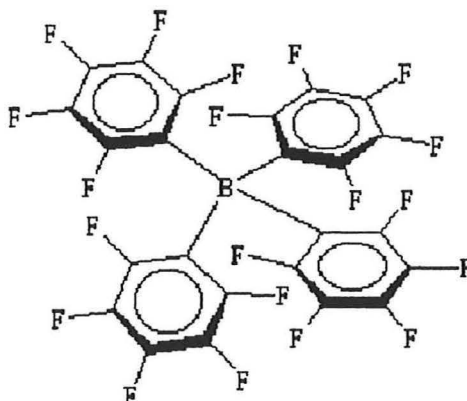


Figura 21: Estrutura do Tetrapentafluorenilborato (TPFB)

O TPFB tem boa solubilidade em solventes aromáticos, e uma maior solubilidade do que o MAO em hidrocarbonetos. Mas tem a desvantagem de ser mais suscetível a envenenamento e decomposição <sup>(5)</sup>.

Os cocatalisadores são geralmente utilizados numa relação estequiométrica com os catalisadores. No entanto, o MAO, é usualmente adicionado em grande excesso, numa relação Al/metálico de transição de 1000 até 5000 <sup>(5)</sup>, devido algumas das propriedades apresentadas anteriormente.

### 2.6.3. Efeito do Solvente, do Cocatalisador, da Pressão e da Temperatura para os catalisadores de Brookhart

Estudos realizados anteriormente, comprovaram que o polietileno produzido varia de altamente linear a moderadamente ramificado, com predominância de ramificações metilas, e que a variação dos parâmetros reacionais exerce uma grande influência no comportamento do sistema catalítico <sup>(64, 79, 80, 95, 96)</sup>.

O grau de ramificação dos polietilenos obtidos mostrou dependência não somente do comportamento do ligante ligado ao centro metálico mas, também, do tipo de cocatalisador utilizado <sup>(80, 96)</sup>.

A extensão das ramificações é função da temperatura, pressão do etileno e estrutura do catalisador <sup>(18)</sup>.

O aumento do efeito estérico dos grupamentos substituintes orto-aril no ligante resulta polietilenos com maior peso molecular e maior extensão das ramificações <sup>(79)</sup>.

Um incremento na pressão do etileno produz uma dramática redução na extensão das ramificações, mas a produtividade e os valores de peso molecular ficam similares <sup>(18, 79)</sup>.

Quanto maior a temperatura de polimerização mais ramificado se apresenta o polímero, menor é a temperatura de fusão do polímero semicristalino e menor é o peso molecular <sup>(18, 79)</sup>.

## 2.7. Correlação entre Estrutura, Morfologia e Propriedades Térmicas do Polietileno

A forma cristalina mais comum do polietileno é designada por alfa, cuja célula unitária é ortorrômbica <sup>(97)</sup> com os parâmetros de rede de:  $a = 0,740$  nm,  $b = 0,493$  nm, e  $c = 0,2534$  nm, que representa as cadeias alinhadas ao eixo. A densidade teórica do cristal de HDPE é de  $1,00$  g/cm<sup>3</sup>. Ramificações na cadeia principal expandem a célula,  $a$  aumenta até  $0,77$  nm e  $b$  até  $0,5$  nm <sup>(28, 98)</sup>.

A célula unitária contém quatro unidades de eteno na qual, a cadeia de polietileno, adquire a conformação mais estável, a baixa temperatura, na forma trans-trans, correspondente à configuração de cadeia zig-zag planar. A distância da ligação C-C é de  $0,154$  nm e o ângulo de ligação C-C-C é de  $112^\circ$  <sup>(28)</sup>.

O polietileno é um polímero semicristalino e, como tal, pode ser descrito como um sistema de três fases: uma cristalina, uma amorfa e uma fase de transição ou interface entre estas duas, mostradas na Figura 22. A compatibilidade entre estas fases é que será uma das responsáveis pelo comportamento durante a fusão e a cristalização.



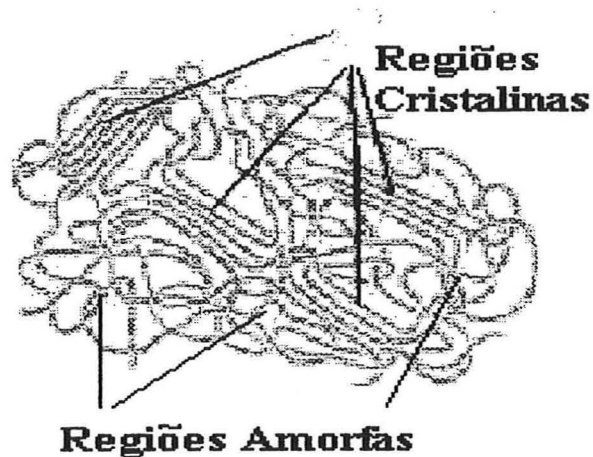


Figura 22: Morfologia de um polímero semicristalino (Modelo de Micelas Franjadas)

Os cristalitos ou lamelas são formados por um mecanismo de dobradura, na qual a cadeia se dobra para frente e para trás, ver Figura 23, resultando em uma lamela de 5 a 15 nm<sup>(28)</sup> de dimensões laterais e espessura de 100 a 200 Å, conforme apresentado na Figura 23.

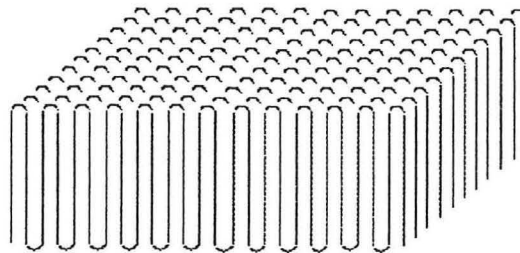


Figura 23 : Modelo de lamela polimérica perfeita<sup>(95)</sup>

As lamelas são arranjadas na forma de uma estrutura esferulítica, formada por esferas anisotrópicas muito pequenas, que influenciam as propriedades físicas do polímero<sup>(28, 95, 99)</sup>.

A anisotropia é devido à diferenças entre as forças interatômicas ao longo das ligações no interior das cadeias e entre os átomos de cadeias adjacentes.

Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando as esferulitas. Estas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, e são muito importantes pois sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material. Esferulitas são pequenas esferas, com diâmetros entre 0,5 – 100 μm<sup>(100)</sup>, tipicamente.

Um modelo de esferulita está mostrado na Figura 24, eles são agregados esféricos de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo, e são interligados por materiais amorfos. São observados em microscópios óticos através de luz polarizada. A “Cruz de Malta” é característica das esferulitas quando vistas através de polaróides, e resulta da natureza birrefringente do filme polimérico <sup>(100)</sup>.

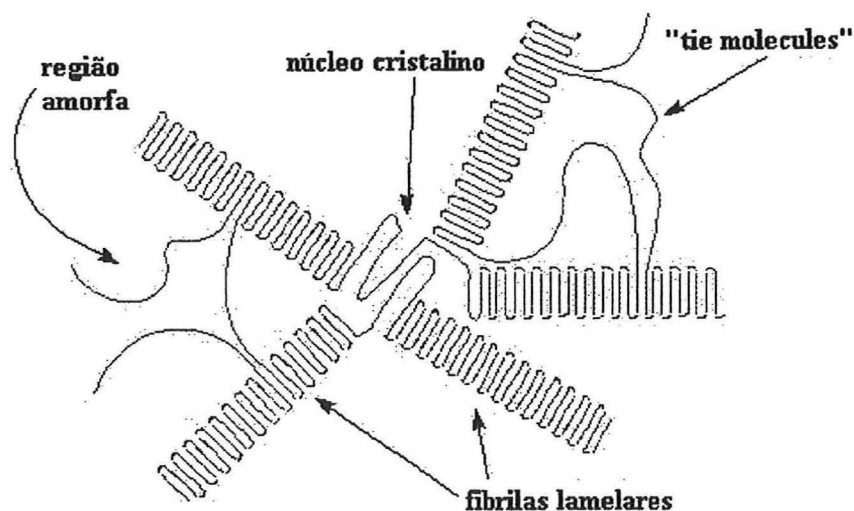


Figura 24 : Esferulita de um polímero semi-cristalino

Polímeros cristalizáveis típicos são os que possuem cadeias lineares, com ramificações ou grupos laterais suficientemente pequenos ou, dispostos regularmente e simetricamente ao longo das cadeias. Por exemplo, o HDPE tem uma cristalinidade de 70% a 90%, dependendo do seu peso molecular, e uma temperatura de fusão ao redor de 135°C. Ramificações curtas presentes ao longo da cadeia do polietileno de baixa densidade reduzem o grau de cristalinidade para 40% a 60%, baixando a temperatura de fusão para 105°C a 115°C, e a densidade para 0,912 g/cm<sup>3</sup> a 0,935 g/cm<sup>3</sup> <sup>(28)</sup>.

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros cristalinos depende muito do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de utilização, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura, transparência, etc.

## 2.8. Microscopia

A microscopia conheceu no século XX um desenvolvimento fora do comum; os limites teóricos atingidos ao fim do século XIX, para luz visível e lentes refratantes, foram superados no microscópio eletrônico de transmissão para atingir a visão dos átomos.

A microscopia eletrônica difere, em muitos aspectos, das técnicas de microscopias óticas descritas. O microscópio eletrônico emprega feixe de elétrons e campos magnéticos para produzir a imagem, enquanto que o microscópio ótico usa ondas luminosas e lentes. Possui a vantagem do tremendo aumento, já que é possível conseguir um poder resolvente 100 vezes maior do que a microscopia ótica, em virtude do comprimento de onda muito curto dos raios eletrônicos utilizados para ampliar a amostra, produzindo aumentos úteis de 200.000 a 400.000 aproximadamente.

A aplicação dos conceitos de varredura da década de 30 à microscopia talvez se revele, neste fim de século, o evento mais importante para o futuro desenvolvimento desta ciência. Tecnicamente, a MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e a microsonda provavelmente se igualam em importância ao MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão); o microscópio de tunelamento promete um notável aumento do discernimento dos detalhes em escala atômica do comportamento de semicondutores e de fenômenos de superfície <sup>(101)</sup>, estendendo-se aos polímeros. A microscopia de varredura por ultrassom também é utilizada para aplicações em materiais poliméricos <sup>(102)</sup>.

Não é, no entanto, muito proveitosa a tentativa de fazer um ranking entre as diversas microscopias, porque cada uma tem vantagens específicas na demonstração de certos elementos morfológicos.

### 2.8.1. Microscopia Ótica

É o mais simples meio de exame da morfologia de polímeros. Frequentemente, detalhes morfológicos consideráveis podem ser observados sem a elaboração especial da amostra. A microscopia ótica de luz polarizada é muito utilizada para observar esferulitas. A alta birrefringência dos polímeros cristalinos produz extraordinário comportamento de cores. Quando fundidos, a birrefringência usualmente desaparece <sup>(103)</sup>.

Exemplos de aplicação da microscopia ótica: estudo da morfologia de polímeros semicristalinos (tipos, tamanhos e quantidades de cristais); cinética de cristalização; morfologia de blendas poliméricas, estudo de aditivos; grau de orientação das moléculas.

A microscopia ótica de luz polarizada tem um limite de resolução situado na faixa de 1  $\mu\text{m}$ . O acoplamento de uma câmara fotográfica permite o registro da imagem observada. O emprego de luz polarizada, através de polarizadores cruzados a  $90^\circ$ , permite detectar regiões birrefringentes, como cristais (lamelas de polímeros) ou esferulitas (agregados de lamelas), ou ainda regiões de cadeias orientadas na fase amorfa. O emprego de um estágio programado de aquecimento e resfriamento, permite o acompanhamento dos processos de fusão e cristalização dos polímeros.

### **2.8.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscope*)**

Um feixe de elétrons de alta energia incide sobre uma amostra ultrafina. O feixe enviado por dispersão elástica é usada na formação de imagens em campo claro e escuro (MET convencional). A dispersão inelástica decorrente da interação do feixe incidente com elementos presentes na amostra é usada como técnica espectroscópica para identificar os elementos químicos através da perda de energia de elétrons (MET com filtro de energia).

A microscopia de transmissão eletrônica é um excelente instrumento para caracterização da estrutura para sistemas de polímeros heterogêneos com alto nível de resolução <sup>(104)</sup>.

A obtenção de contraste adequado é uma das maiores dificuldades desta técnica, em especial com as poliolefinas, pois apresentam apenas C e H em sua estrutura. Duas técnicas comumente utilizadas para polietileno são *etching* permangânico, seguido por replicação, uma técnica desenvolvida por Olley <sup>(105 – 107)</sup>, e clorossulfonação seguido de fratura, desenvolvido por Kaning <sup>(108)</sup>. Outras técnicas alternativas foram pesquisadas como o tetróxido de rutênio <sup>(109 – 111)</sup> e o de ósmio <sup>(112)</sup>. O tetróxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ) é um dos mais eficientes agentes oxidantes, inclusive melhor do que o tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ). O  $\text{RuO}_4$  é eficiente tanto para polímeros saturados quanto insaturados, enquanto o  $\text{OsO}_4$  é ineficiente para polímeros com algum grau de insaturação.

A fim de obter secções ultra-finas dos materiais poliméricos é necessário se utilizar a técnica de ultramicrotomia <sup>(113)</sup>. As espessuras obtidas são da ordem de 700 a 1000 Å.

Aplicação da MET convencional: análise morfológica quantitativa em polímeros multifásicos, blendas e compósitos; estudos de microfratura .

### **2.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das conseqüências é a produção de raios X que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente <sup>(102)</sup>.

É importante amostras não condutoras apresentarem uma camada condutora, geralmente ouro, carbono, platina ou paládio sobre a superfície da amostra para aterrar os elétrons que a atingem. O método por “*sputter*” é conhecido como um dos mais eficazes para metalizar os materiais.

Aplicação: análise morfológica de superfícies de materiais sólidos e particulados; análise de superfície fraturadas (análise de falhas).

## Capítulo 3 - PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Equipamentos e Condições Experimentais

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de Argônio empregando-se a técnica de tubos de Schlenk <sup>(114)</sup> e usando-se uma linha com sistema vácuo/gás inerte.

Os solventes foram tratados com agentes dessecantes e destilados antes do uso <sup>(115)</sup>. A vidraria foi secada em estufa à 120 °C e, posteriormente, submetida a várias seqüências de vácuo/argônio antes de ser utilizada nas reações de polimerização. As soluções e os solventes foram manuseados e armazenados sob atmosfera de argônio, e transferidas com seringas previamente purgadas com gás inerte. A agitação das soluções foi feita através de agitadores magnéticos.

Realizou-se a polimerização de etileno, em reator de vidro de dupla camisa, com controle de pressão e temperatura, utilizando-se um catalisador à base de níquel (Ni-diimina), em presença de um cocatalisador (TMA ou TiBA), sob determinadas condições de reação (temperatura, pressão, relação Ni/Al, solvente, e quantidade de monômero). Fizeram-se dois conjuntos de experimentos. Em um dos conjuntos polimerizou-se o etileno em presença de diferentes concentrações de hidrogênio e, no outro conjunto, houve ausência de hidrogênio.

### 3.2. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados, sua pureza e método de purificação estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados: pureza e purificação

Reagente	Procedência	Pureza (%)	Método de purificação
Ácido clorídrico	Vetec	P.A.	Usado como recebido
Cloreto de níquel	Lafan	> 99	Vácuo em bomba turbomolecular sob aquecimento
Clorobenzeno	Merck	> 99	Destilado sobre peneira molecular 3 Å
Diclorometano	Vetec	> 99	Seco com CaCl <sub>2</sub> e destilado
2,6-Diisopropilanilina	Aldrich	> 90	Usado como recebido
Acenaftenoquinona	Aldrich	> 99,5	Usado como recebido
Etanol	Vetec	> 99	Usado como recebido
Éter etílico	Merck	> 99	Refluxado com sódio metálico e benzofenona, destilado
Metanol	Merck	> 99,5	Destilado
Ortodiclorobenzeno	Merck	P.A.	Usado como recebido
1, 2, 4 -triclorobenzeno	Aldrich	HPLC	Grau de pureza espectrométrico Destilado, aditivado com Irganox e filtrado
Triisobutilalumínio	Aldrich	P.A.	Usado como recebido
Trimetilalumínio	Aldrich	P. A.	Usado como recebido

### 3.3. Gases Utilizados

Os gases utilizados para as sínteses e polimerizações foram o argônio, o hidrogênio e o etileno. A Tabela 5. mostra as principais características dos gases utilizados.

Tabela 5. Gases: pureza e purificação

Gás	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
Argônio	Aga	99,99	Seco sobre peneira molecular 3 Å
Hidrogênio	Air Liquide	99,999	Usado como recebido
Etileno	Copésul	99,999	Usado como recebido

### 3.4. Técnica em Atmosfera Inerte

As técnicas de atmosfera inerte são muito utilizadas nas síntese químicas quando as substâncias manipuladas apresentam elevada sensibilidade ao ar. Esta sensibilidade se manifesta geralmente por decomposições e/ou hidrólises, devido à presença de umidade, ou por oxidações indesejáveis, devido à presença de ar atmosférico <sup>(114)</sup>.

Esta técnica foi utilizada para transferir reagentes de um recipiente ao outro, realizar as polimerizações e para guardar os reagentes e solventes utilizados. Para maiores esclarecimentos ver Anexo I.

### 3.5. Preparação do Catalisador

O catalisador de níquel para realizar as reações de polimerização foi sintetizado, no laboratório, conforme os procedimentos descritos na literatura <sup>(116)</sup>. Sendo que, no primeiro momento sintetizou-se o ligante (Item 3.5.1) e, posteriormente, realizou-se a reação do ligante produzido com o sal de níquel (Item 3.5.2). Por fim, purificou-se e analisou-se o catalisador.



### 3.5.1. Síntese do Ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina (I) <sup>(116)</sup>

Coloca-se em um tubo de Schlenk de 250 mL, 1,71 g de acenaftenoquinona ( $C_8H_6O_2$ ) (182,18 g/mol; 9,39 mmol) e 3,2 mL de diisopropilanilina ( $C_{12}H_{19}N$ ) (177,29 g/mol;  $\rho = 0,94$  g/mL; 19,2 mmol), 50 mL de metanol e 1 mL de ácido fórmico. A mistura permaneceu em agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. Verifica-se a formação de um precipitado laranja que foi decantado e lavado com 10 mL de metanol. Dissolve-se o sólido formado com 20 mL de diclorometano. Remove-se o solvente, sob pressão reduzida. O sólido obtido é seco, até peso constante, obtendo-se 3,40 g do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina ( $C_{30}H_{40}N_2$ ) (500,36 g/mol), com um rendimento de 72 %. A reação está representada na Figura 25.

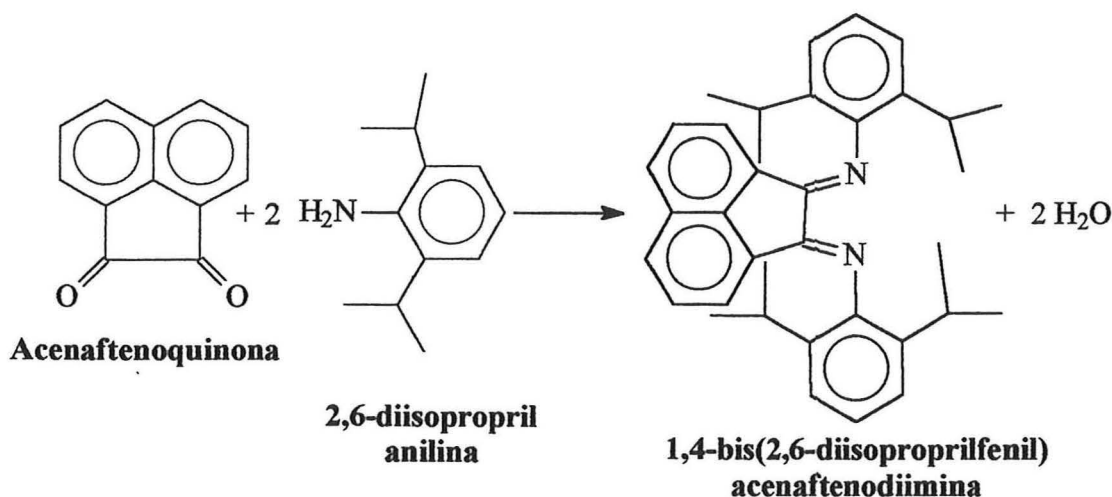


Figura 25: Reação de síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

As análises do ligante de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina resultaram: IV (suspensão de nujol em KBr):  $\nu_{C-H}$  aromático =  $2967\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  alifático =  $2883\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{N-C}$  =  $1088\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  =  $1586\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  RMN (Desacoplado,  $\text{CDCl}_3$ , 200MHz, temperatura ambiente,  $\delta$  em ppm):  $\delta 7,86$  (d, 2H,  $J = 8,0$  Hz, An:Hp);  $\delta 7,36$  (m, 2H,  $J = 8,0$  Hz, 7,6 Hz, An:Hm);  $\delta 7,26$  (m, 6H, Ar:Hm e Ar:Hp);  $\delta 6,65$  (d, 2H,  $J = 7,2$  Hz, Ar:Ho);  $\delta 3,06$  (m, 4H, CH de  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,6$  e  $6,8$  Hz);  $\delta 1,25$  (d, 12H,  $J = 6,6$  Hz, CH de  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $\delta 0,99$  (d, 12H,  $J = 6,6$  Hz, CH de  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz, temperatura ambiente,  $\delta$  em ppm):  $\delta 161,7$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ );  $\delta 146,9$  ( $C_{21}$ );  $\delta 140,0$  ( $C_{16}$ ,  $C_{20}$ );  $\delta 138,5$  ( $C_4$ ,  $C_6$ );  $\delta 136,3$  ( $C_5$ );  $\delta 132,5$  (

C<sub>10</sub>);  $\delta$ 129,0 (C<sub>1</sub>, C<sub>9</sub>);  $\delta$ 128,0 (C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>18</sub>);  $\delta$ 124,1 (C<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>);  $\delta$ 122,5 (C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>);  $\delta$ 28,4 (C<sub>13</sub>, C<sub>22</sub>);  $\delta$ 23,6 (C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>).

A Figura 26, representa a marcação dos carbonos, com os seus respectivos deslocamentos químicos, do ligante de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina.

Carbono	Deslocamento Químico
C <sub>14</sub> , C <sub>15</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>24</sub>	23,6 ppm
C <sub>13</sub> , C <sub>22</sub>	28,4 ppm
C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>	122,5 ppm
C <sub>2</sub> , C <sub>8</sub>	124,1 ppm
C <sub>3</sub> , C <sub>7</sub> , C <sub>18</sub>	128,0 ppm
C <sub>1</sub> , C <sub>9</sub>	129,0 ppm
C <sub>10</sub>	132,5 ppm
C <sub>5</sub>	136,3 ppm
C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub>	138,5 ppm
C <sub>16</sub> , C <sub>20</sub>	140,0 ppm
C <sub>21</sub>	146,9 ppm
C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub>	161,7 ppm

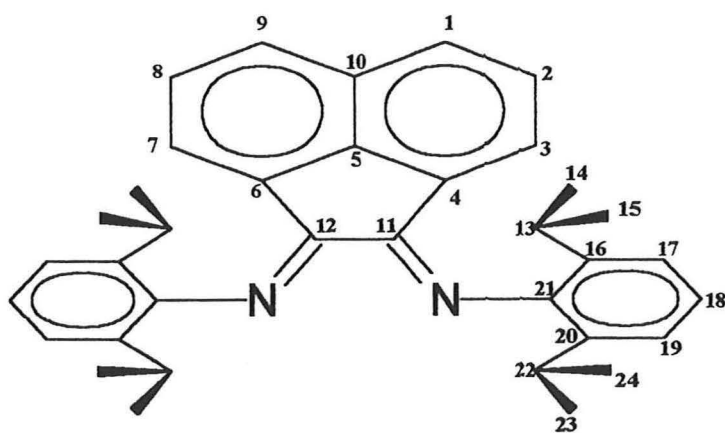


Figura 26: Atribuição das bandas de RMN <sup>13</sup>C no ligante de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

### 3.5.2. Preparação do Complexo Dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina Níquel (II)

Em um tubo de Schlenk de 250 mL, colocam-se 0,21 g de cloreto de níquel anidro (129,6 g/mol; 1,6 mmol) e 0,85 g do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina (C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>) (500,36 g/mol; 1,7 mmol) preparado no Item 3.5.1.. Adicionam-se 30 mL de diclorometano. Deixa-se sob agitação, em atmosfera inerte a temperatura ambiente, até que todo o níquel tenha reagido

(48 horas). Remove-se o solvente a vácuo e lava-se o resíduo com quatro alíquotas de 10 mL de éter etílico. O sólido alaranjado obtido é seco sob pressão reduzida até peso constante, obtendo-se 0,77 g do complexo de dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina níquel (II) (**1**) ( $C_{30}H_{40}N_2NiCl_2$ ) (630,01 g/mol), ver Figura 27, com um rendimento final de 73 %.

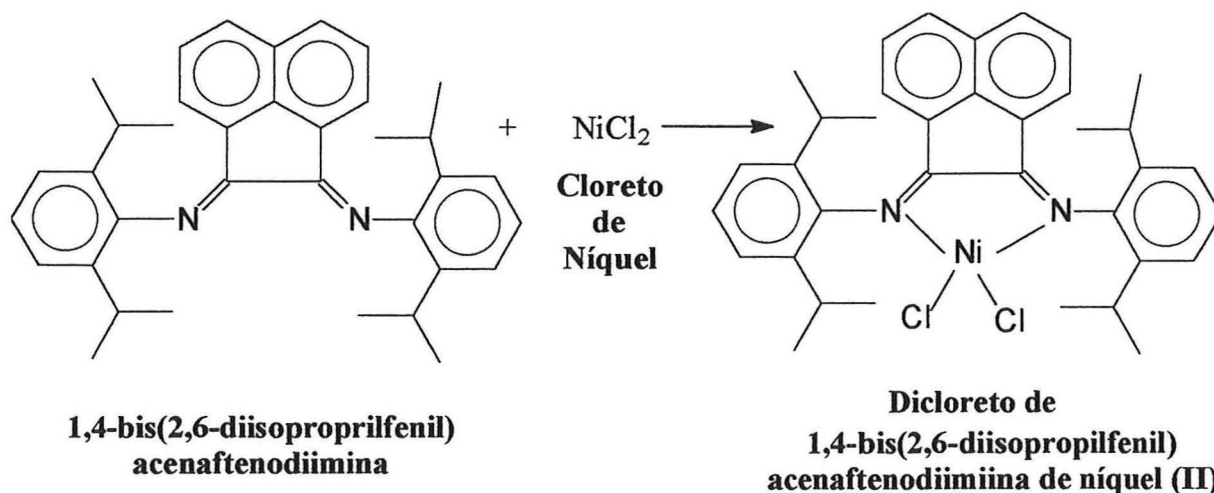


Figura 27: Reação de síntese do complexo de níquel à partir do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina

As análises de caracterização obtidas para o catalisador de dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina de níquel (II) (**1**) resultou: IV (suspensão de nujol em KBr):  $\nu_{C-H}$  aromático =  $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  alifático =  $2883\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{N-C}$  =  $1087\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  =  $1588\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  RMN (Desacoplado,  $CDCl_3$ , 200MHz, temperatura ambiente,  $\delta$  em ppm):  $\delta$ 7,85 (d, 2H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ ); 7,52 (m, 2H, Ar:Hm); 7,35 (dd, 2H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 7.3 Hz, An:Hm); 7,21 (m, 4H, Ar:Hm e Hp); 6,92 (m, 2H, Ar:Ho); 6,81 (d, 2H,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , An:Ho); 1,38 (s, 18H,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$  RMN ( $CDCl_3$ , 50MHz, temperatura ambiente,  $\delta$  em ppm):  $\delta$ 163,7 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ );  $\delta$ 148,8 ( $C_{21}$ );  $\delta$ 141,9 ( $C_{16}$ ,  $C_{20}$ );  $\delta$ 136,8 ( $C_4$ ,  $C_6$ );  $\delta$ 134,6 ( $C_5$ );  $\delta$ 133,8 ( $C_{10}$ );  $\delta$ 130,3 ( $C_1$ ,  $C_9$ );  $\delta$ 126,4 ( $C_3$ ,  $C_7$ ,  $C_{18}$ );  $\delta$ 126,0 ( $C_2$ ,  $C_8$ );  $\delta$ 124,8 ( $C_{17}$ ,  $C_{18}$ );  $\delta$ 27,4 ( $C_{13}$ ,  $C_{12}$ );  $\delta$ 24,4 ( $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{24}$ ).

A Figura 28, representa a marcação dos carbonos, com os seus respectivos deslocamentos químicos, do complexo (**1**).

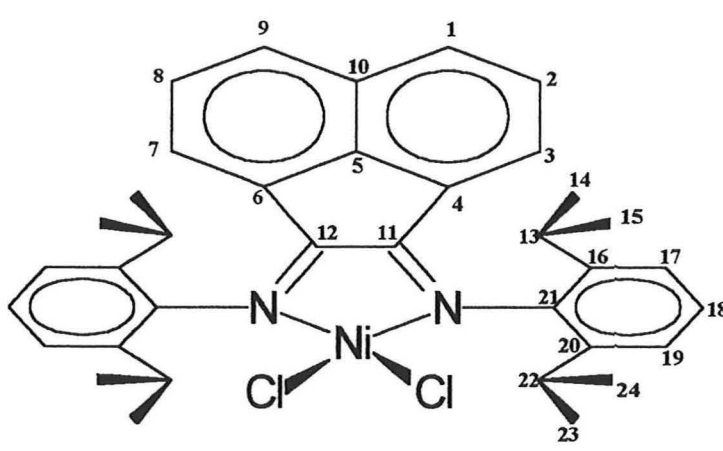
	<b>Carbono</b>	<b>Deslocamento Químico</b>
	<b>C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub></b>	<b>24,4 ppm</b>
	<b>C<sub>13</sub>, C<sub>22</sub></b>	<b>27,4 ppm</b>
	<b>C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub></b>	<b>124,8 ppm</b>
	<b>C<sub>2</sub>, C<sub>8</sub></b>	<b>126,0 ppm</b>
	<b>C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>18</sub></b>	<b>126,4 ppm</b>
	<b>C<sub>1</sub>, C<sub>9</sub></b>	<b>130,3 ppm</b>
	<b>C<sub>10</sub></b>	<b>133,8 ppm</b>
	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>134,6 ppm</b>
	<b>C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub></b>	<b>136,8 ppm</b>
	<b>C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub></b>	<b>141,9 ppm</b>
	<b>C<sub>21</sub></b>	<b>148,8 ppm</b>
	<b>C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub></b>	<b>163,7 ppm</b>

Figura 28: Atribuição das bandas de RMN <sup>13</sup>C no complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina de níquel (II)

Estruturas semelhantes ao catalisador em estudo, foram estudadas por Gates <sup>(79)</sup>. Ele mostrou que o complexo de níquel é tetraédrico, com os anéis aril da diimina quase perpendiculares ao plano formado pelo metal e os átomos de nitrogênio do ligante. Conclusão semelhante, também chegou Bonrath <sup>(117)</sup>.

### 3.6. Polimerização do Etileno

As polimerizações de etileno foram realizadas, em reator de vidro com dupla camisa e volume interno de 100 cm<sup>3</sup>, com controle de pressão e temperatura. Através da dupla camisa, ocorre a circulação do fluido do banho termostático, a fim de que o sistema atinja uma determinada temperatura de equilíbrio. Para movimentar o meio reagente, utilizou-se agitação magnética. A Figura 29 mostra o esquema de montagem das reações de polimerização.

Com o objetivo de verificar a influência do cocatalisador, da temperatura de polimerização e do efeito do hidrogênio sobre a produtividade e as propriedades dos polímeros formados, realizou-se cinco conjuntos de polimerização. Em todas as reações utilizou-se 20  $\mu\text{mol}$  de catalisador 1, 80 mL de clorobenzeno como solvente de reação, pressão de etileno de 1,05 atm, razão Al/Ni = 200.

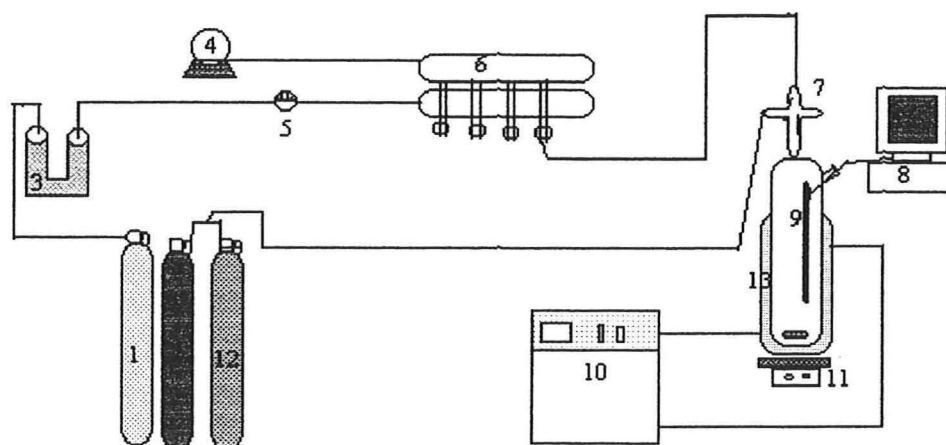


Figura 29: Esquema da montagem do reator para a polimerização do etileno. 1- Cilindro de Argônio, 2- Cilindro de Etileno, 3- Tubo com peneira molecular 4 Å e catalisador BASF R3-11, 4- Bomba de vácuo, 5- Manômetro, 6- Linha vácuo/argônio, 7- Cabeça com três saídas do reator, 8- Monitor de acompanhamento da temperatura, 9- Termopar, 10- Banho termostático, 11- Agitador magnético, 12 – Cilindro de Hidrogênio, 13 – Reator de dupla camisa.

### 3.7. Caracterização dos Polímeros

Para avaliação das propriedades dos materiais poliméricos produzidos, realizou-se uma série de análises utilizando-se como técnicas de caracterização:

- Cromatografia de Permeação em Gel ou de Exclusão por Tamanho (GPC ou SEC): para determinar o peso molecular e a distribuição de peso molecular;
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): para determinar as temperaturas de fusão, de cristalização, percentual de cristalinidade; além da técnica de SSA (*Successive Self-Nucleation/Annealing*);
- Espectroscopia de Infravermelho (IV): para determinar o conteúdo de ramificações presentes e relacioná-las com as obtidas por RMN;
- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Carbono (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ): para identificar o tipo e a quantidade de ramificações nos polietilenos;

- Densidade: para determinar o peso específico e a cristalinidade dos polímeros.

### **3.7.1. Preparação de Filmes**

Os filmes foram preparados em uma prensa hidráulica CARVER, modelo Monarch, a uma temperatura de 160 °C.

Coloca-se aproximadamente 1g de polímero entre duas lâminas de transparência (para retroprojektor). Este conjunto é colocado entre duas chapas metálicas e inserido na chapa da prensa. Aproximam-se as duas chapas até se tocarem. Deixa-se 1 minuto para que haja uma pré-fusão do polímero. Decorrido este tempo, submete-se a amostra a uma pressão de 2,5 atm por 1 minuto. Aumenta-se a pressão para 5 atm por mais um minuto. Em seguida, o filme é retirado e resfriado a temperatura ambiente.

Este procedimento garante uma espessura nos filmes entre 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ , além de eliminar o possível aparecimento de bolhas. Utiliza-se estes filmes nas análises de infravermelho e DSC.

Para as análises de densidade, colocou-se de 2 g a 3 g de polímero entre duas lâminas de transparência (para retroprojektor) e, este conjunto, entre duas placas metálicas na chapa aquecida da prensa. Deixou-se 1 minuto para a pré-fusão do polímero. Decorrido este tempo, submeteu-se a amostra a uma pressão de 0,1 atm por 2 minutos. Em seguida, retirou-se a pressão, dobrou-se o filme confeccionado anteriormente, e submeteu-se a uma nova prensagem. Este procedimento foi repetido por duas vezes, até o desaparecimento completo das bolhas.

### **3.8. Técnicas Analíticas Empregadas na Caracterização das Amostras de Polímero**

Os polímeros obtidos nas reações de polimerização foram analisados empregando as técnicas de caracterização que serão apresentadas a partir de agora.

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

O princípio da espectroscopia de ressonância magnética é baseado na emissão de ondas na região de rádio-frequências em núcleos orientados num forte campo magnético homogêneo, que absorvem e emitem energia de forma quantizada. A energia emitida por um núcleo, varia de acordo com o "ambiente químico" no qual o mesmo está posicionado. A detecção deste energia característica permite obter informações sobre a estrutura molecular do composto em análise <sup>(118, 119)</sup>.

Esta espectroscopia tem sido muito utilizada para caracterizar a estrutura de polímeros. Com ela é possível determinar a taticidade, composição e número médio de unidades metilênicas até ramificações de maior tamanho <sup>(87, 120 - 126)</sup>. Robertson <sup>(127)</sup> estudou através de RMN a diferença de energia e a população de conformações *gauche* e *trans* em amostras de polietileno. O'Donnell <sup>(128)</sup> observou pelo RMN ligações de reticulação em copolímeros de etileno-propileno depois de sofrer irradiação  $\gamma$ .

Para realizar as análises foram pesadas  $80 \pm 20$  mg de amostra de polietileno e colocadas em um tubo para RMN de 5 mm de diâmetro. Dissolveu-se a amostra em 0,4 mL de 1,2-diclorobenzeno (solvente) e 0,1 mL de benzeno deuterado (referência interna para permitir *lock* do sinal) com o auxílio de um soprador de ar quente.

Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e as constantes de acoplamento em hertz. O erro experimental desta técnica quanto a posição dos picos é de até 6%, para regiões de alta frequência. E admite-se na integração um erro relativo de 20%.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando na faixa de 75 MHz, a uma temperatura de 90 °C para os polietilenos mais ramificados e 120 °C para os mais lineares. O "*flip angle*" foi de 70°, o tempo de aquisição foi de 1,5 segundos, com um tempo de relaxação de 4 segundos, sendo realizadas, conforme publicado por de Souza e colaboradores <sup>(87)</sup>.

### 3.8.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O princípio do método consiste em passar um feixe incidente de radiação na região de infravermelho na amostra, que absorve ou transmite parte desta energia incidente. Cada substância apresenta um modo particular de interação com o infravermelho, permitindo a sua identificação via análises comparativas com padrões e modos de vibração de grupos químicos característicos <sup>(129 - 131)</sup>.

Utilizou-se para análise filmes de polietileno, com espessura entre 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ , obtidos conforme procedimentos descrito no item 3.8.1. A faixa de trabalho do número de onda utilizado foi de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, foi utilizado um padrão de poliestireno, de modo a padronizar-se os números de onda tendo-se uma imprecisão de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrometro FTIR Bomem Michelson MB-102.

### 3.8.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O princípio da análise térmica de DSC é medir a diferença de energia fornecida à substância analisada e a um material de referência, em função da temperatura, quando ambos são submetidos a uma variação programada de temperatura. O fluxo de calor fornecido ou retirado da amostra durante as transições são observados e medidos diretamente. Esta técnica permite observar a temperatura de fusão, de transição vítrea e de cristalização, o calor de fusão ou cristalização e o grau de cristalinidade <sup>(132)</sup>.

Para as determinações, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura Thermal Analyst 2100, fabricado pela TA Instruments.

Pesou-se  $7 \pm 2 \text{ mg}$  de amostra de um filme de polietileno, produzido na condições indicadas em 3.8.1., cortados na forma de um disco de diâmetro de  $0,5 \pm 0,1 \text{ cm}$ . Colocou-se os discos em uma panela de alumínio apropriada e fechou-se com uma tampa, também de alumínio, em um selador garantindo-se que não havia vazamento.

As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura que variou de  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . A taxa da velocidade de aquecimento e resfriamento foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Realizou-se dois ciclos de aquecimento/resfriamento, sendo que o primeiro ciclo tem como objetivo



apagar toda a história térmica anterior do material. Utilizou-se para determinar a  $T_m$  e o teor de cristalinidade apenas a segunda corrida. As determinações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, sob um fluxo de  $60 \pm 3$  mL/min. O resfriamento foi realizado com uma unidade de controle de temperatura (RCS – *Refrigerated Cooling System*). O padrão de referência foi uma panela de alumínio com tampa, fechada, sem amostra no seu interior.

A análise por DSC é composta pelas seguintes etapas:

1. Isoterma à temperatura inicial de  $40$  °C por 1 minuto.
2. Aquecimento a  $10$  °C/min até  $180$  °C e isoterma de 5 minutos
3. Resfriamento até  $-50$ °C a  $10$  °C/min e isoterma de 1 minuto.
4. Segundo aquecimento a taxa de  $10$  °C/min até a temperatura final de  $180$  °C.

O valor da  $T_m$ ,  $T_c$  e do grau de cristalinidade foram determinados diretamente dos termogramas obtidos. Os valores considerados para as temperaturas de fusão e cristalização foram os pontos de máximo ou de mínimo dos termogramas.

O teor de cristalinidade foi calculado, através da razão entre as entalpias de fusão por unidade de massa dos polímeros obtidos, relacionados com a entalpia padrão de um polietileno 100% cristalino obtido da literatura <sup>(120, 132)</sup> empregando a equação:

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^o} \times 100$$

onde  $\chi_c$  é o teor de cristalinidade,  $\Delta H$  o calor de fusão medido das amostras e  $\Delta H^o$  o calor de fusão de um polietileno 100% cristalino:  $293$  J/g <sup>(120)</sup>.

Para a utilização do aparelho de DSC foram necessárias três tipos de calibração: da linha de base; da constante da célula e da temperatura, empregando Índio como padrão. A precisão do método com relação a temperatura de fusão obtida pelo termograma é de  $\pm 1$ °C. Já quanto a área do pico, a partir da qual é calculado o teor de cristalinidade, apresenta um erro relativo entre 10% e 50%, dependendo da complexidade das amostras.

A dispersão de pesos moleculares, as ramificações e a taticidade, afetam a faixa de temperatura de fusão e, mais importante, as condições de cristalização afetam a ordem cristalina.

### 3.8.3.1. Técnica de Recozimentos Sucessivos e Auto-Nucleação (SSA – *Successive Self-Nucleation/Annealing*)

É uma técnica proposta para estudar a segregação molecular durante a cristalização quando uma amostra é submetida a ciclos térmicos que promovem a própria nucleação, cristalização e processos de recozimento <sup>(134, 135)</sup>. É uma técnica alternativa para fazer uma análise qualitativa relativa da distribuição da composição heterogênea de comonômeros ou ramificações <sup>(136)</sup>.

Em geral, SSA produz melhor fracionamento do que SC (*Step-Crystallization*) <sup>(137)</sup> e a distribuição de ramificações derivada do SSA pode ser qualitativamente comparada com a obtida por TREF (*Temperature Rising Elution Fractionation*) <sup>(138, 139)</sup>.

A técnica de SSA pode ser de importante aplicação para a caracterização de polímeros que cristalizam em picos largos numa ampla variação de temperatura <sup>(140)</sup>. A habilidade do SSA induzir uma segregação molecular durante as etapas de cristalização e recozimento é muito útil na caracterização de poliolefinas funcionalizadas <sup>(141)</sup>, copolímeros dispersos em matizes imiscíveis <sup>(142)</sup>, blendas e copolímeros em bloco.

A versatilidade nas propriedades físicas dos copolímeros depende do tipo, quantidade e distribuição de  $\alpha$ -olefinas, ou no nosso caso, ramificações. A influência da distribuição delas ao longo da cadeia é particularmente importante e, um fato intimamente ligado a natureza e tipo de sistema catalítico empregado <sup>(140)</sup>.

Para as determinações de SSA, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura Thermal Analyst 2100, fabricado pela TA Instruments e, preparou-se as os filmes das amostras de polímero, do mesmo modo que para as análises de DSC normal. O ciclo térmico que as amostras devem percorrer, mostrado na Figura 30, é composto pelas seguintes etapas:

1. Isoterma à temperatura inicial de equilíbrio de 40 °C, por 1 minuto.
2. Aquecimento a 10 °C/min até 180 °C e isoterma de 5 minutos.
3. Resfriamento a 10 °C/min até 20°C e isoterma de 1 minuto, para criar um padrão inicial de história térmica.
4. Segundo aquecimento a taxa de 10 °C/min até a temperatura de 125 °C, primeira temperatura selecionada para que a amostra possa se auto-nuclear. Ela é alta o suficiente para fundir todas as regiões cristalinas. Esta temperatura será mantida

constante por 30 minutos, antes de sofrer novo resfriamento.

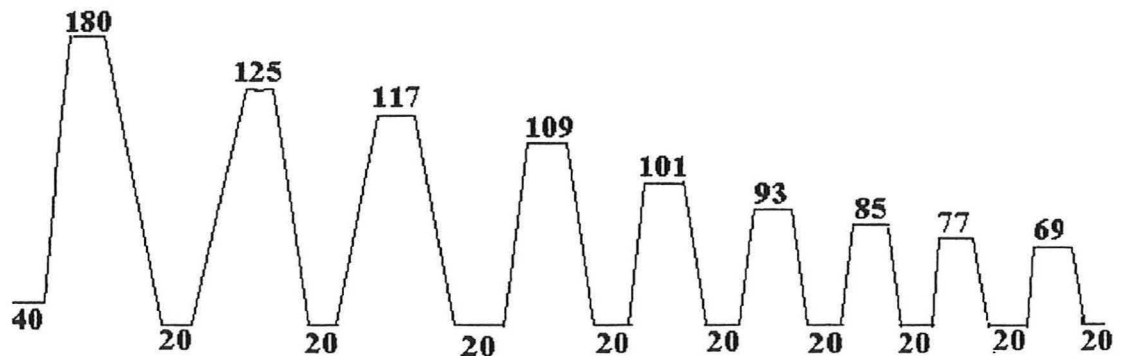


Figura 30: Representação esquemática do tratamento térmico utilizado na técnica SSA (*Successive Self-Nucleation-Anneling*)

5. Resfriamento a 10 °C/min até 20°C e isoterma de 5 minutos. Ao final do primeiro resfriamento, o polímero deverá ter se auto-nucleado.
6. Do terceiro até o nono aquecimento, a taxa de aquecimento será de 10 °C/min. As temperaturas irão variar de 117 °C até 69 °C, com intervalos de 7 °C, sempre com uma isoterma de 30 minutos para cada temperatura. (Figura 29).
7. Após realizados os passos acima, procedemos uma corrida normal do DSC, conforme descrito no item 3.8.3., só que a taxa de aquecimento é de 5 °C/min.

O intervalo de temperatura escolhido foi baseado nas características das amostras.

#### 3.8.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

O princípio deste método se baseia na separação de diferentes moléculas em solução através da diferença do seu tamanho efetivo ou volume hidrodinâmico. A separação é feita pela injeção da solução em fluxo contínuo de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenômeno ocorre porque as moléculas com pesos moleculares menores, entrarão nos poros mais facilmente, retardando seu fluxo, enquanto as maiores precisarão de menor tempo de eluição para percorrer a coluna <sup>(143)</sup>.

Esta técnica é aplicada basicamente para a determinação de pesos moleculares médios ( $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z, \overline{M}_{z+1}$ , etc), distribuição de peso molecular ( DPM ) e Índice de ramificações na cadeia polimérica.

Os pesos moleculares médios obtidos dependem do método de determinação.

*Peso molecular numérico médio ( $\overline{M}_n$ ):* determinado por propriedades coligativas, depende do número de moléculas presentes na solução do polímero. Está relacionado com o número de cadeias poliméricas. Assim,  $\overline{M}_n$  é o peso total de todas as moléculas em uma amostra de polímero dividida pelo número total de mols presentes.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \overline{M}_i}{\sum_i N_i}$$

*Peso molecular ponderal médio ( $\overline{M}_w$ ):* é obtido através de medidas de espalhamento de luz, depende do número e do peso das moléculas presentes na solução do polímero. Está mais relacionado com as frações maiores. Assim,  $\overline{M}_w$  é a soma das frações em peso de cada espécie multiplicado pelo seu peso molecular.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i \overline{M}_i^2}{\sum_i N_i \overline{M}_i}$$

*Peso molecular viscosimétrico médio ( $\overline{M}_v$ ):* é obtido através de medidas viscosimétricas. Baseado na relação de Mark-Houkink:

$$\log [\eta] = \log k + \alpha \log \overline{M}_v$$

Onde  $\alpha$  e  $k$  são constantes relacionadas ao comportamento do polímero em solução e são dependentes do solvente e da temperatura.

*Peso molecular Z-médio ( $\overline{M}_z$ ):* determinado por ultracentrifugação, correlaciona as propriedades dos materiais que são dependentes dos componentes de alto peso molecular.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i \overline{M}_i^3}{\sum_i N_i \overline{M}_i^2}$$

*Peso molecular Z+1-médio* ( $\overline{M}_{z+1}$ ): determinado por ultracentrifugação seguida de sedimentação.

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i \overline{M}_i^4}{\sum_i N_i \overline{M}_i^3}$$

Os polímeros são em geral polidispersos, ou seja,  $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ . Por isso, os polímeros devem ser caracterizados por mais de um peso molecular. Em geral, são caracterizados por  $\overline{M}_n$  e por  $\overline{M}_w$  ou  $\overline{M}_v$ .

*Distribuição de peso molecular (DPM ou MWD) ou polidispersão*: relaciona a heterogeneidade dos pesos moleculares fornecendo uma noção das diferenças. Se a DPM é igual a um o polímero é chamado de *monodisperso*. Assim, DPM é o resultado do quociente entre  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$ .

$$DPM = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Para polímeros polidispersos a DPM é maior do que 1 e aumenta com o grau da polidispersão.

Propriedades como módulo, resistência ao impacto ou tenacidade, propriedades de tração, viscosidade do fundido, etc. são dependentes do peso molecular e da DPM. O aumento do peso molecular torna o polímero mais resistente, mas em compensação, dificulta o seu processamento.

Utilizou-se um Cromatógrafo Waters, modelo 150CV, com bomba de fluxo constante, sistema de injeção de amostras automático, equipado com três colunas de separação UltraStyragel, HT3, HT4 e HT6 (porosidade de  $10^3$  Å,  $10^4$  Å e  $10^6$  Å, respectivamente), com um detector de índice de refração diferencial tipo deflexão ótica. O sistema de aquisição de dados, processamento e relatório utilizado é o Millennium 2010.

O solvente utilizado nas análises foi o 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) que foi primeiramente purificado, depois aditivado com 0,05% de antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) e, posteriormente, filtrado.

Para obtenção dos cromatogramas foi utilizado um fluxo de 1 mL TCB/min, uma pressão interna do cromatógrafo de 92 atm; cela do detector de índice de refração e colunas termostatizadas em 138 °C; atenuação do detector de ½; durante 50 minutos.

Para avaliação dos pesos moleculares e polidispersão dos polímeros utiliza-se uma curva de calibração universal obtida a partir de padrões de poliestireno (fornecidos pela Polymer Laboratories), de polietileno e polipropileno (fornecidos pela OPP Petroquímica).

Para a realização das medidas dos diferentes pesos moleculares dos polietilenos dissolveu-se  $7 \pm 1$  mg de amostra em um volume de 4 mL de TCB purificado. Com isso, a concentração das soluções ficava ao redor de 0,1-0,2 % em massa/volume.

Colocou-se as amostras em uma estufa a 170 °C por 30 minutos, para garantir a completa solubilização da amostra, e após, injetou-se 250 µL.

Para utilizar a curva de calibração universal e obter o peso molecular, é necessário saber qual é o valor das constantes de Mark-Houwink ( K e  $\alpha$  ) para o polímero.

O erro experimental desta análise foi estimado como sendo  $\pm 1000$  g/mol.

É importante salientar que as moléculas ramificadas tem uma densidade média de segmentos de cadeia maior que as cadeias lineares de mesmo peso molecular. Como resultado das maiores interações entre os segmentos da cadeia o tamanho da macromolécula ramificada, em solução, resulta menor. Consequentemente, moléculas menores (ramificadas) terão tempos maiores de retenção na coluna. Para evitar este problema, quando tem-se moléculas ramificadas o mais indicado é utilizar detector viscosimétrico. Na impossibilidade de utilizá-lo, deve-se ter bem claro, que os valores obtidos podem ser comparados entre si mas não podem ser tidos como absolutos. Os pesos moleculares obtidos estarão deslocados para valores menores dos que os reais.

### **3.8.5. Densidade**

Para as determinações de densidade específica dos polímeros foi utilizado o método ASTM D 792-91 <sup>(145)</sup>. O princípio deste método consiste em determinarmos a massa de líquido que será deslocado pelo corpo de prova, sabendo o valor da densidade do líquido, podemos calcular a densidade do corpo.

Mudanças de densidade de uma amostra são devidos a mudanças na cristalinidade, por isso, a densidade de um polímero pode ser utilizada para determinar a sua cristalinidade, e elas estão relacionadas através da seguinte equação <sup>(146)</sup>:

$$\chi_c = \frac{D - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Onde  $\chi_c$  é o teor de cristalinidade, D é a densidade do polímero analisado,  $\rho_a$  a densidade do polietileno totalmente amorfo,  $\rho_c$  densidade do polietileno totalmente cristalino. Para o polietileno os valores de  $\rho_c$  e  $\rho_a$  são, respectivamente, 1,004 g/cm<sup>3</sup> e 0,853 g/cm<sup>3</sup> <sup>(146)</sup>.

Para determinarmos o valor da densidade de um sólido, primeiramente é necessário medirmos a densidade do líquido que está sendo utilizado para a análise.

A densidade do líquido é determinada através da medição do peso de um corpo de prova denominado “*Rumann Plumet*”, que apresenta um volume de 10 cm<sup>3</sup> e peso de 30g, dentro e fora do acetato de butila.

A expressão da densidade do líquido na temperatura de trabalho é:

$$D_{tt} = \frac{(\text{peso no ar} - \text{peso no acetato de butila})}{9,9745}$$

Na norma ASTM D 792-91 <sup>(132)</sup> está estipulado que o corpo de prova deve ser um único corpo, cujo volume não deve ser menor do que 1 cm<sup>3</sup>, com superfícies lisas. Por isso, para podermos realizar estas determinações, utilizamos novamente o recurso de confeccionar filmes, conforme descrito no item 3.8.2.1. A característica principal destes novos tipos de filmes é a sua maior espessura.

Para o cálculo da densidade dos polímeros utilizamos as seguintes expressões:

$$\text{Volume do líquido deslocado} = \frac{(\text{peso superior} - \text{peso inferior})}{D_{tt}}$$

$$\text{Massa de água a } 23^\circ\text{C} = (\text{volume do líquido deslocado} \times 0,99754 \text{ g/mL})$$

$$\text{Densidade específica a } 23/23^\circ\text{C} = \frac{(\text{peso na panela no ar} - \text{peso na panela no líquido})}{\text{massa de água a } 23^\circ\text{C}}$$

Para determinação do erro experimental, utilizamos amostras de polietileno com densidade conhecida. Os resultados experimentais apresentaram um imprecisão de 0,001 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.8.6. Microscopia

#### 3.8.6.1. Microscopia Ótica

Confeccionou-se um filme em uma prensa CARVER, na temperatura de 170 °C, que atingiu a espessura final de 8,0 µm..

Utilizou-se um forno, para realizar as mesmas etapas de aquecimento, recozimento e resfriamento da análise de SSA; fonte de 10 V e uma objetiva de 100 vezes. Foi utilizado um microscópio ótico Leica Laborlux 12 PolS.

#### 3.8.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscope*)

A preparação da amostra consistiu em cortar a amostra com navalha de diamante em um ultramicrótomo criogênico LEICA, modelo ultracut UCT 2.0, e coletar os cortes em uma solução saturada de sacarose com *grid* (suporte em forma de tela) de cobre. Posteriormente as amostras foram coradas com tetróxido de rutênio para a obtenção de contraste.

O RuO<sub>4</sub> age como fixador e, posteriormente, como um tingimento nas amostras para ressaltar o contraste durante as análises de MET, onde a fase amorfa é identificada pelo contraste escuro. Devido a sua alta volatilidade o RuO<sub>4</sub> deve ser preparado *in situ*, a partir da dissolução de 0,2 g de tricloreto de rutênio hidratado (RuCl<sub>3</sub>.3 H<sub>2</sub>O) em 10 mL de hipoclorito de sódio 5,25%. Ao adquirir a coloração vermelho escuro, deve ser usado imediatamente. Esta solução deve ser preparada em câmara de luvas pois o RuO<sub>4</sub> é altamente tóxico e volátil.



### **3.8.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Antes de serem observadas no microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar modificações morfológicas. A seguir foram fixadas em um suporte “*stub*”, e então metalizadas com uma fina camada de ouro de aproximadamente 22 nm de espessura. Para isso, foi utilizado um “*sputter coater*” modelo SCD 005/Baltec. Por fim, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30. A tensão utilizada para as análises foi de 15 kV.

## Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo de dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina de níquel (II) (1) foi utilizado como catalisador das reações de homopolimerização de etileno.

Foram comparados o desempenho deste catalisador na ausência e, na presença de hidrogênio, que foi adicionado junto ao fluxo de alimentação de etileno.

Avaliou-se a influência dos parâmetros reacionais sobre a atividade catalítica do sistema. Entre os parâmetros avaliados estão a natureza do cocatalisador, a temperatura em que a reação de polimerização é realizada e diferentes relações percentuais de hidrogênio na alimentação. Além disso, foi avaliado qual a influência destes parâmetros reacionais sobre a microestrutura e as propriedades dos polímeros.

Em seus estudos Simon <sup>(80)</sup> variou a razão Al/Ni de 200 até 1000, em um sistema semelhante ao deste estudo, e concluiu que a razão de 200 apresentava maior produtividade. Coevoet <sup>(146)</sup> mostrou que com uma razão Al/Ni  $\approx$  200 atinge-se um platô máximo de atividade. O catalisador utilizado apresenta uma estrutura próxima ao utilizado neste estudo. Por isso, utilizou-se a razão Al/Ni de 200.

De Souza <sup>(147)</sup> ao trocar o solvente de tolueno para clorobenzeno, verificou a formação de maior quantidade de polímero. Este efeito sugere que a quantidade de centros ativos catiônicos é favorecida em um solvente mais polar, assim como há uma maior solubilidade do polímero no clorobenzeno.

Numa primeira etapa, realizou-se uma série de experimentos com o catalisador (1), cocatalisador de TiBA, temperatura reacional de 10 °C, sem a adição de hidrogênio. Com o objetivo de verificar como o sistema comportava-se apenas com a adição do monômero. Posteriormente, realizou-se outra série de homopolimerizações utilizando-se o mesmo catalisador (1), alterando-se o cocatalisador para TMA, e mantendo-se os outros parâmetros reacionais constantes. Os resultados obtidos a partir destes experimentos estão colocados na Tabela 6.

Tabela 6. Performance do complexo níquel-diimina (1) na polimerização do etileno a diferentes temperaturas, cocatalisadores e composição da alimentação dos gases.<sup>a</sup>

Entrada	Cocatal.	H <sub>2</sub> mol-%	Temp. °C	Massa g	Prod. b)	Mw kg.mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> °C	Cystal. <sup>d)</sup> %	Dens. g.cm <sup>-3</sup>	Cristal. <sup>e)</sup> %	Ramif. <sup>f)</sup>	
												Total	Metil
1	TiBA	0,0	10	9,98	499	365	3,0	75	23	0,892	26	48	48
2	TiBA	2,3	10	2,82	141	139	1,8	77	25	0,895	28	49	36
3	TiBA	6,0	10	1,06	53,2	54,3	2,0	78	36	0,897	29	52	47
4	TiBA	7,4	10	0,39	19,6	51,7	1,8	80	27	nd	nd	55	33
5	TiBA	15,3	10	0,37	18,5	18,6	1,9	70	29	0,898	30	nd	nd
6	TiBA	19,9	10	0,13	6,7	23,0	2,1	67	19	nd	nd	75	38
7	TMA	0,0	10	0,17	8,4	98,1	6,5	84	23	0,911	38	43	27
8	TMA	2,3	10	0,39	19,5	12,1	1,9	54	23	nd	nd	80	47
9	TMA	6,0	10	0,99	49,6	19,5	2,5	65 <sup>c)</sup>	24	0,917	42	67	42
10	TMA	7,4	10	1,14	57,1	21,6	2,0	64	16	0,892	26	61	40
11	TMA	15,3	10	0,71	35,5	21,5	1,9	68 <sup>c)</sup>	28	nd	Nd	73	36
12	TMA	19,9	10	0,54	26,9	14,3	2,1	53	22	0,889	24	75	45
13	TMA	0,0	-10	0,24	18,9	281	3,6	123	55	nd	nd	nd	nd
14	TMA	2,3	-10	1,19	59,6	154	2,5	121	54	0,926	48	nd	nd
15	TMA	15,3	-10	1,34	67,0	60,7	2,3	119	56	nd	nd	nd	nd
16	TMA	19,9	-10	1,00	49,9	66,0	2,3	121	53	0,929	50	12	12

a) Condições Reacionais: pressão de etileno = 1,05 atm; solvente = PhCl, volume de solvente = 80mL; tempo de reação = 1 h.; razão molar Al/Ni = 200; quantidade de catalisador (1) = 20 μmol.

b) Produtividade em kg de PE.(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

c) Pico de fusão muito largo.

d) Cristalinidade calculada por DSC.

e) Cristalinidade calculada por valores de densidade.

f) Número de ramificações por 1000 átomos de carbono.

Numa segunda etapa, realizou-se duas séries novas de experimentos, utilizando-se (1) como catalisador, TiBA e TMA como cocatalisadores, temperaturas de polimerização de 10 °C e - 10 °C, só que agora adicionou-se diferentes teores de hidrogênio gasoso. O objetivo foi verificar como o sistema comporta-se quando ocorre a entrada simultânea de hidrogênio e de monômero. Os resultados obtidos com estes experimentos estão apresentados na Tabela 6.

Outros parâmetros como: razão alumínio níquel, tipo e volume de solvente, quantidade de catalisador, tempo de pré-contato, tempo de reação, seqüência de adição dos reagentes mantiveram-se constantes.

#### 4.1. Estudo da Atividade do Complexo Níquel-Diimina na Polimerização do Etileno com e sem Adição de Hidrogênio

A Figura 31 mostra o efeito da adição de hidrogênio sobre a produtividade do sistema. Pode-se observar que o conjunto 1/TiBA, onde a atividade decresce rapidamente, é muito mais afetado pela entrada do hidrogênio, do que o sistema 1/TMA. A produtividade com TMA é mais baixa do que com TiBA, até um teor de 6 mol-%H<sub>2</sub>. Depois desta quantidade de hidrogênio ela passa a ser um pouco superior.

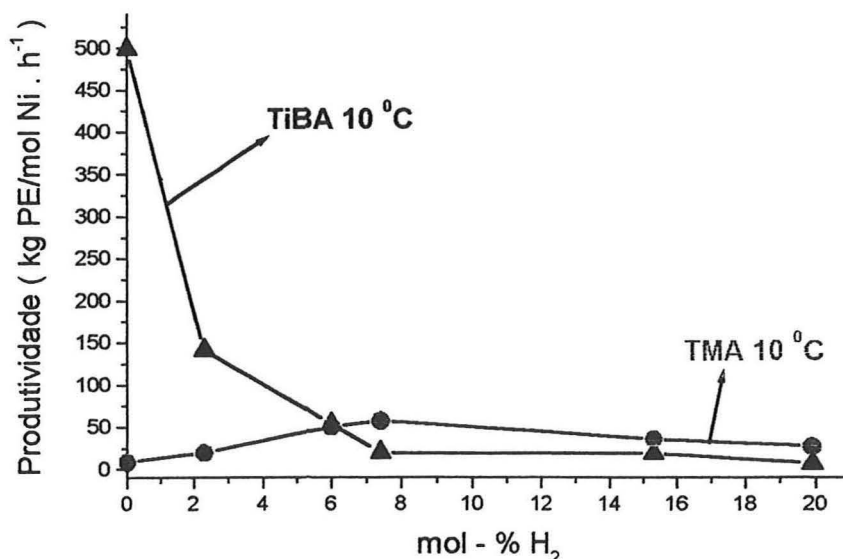


Figura 31: Efeito da variação da quantidade de mol-%H<sub>2</sub>/Total na produtividade. Condições reacionais: temperatura de 10 °C, pressão 1,05 atm, solvente clorobenzeno. (●) Sistema 1/TMA; (▲) Sistema 1/TiBA.

Este comportamento pode ser atribuído aos diferentes graus de coordenação na formação do par iônico entre o sítio ativo catiônico do níquel e ânion do alquil-alumínio utilizado. O TiBA produz um par iônico com menor interação facilitando a separação entre as espécies catiônica e aniônica. Este fato, torna o TiBA mais lábil e, portanto, mais reativo.

O TMA, em termos de tamanho e volume, gera um ânion menor do que o TiBA, que possibilita uma interação maior com a parte catiônica e, conseqüentemente, diminui a produtividade do sistema I/TMA.

Estudos experimentais como de Souza <sup>(80)</sup> e Resconi <sup>(88)</sup> colaboram para fortalecer esta hipótese, pois ambos concluem que é através da participação e presença do par iônico que a produtividade de seus sistemas variam.

Os estudos teóricos realizados por Fusco <sup>(148)</sup> para verificar qual o papel do par iônico no mecanismo de polimerização testando diferentes hipóteses (mecanismos envolvendo cátions livres, adutos bimetálicos, par iônico separado por solvente, par iônico separado por olefina), concluiu que é mais provável que o mecanismo de polimerização ocorra via par iônico separado por olefina.

A partir de uma quantidade de hidrogênio (acima de 6 mol-%) o efeito de diluição passa a ter maior importância, já que a quantidade de etileno disponível começa a diminuir.

Merecem destaque os valores de atividade apresentados na Tabela 7. Gibson e colaboradores <sup>(59)</sup> propuseram uma classificação das atividades apresentadas na literatura em termos de  $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ , numa escala arbitrária entre atividades muito baixas a muito altas.

Tabela 7: Classificação da eficiência dos catalisadores baseados na atividade <sup>(59)</sup>

Classificação	Atividade ( $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ )
Muito baixa	< 1
Baixa	1 – 10
Moderada	10 – 100
Alta	100 – 1000
Muito Alta	> 1000

Pela Figura 31, utilizando como base a proposta de Gibson <sup>(59)</sup> verifica-se que sem a presença do hidrogênio a produtividade é classificada como alta. Com a inclusão de

hidrogênio, entre de 5 e 20 mol-% hidrogênio/total a produtividade é moderada, mantendo-se abaixo dos 50 kg de polietileno/ (mol Ni.hora), independente do cocatalisador utilizado.

A Figura 32 mostra que o sistema 1/TMA exibe comportamento semelhante com diferentes temperaturas passando por uma produtividade máxima em 7,5 mol-%H<sub>2</sub>, que conforme a Tabela 7, é uma produtividade alta. Como a pressão total do sistema é constante, o fato da produtividade passar por um máximo, pode estar relacionado ao fato de que um aumento na quantidade de hidrogênio no fluxo de alimentação, acarreta consequentemente numa diminuição na quantidade de etileno.

Além disso, pode-se verificar que o sistema catalítico 1/TMA é mais ativo a uma temperatura de - 10 °C do que a + 10 °C. Isto pode estar relacionado com a estabilidade térmica ou o tempo de vida da espécie ativa. Trabalhos de diferentes autores <sup>( 80, 149 )</sup> têm mostrado que a temperatura de reação tem efeito pronunciado sobre a atividade do sistema catalítico e sobre as propriedades dos polímeros obtidos.

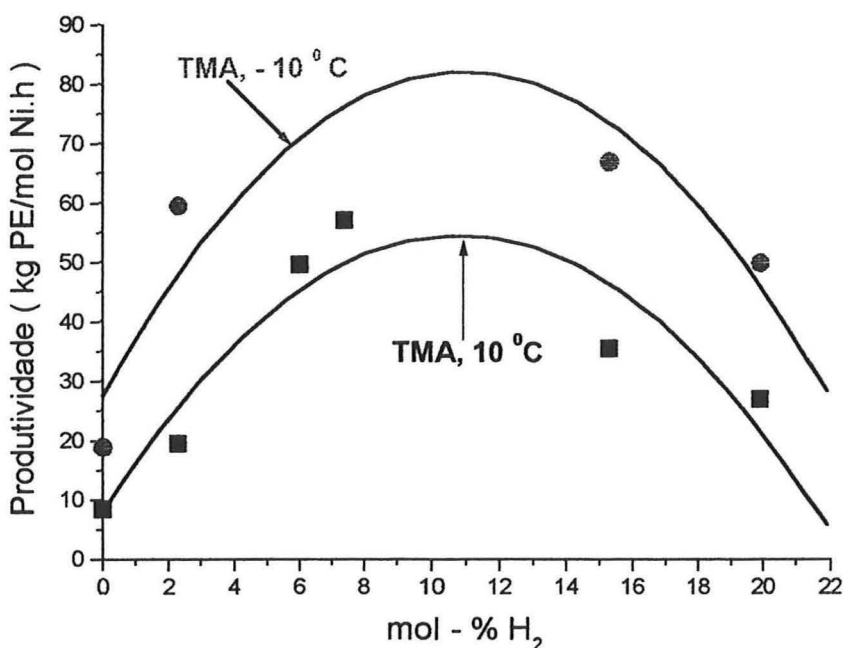


Figura 32: Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total na produtividade. Condições reacionais: Sistema 1/TMA, pressão 1,05 atm, solvente clorobenzeno. (●) Temperatura de -10°C; (■) Temperatura de 10 °C

## 4.2. Análise dos Polietilenos por Espectroscopia no Infravermelho

Nos espectros das Figuras 33 e 34 obtidos para polietilenos HDPE e LDPE comerciais, respectivamente, observa-se semelhanças em boa parte do espectro, porém a região do número de onda entre  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  apresenta diferenças significativas.

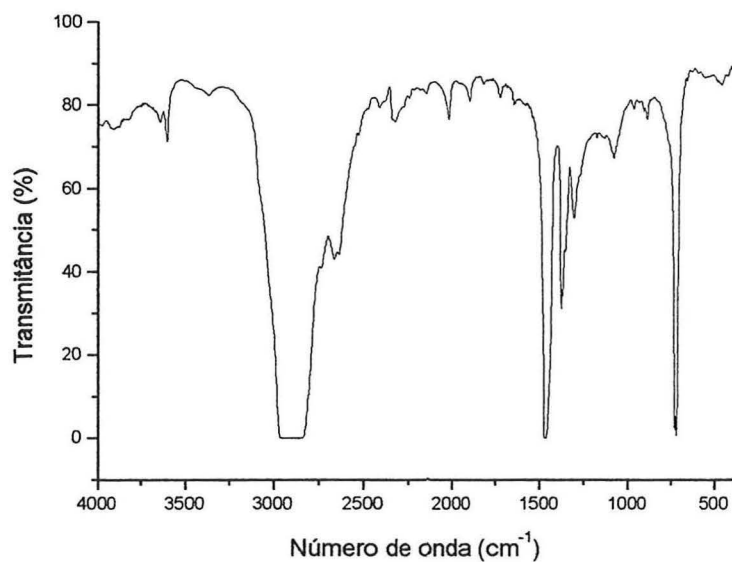


Figura 33: Espectro de um polietileno de alta densidade comercial

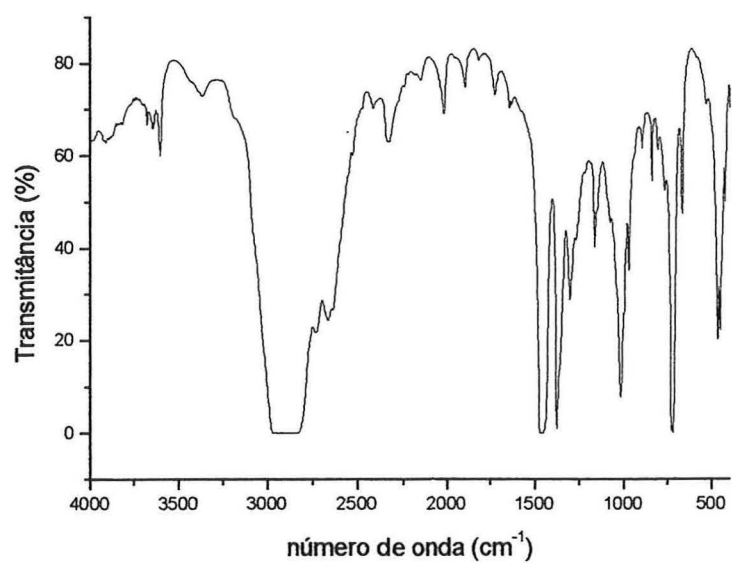


Figura 34: Espectro de um polietileno de baixa densidade comercial

Analisando os espectros obtidos nos polietilenos obtidos neste trabalho, apresentados nas Figuras 35 e 36, observa-se uma banda larga entre 3000 e 2840  $\text{cm}^{-1}$  atribuída as vibrações de deformação axial do C-H dos grupos metileno, metila e outras ramificações alifáticas. Nesta banda confunde-se em 2962  $\text{cm}^{-1}$  a deformação axial assimétrica do grupamento metila ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) e em 2872  $\text{cm}^{-1}$  a deformação axial simétrica ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ ). Em 2926  $\text{cm}^{-1}$  a deformação axial assimétrica do grupamento metileno ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ ) e em 2853  $\text{cm}^{-1}$  a deformação axial simétrica ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ )<sup>(151)</sup>.

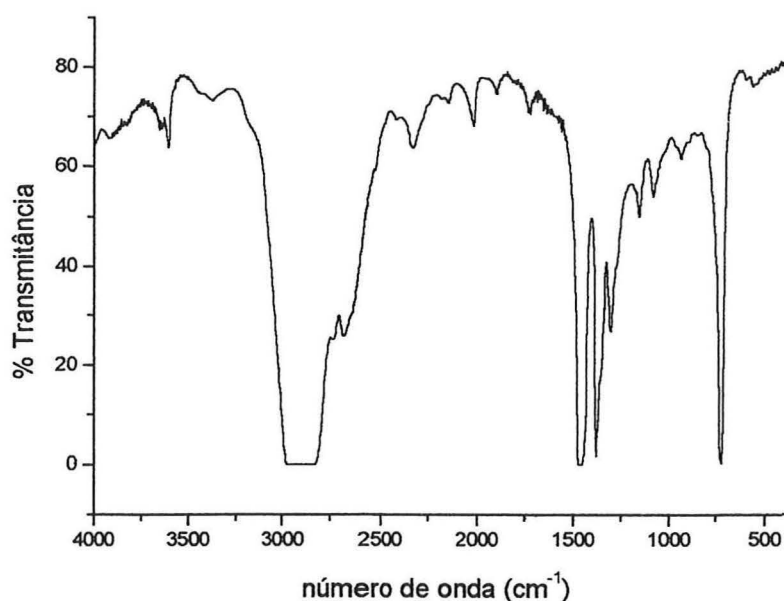


Figura 35: Espectro de um polietileno sem a adição de hidrogênio (Entrada 1 – TiBA/ 10 °C).

Em 1465  $\text{cm}^{-1}$  a banda de deformação angular assimétrica no plano do C-H do grupo metileno ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$ ). A banda em 1735  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular C-H simétrica dos grupos metila ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ ), enquanto a deformação angular assimétrica ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) ocorre próxima a 1450  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração assimétrica superpõe-se geralmente à vibração de deformação angular simétrica no plano do grupamento metileno. A banda de absorção observada em 1375  $\text{cm}^{-1}$  origina-se na deformação angular simétrica das ligações C-H do grupamento metila ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ ) e não variam muito de posição no espectro de infravermelho<sup>(151)</sup>.



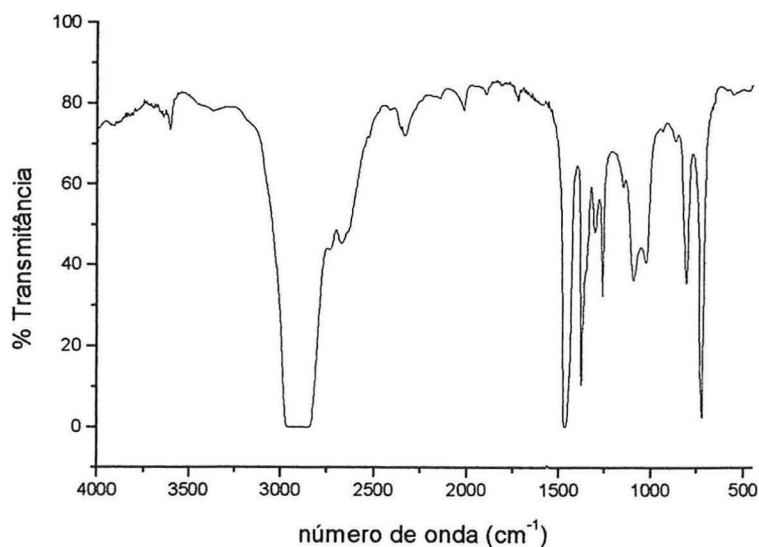


Figura 36: Espectro de um polietileno com a adição de hidrogênio (Entrada 4 – TiBA/ 10 °C com 7,4 mol-% H<sub>2</sub> ).

A forma e a intensidade da banda a 968 cm<sup>-1</sup>, relativa ao movimento *rocking* da metila, em relação a banda 1150 cm<sup>-1</sup>, movimento *wagging* da metila, fornece uma medida relativa ao número de grupos propilas isolados <sup>(150)</sup>.

A banda proveniente da vibração de deformação angular assimétrica no plano do CH<sub>2</sub> ( $\rho$  CH<sub>2</sub>), na qual todos os grupos metileno se deformam em fase (também conhecido como movimento *rocking* dos metilenos da cadeia polimérica), aparece a 720 cm<sup>-1</sup> <sup>(151)</sup>.

As vibrações de deformação angular de C-C ocorrem em frequências abaixo de 500 cm<sup>-1</sup> e, portanto, não aparecem na faixa usual do espectro de infravermelho. As bandas atribuídas à vibração axial de C-C são fracas e aparecem na região complicada entre 1200 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup>. As vibrações de deformação angular fora do plano simétrica e assimétrica do metileno são observadas na região de 1350 cm<sup>-1</sup> e 1150 cm<sup>-1</sup> <sup>(151)</sup>.

As mudanças observadas nos espectros devido as ramificações são, em geral, apenas variações nas posições da absorção de deformação angular do esqueleto e de deformação angular do grupo metila. Estas últimas ocorrem abaixo de 1500 cm<sup>-1</sup> <sup>(151)</sup>.

Baseado em dados obtidos a partir da literatura <sup>(152)</sup>, foi construída a Tabela 8 que mostra as diferentes frequências do modo de vibração *rocking* dos metilenos, como uma função da seqüência de metilenos.

Tabela 8 : Frequência do modo rocking dos metilenos <sup>(152, 153)</sup>

Seqüências metilênicas	Número de metilenos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad   \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	1	815
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	2	752
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	3	733
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	4	722
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \end{array}$	5	722
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} \end{array}$	n ≥ 5	722

Baseado nos estudos realizados por Simonazzi <sup>(153)</sup>, representado na Tabela 8, há a hipótese das ramificações serem do tipo metila. E elas devem estar muito próximas, pois este valor está situado entre 752 cm<sup>-1</sup> (seqüência metilênica de -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) e 815 cm<sup>-1</sup> (seqüência metilênica de -(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>).

A análise por espectroscopia de infravermelho dos polímeros obtidos neste trabalho apresenta os picos clássicos esperados para os polietilenos, além de um pico bem característico em 803 cm<sup>-1</sup>, como pode ser visto nas Figuras 35 e 36. A atribuição desta banda, não é observada em materiais como o HDPE (Figura 32) ou LDPE (Figura 33). Essa banda poderia ser atribuída à deformação CH, associada a padrão específico de ramificação sobre a cadeia polimérica ou ligações duplas terminais.

Para tentar esclarecer esta dúvida, fez-se filmes com os polietilenos obtidos das reações, e imediatamente realizou-se seu espectro de IV. Depois colocou-se o mesmo filme

em uma solução de bromo (bromo dissolvido em tetracloreto de carbono) por uma hora. Secou-se e fez-se o espectro de IV novamente. O resultado obtido para uma amostra que possuía um pico pronunciado em  $803\text{ cm}^{-1}$  está mostrado nas Figuras 37 e 38.

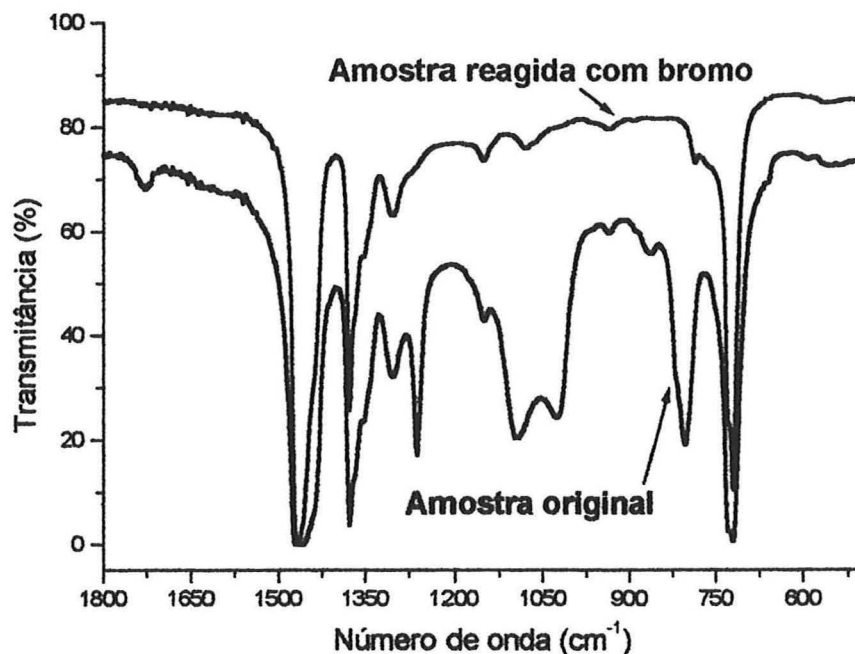
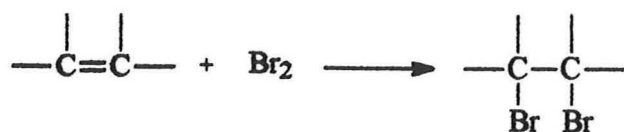


Figura 37: Sobreposição de espectros de IV (Entrada 4) do polietileno obtido com 7,4 mol%  $\text{H}_2$ , TiBA a temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}$

Escolheu-se utilizar esta estratégia baseado no fato do bromo halogenar facilmente compostos insaturados. A adição de bromo pelo procedimento acima descrito, e abaixo representado, é de uso comum para a detecção da ligação dupla carbono-carbono <sup>(154)</sup>:



Para efetuar esta reação simplesmente misturou-se o filme de polietileno com (água de bromo). A adição é feita a temperatura ambiente com agitação durante 1 hora.

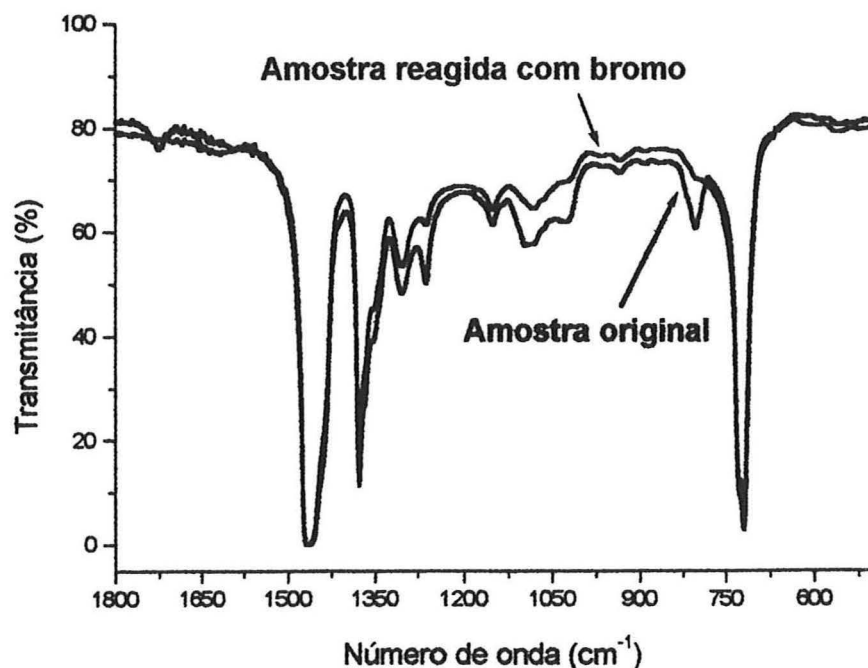
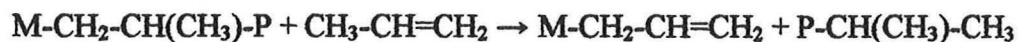
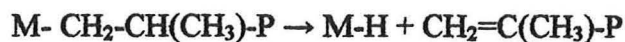


Figura 38: Sobreposição de espectros de IV (Entrada 3) do polietileno obtido com 6,0 mol%  $\text{H}_2$ , TiBA a temperatura de 10 °C

O resultado deste experimento nos indica que o fato dos picos a 803  $\text{cm}^{-1}$  terem desaparecido com a adição do bromo, que este pico está relacionado com insaturações presentes no filme de polietileno.

Uma hipótese para o aparecimento das duplas ligações entre carbonos é o fato de poderem ocorrer terminações por  $\beta$ -eliminação ou por transferência de cadeia, originando a presença de ligas duplas terminais na cadeia polimérica, como pode ser visto pelas reações químicas abaixo:



A partir da análise do espectro observamos a presença da banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  relativa à vibração de deformação axial de alquenos monossustituídos ( $\text{RHC}=\text{CH}_2$ )<sup>(151)</sup>, mas ela é muito pequena, inferior ao erro experimental.

Outra hipótese, seria a formação de uma ligação dupla carbono-carbono interna. Esta possibilidade é justificada pelo fato do níquel poder “caminhar” ao longo da cadeia, não se limitando em permanecer ligado no final da cadeia do polímero.

Entre as várias possibilidades de duplas internas entre carbonos e as absorções obtidas nos espectros, conclui-se que trata-se de absorções de um alqueno trissubstituído. Os estiramentos característicos destes alquenos trissubstituídos ocorrem em uma absorção média entre  $790$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ , e uma banda fraca entre  $1665$  e  $1675\text{ cm}^{-1}$  (163).

Analisando os dados da Tabela 6 dos polietilenos produzidos com 1/TiBA (Entradas de 1 até 6), vê-se que quando aumenta o teor de hidrogênio, ocorre uma diminuição do peso molecular. Ocorre um aumento da quantidade de insaturações devido ao aumento na quantidade de cadeias poliméricas.

Analisando os espectros de IV destas mesmas amostras, representados na Figura 39, nota-se um aumento nas bandas da região de insaturação (entre  $750$  e  $850\text{ cm}^{-1}$ ; entre  $950$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ ).

Este é um forte indício da presença de ligas duplas internas na cadeia.

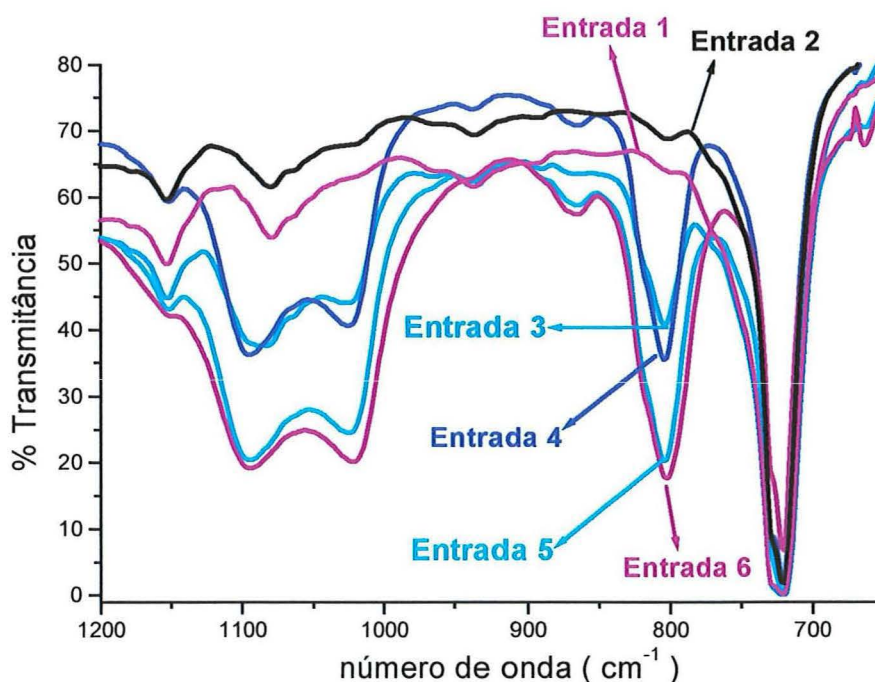


Figura 39: Sobreposição dos espectros das amostras obtidas com (1)/TiBA na região entre  $650$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$

### 4.3. Determinação da Microestrutura Molecular Através da Análise de RMN de $^{13}\text{C}$

Utilizou-se a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para identificar e quantificar as ramificações da cadeia principal dos polietilenos obtidos.

Cada ramificação em particular de até seis carbonos tem um sinal no RMN, permitindo que seja quantificado o número de cada um dos tipos diferentes de ramificações. Além de seis carbonos, não é possível diferenciar o comprimento das ramificações.

As ramificações foram classificadas quanto ao número de carbonos como: metila, etila, propila, butila, amila e longas.

A nomenclatura utilizada para a determinação dos deslocamentos químicos é a utilizada por Carman e Wilkes <sup>(155)</sup>, sendo P carbonos primários, S carbonos secundários e T os carbonos terciários. As letras gregas indicam o número de ligações, nas duas direções da cadeia, que separam um determinado carbono do carbono terciário mais próximo. Os carbonos da ramificação são numerados, a partir da metila, pelo número 1.

Segundo Linderman e Adams <sup>(156)</sup>, o deslocamento químico (em ppm) de um determinado carbono é dado pela equação abaixo.

$$\delta_c(k) = B_S + \sum D_M A_{SM} + \gamma_S N_{kP} + \delta_S N_{kP}$$

Onde:

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

$B_S$  =deslocamento relativo ao tipo de carbono.  $B_1$  (carbono primário),  $B_2$  (carbono secundário),  $B_3$  (carbono terciário),  $B_4$  (carbono quaternário)

$D_M$  = número de carbonos do tipo M

$A_{SM}$  = deslocamento relativo ao carbono do tipo M ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$ , etc) ligados ao carbono do tipo S ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$ , etc)

$\gamma_S$  = deslocamento do carbono na posição  $\gamma$  do carbono tipo S

$N_{kP}$  = número de carbonos na posição P relativa ao carbono k

$\delta_S$  = deslocamento do carbono na posição  $\delta$  do carbono do tipo S

S = número de carbonos ligados ao carbono k

Um exemplo de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido com o sistema catalítico 1/TMA, a temperatura de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com  $15\text{ mol-}\% \text{H}_2$  (Entrada 11) é mostrado na Figura 40.

A determinação da microestrutura do polietileno foi baseado nos assinalamentos obtidos conforme publicado por de Souza e colaboradores <sup>(87)</sup>.

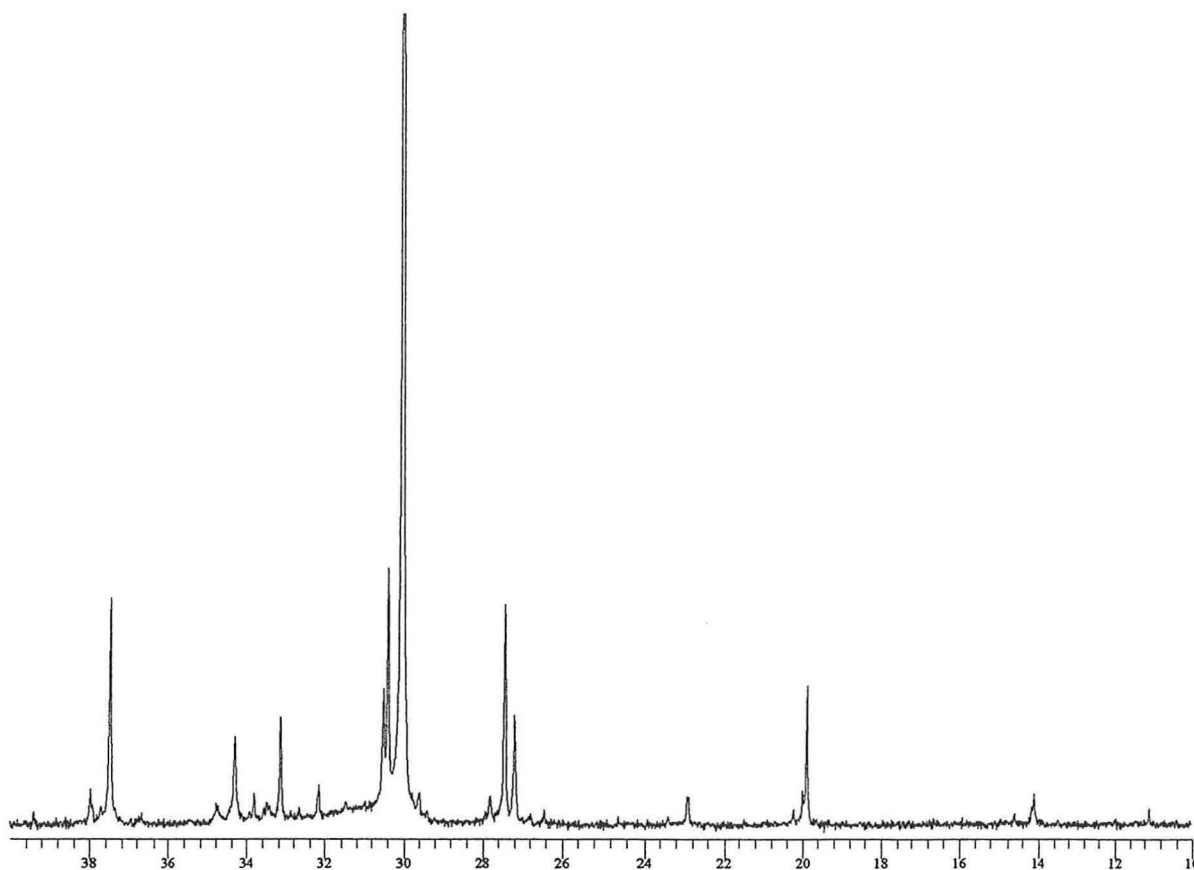


Figura 40: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de uma amostra de polietileno (Entrada 11 – TMA/ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  com  $15,3\text{ mol-}\% \text{H}_2$  )

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos polietilenos produzidos indicam que há uma variação na quantidade de ramificações da cadeia principal, com distribuição randômica e de comprimento variável, mostrados na Tabela 9. De um modo geral, ocorre a tendência de formação de ramificações do tipo metila.

A mudança de TiBA para TMA, causou um pequeno aumento no número de ramificações metila, começaram aparecer ramificações do tipo etila, propila, butila e amila, e o número de ramificações totais aumentou.

Os polietilenos produzidos neste trabalho, variaram de um polietileno linear (12 ramificações/ 1000 átomos de carbono – Entrada 16) até moderadamente ramificado (80 ramificações/ 1000 átomos de carbono – Entrada 8). A maior parte das ramificações são do tipo metilas, principalmente isoladas e do tipo 1,6 (metilas separadas por quatro unidades de  $-CH_2-$ ) e 1,4 (metilas separadas por duas unidades de  $-CH_2-$ ).



Tabela 9: Quantidades e tipos de ramificações dos polietilenos obtidas por análise de RMN de  $^{13}\text{C}$

Entrada	Tipos de Ramificação												TOTALS
	Metila					Longas							
	Isolada	1,4	1,5	1,6	Total	Etila	Propila	Butila	Amila	isoladas	1,4	Total	
1	21	9	0	17	48	0	0	0	0	0	0	0	48
2	18	7	0	11	36	2	0	4	0	5	1	6	49
3	43	4	0	0	47	0	0	0	0	5	0	5	52
4	22	4	0	8	33	1	0	0	0	18	3	20	55
5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6	11	12	0	15	38	4	3	6	8	10	7	16	75
7	15	7	0	6	27	2	2	2	0	7	1	8	43
8	6	13	6	21	47	5	4	3	6	9	6	15	80
9	20	12	2	8	42	4	3	3	5	5	6	11	67
10	20	10	0	9	40	4	2	3	3	6	3	9	61
11	14	11	0	11	36	3	0	3	9	10	12	22	73
12	15	12	3	15	45	5	3	3	6	7	7	13	75
13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16	12	0	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	12

Na Entrada 16 (19,9 % mol-H<sub>2</sub>, 1/TMA, 10 °C) aparece pouca quantidade de ramificações e apenas do tipo metilas isoladas.

Na Tabela 6 é possível observar que com 1/TMA, o aumento da temperatura de polimerização e do teor de hidrogênio, causa um aumento no número total de ramificações. Como consequência houve um abaixamento na temperatura de fusão, uma redução de cristalinidade e uma diminuição da densidade.

A Figura 41 mostra que a taxa de ramificação cresce com o aumento do percentual de hidrogênio adicionado quando estamos com um sistema 1/TiBA. Isto porque, só há diminuição no tamanho da cadeia. O mecanismo de *chain walking*, responsável pela formação das ramificações não é afetado.

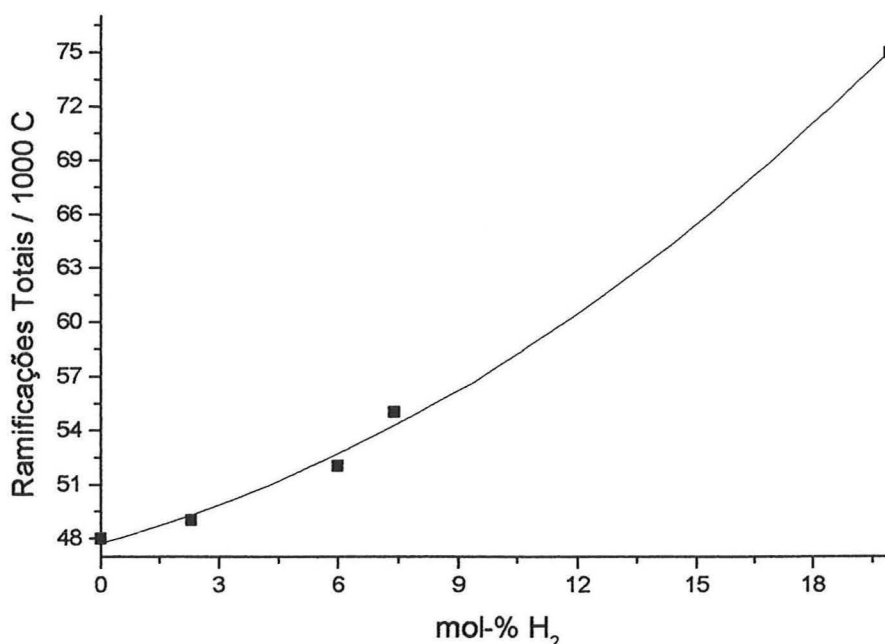


Figura 41: Teor de ramificações totais versus mol-% H<sub>2</sub>/Total das amostras obtidas com (1)/TiBA

Nas Tabela 6 e 9, observa-se que o tipo e a quantidade de ramificações formadas durante as polimerizações depende da temperatura de reação e do tipo de cocatalisador. As ramificações aumentam com o aumento da temperatura porque o mecanismo de *chain walking* é favorecido. Quanto menor a interação do par iônico metal cocatalisador (TiBA), menos ramificado é o polietileno e maior seu peso molecular. Com o TMA não se observa nenhuma tendência no aumento de ramificações com o aumento da concentração de hidrogênio.

A distribuição e o tipo das ramificações desempenha um importante papel na distribuição lamelar e explica porque as propriedades mecânicas dos polietilenos são dependentes da microestrutura da cadeia polimérica.

#### 4.4. Efeito da Densidade e das Ramificações nos Polietilenos Sintetizados

As ramificações são um dos principais fatores químicos a influenciar as características físicas e as propriedades mecânicas, atuando em conjunto com o peso molecular <sup>(28)</sup>. Os polímeros obtidos contêm preponderantemente ramificações metilas, podendo também ser encontradas ramificações etilas, propilas, n-butilas e longas.

A Figura 42 mostra como varia a densidade dos polímeros obtidos. Vemos que ela é afetada pela adição de hidrogênio nos diferentes sistemas.

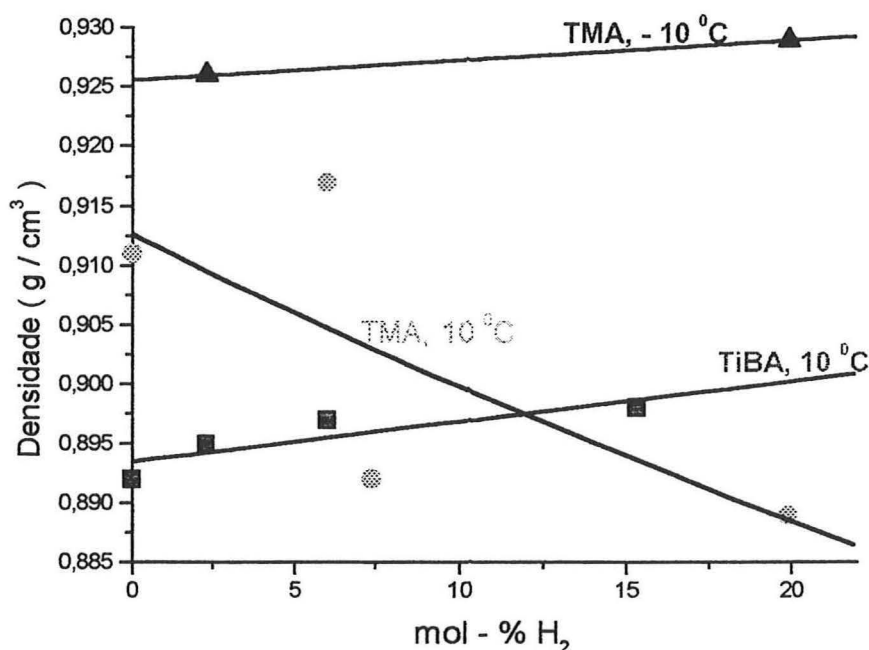


Figura 42: Efeito da variação da quantidade mol% H<sub>2</sub>/Total na densidade nos dois sistemas Catalíticos: 1/TiBA na temperatura de 10 °C e 1/TMA, nas temperaturas de 10 °C e - 10 °C.

Observa-se ainda que os valores das densidades nas diferentes temperaturas, com 1/TMA são bem diferenciadas. Dos resultados apresentados na Tabela 6, constata-se que com no sistema 1/TMA, na temperatura de polimerização de - 10 °C, forma-se polietilenos com

densidade de  $0,928 \pm 0,007 \text{ g.cm}^{-3}$ , enquanto nas reações efetuadas com 1/TMA na temperatura de  $10^\circ \text{ C}$ , formam-se produtos com densidade de  $0,902 \pm 0,015 \text{ g.cm}^{-3}$ , apresentando uma variação apreciável. No sistema 1/TiBA, na temperatura de  $10^\circ \text{ C}$ , obtêm-se polietilenos com densidade de  $0,895 \pm 0,003 \text{ g.cm}^{-3}$ .

No sistema 1/TMA a  $10^\circ \text{ C}$  é onde ocorre a maior variação nos valores da densidade com a adição de hidrogênio. Isto porque nesta temperatura e com este cocatalisador, o mecanismo de *chain walking* é favorecido. Com isto, ocorre um aumento na quantidade das ramificações, dificultando a formação de lamelas, e baixando a densidade dos polietilenos.

Num gráfico de densidade *versus* temperatura de fusão, Figura 43, vemos que com o aumento da densidade, aumenta também a  $T_m$  dos polímeros. Isso se deve ao fato dos polietilenos com maior densidade terem maior conteúdo de cadeias lineares suscetíveis de cristalização.

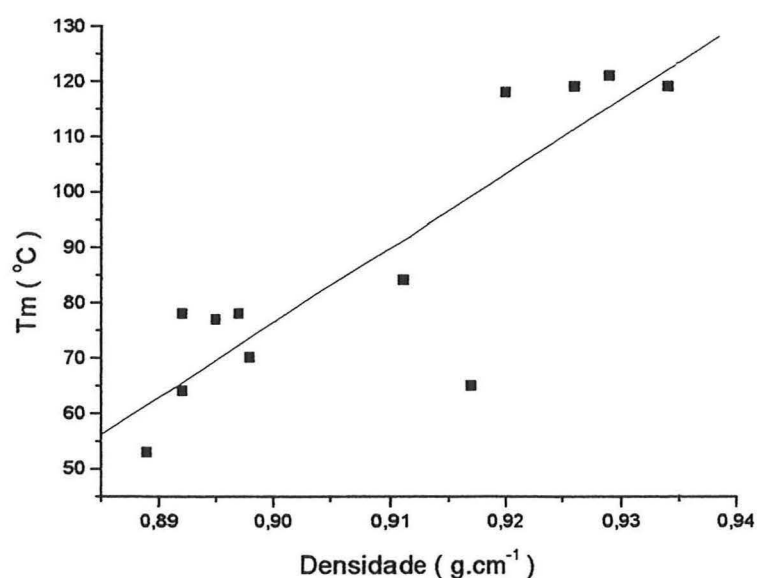


Figura 43: Relação entre a temperatura de fusão e a densidade dos polietilenos

Conforme a classificação em quatro categorias distintas, sugerida por Minick <sup>(157)</sup> e apresentada na Figura 44, materiais poliméricos com densidades maiores do que  $0,93 \text{ g/cm}^3$ , Tipo IV, exibem morfologia lamelar bem ordenada, cristalinidade alta (consequentemente a  $T_m$  é alta também) e baixo número de ramificações por 1000 átomos de carbono.

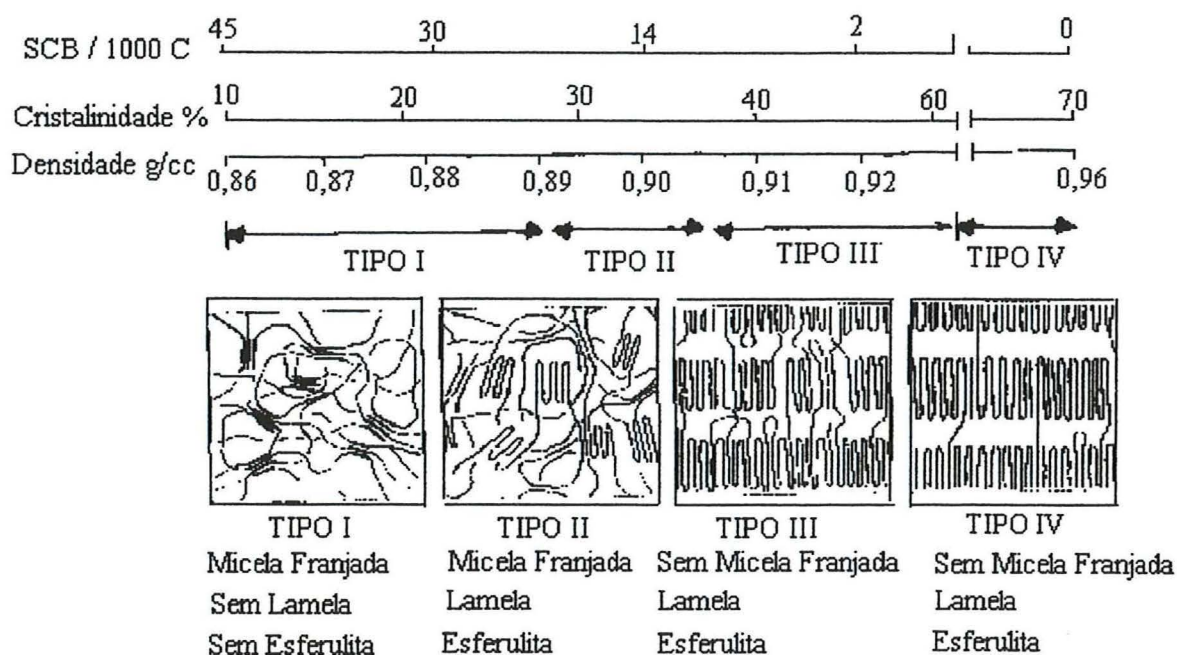


Figura 44: Categorias de materiais poliméricos proposta por Minick <sup>(157)</sup>

Os polímeros do Tipo III, possuem densidade entre 0,93 e 0,91 g/cm<sup>3</sup>, possuem lamelas finas e esferulitas pequenas. Com o incremento das ramificações, as esferulitas são menores e as lamelas são menos ordenadas. A cristalinidade e a T<sub>m</sub> são um pouco mais baixas do que o Tipo IV.

Materiais do Tipo II, com densidades entre 0,91 e 0,89 g/cm<sup>3</sup>, tem uma morfologia mista de pequenas lamelas e feixes cristalinos. Sob condições favoráveis, estes materiais formam esferulitas muito pequenas.

Os materiais do Tipo I possuem densidades abaixo de 0,89 g/cm<sup>3</sup> não possuindo lamela e nem esferulita. Micelas franjadas ou feixes cristalinos são formados a partir do baixo grau de cristalinidade, T<sub>m</sub> é baixa, morfologia granular e não lamelar.

Como a densidade dos polietilenos produzidos varia de 0,889 até 0,929 g/cm<sup>3</sup>, têm-se materiais dos tipos II e III.

Quanto menos ramificado for o polímero, mais empacotadas estarão as cadeias, devido à facilidade de dobramento para a formação das lamelas. Em consequência, maior será a região de cristalinidade, ocasionando um aumento na densidade.

A cristalinidade obtida através dos valores de densidade está relacionada com a organização dos segmentos de cadeia e, depende da definição nos limites entre a parte amorfa

e a parte cristalina. Regiões difusas sugerem que a interface entre as partes cristalinas e amorfa se misturam. Afetando o valor da cristalinidade para valores maiores do que os determinados no DSC, onde está interface difusa tem pouca contribuição na medida do fluxo de calor.

#### 4.5. Variação do Peso Molecular e da Distribuição de Peso Molecular com a Adição de Hidrogênio

Analisando-se qual é o efeito ocasionado na distribuição de peso molecular com a adição de hidrogênio na alimentação, Tabela 6, observa-se que sem a adição de hidrogênio as polidispersões são maiores em todos os três sistemas catalíticos, variando entre 3,0 e 6,5, como mostra a Figura 45.

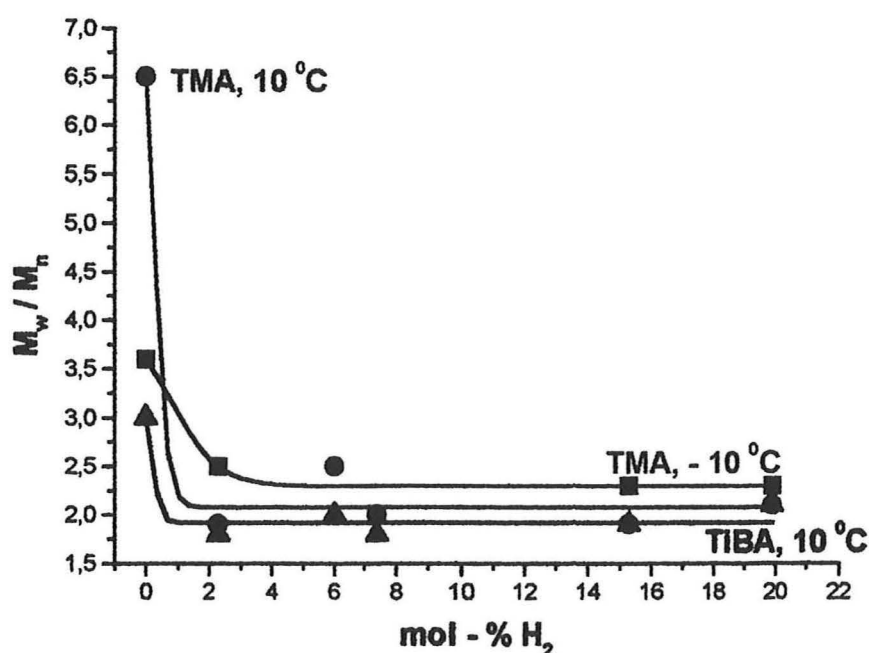


Figura 45: Efeito da variação da quantidade mol%  $H_2$ /Total na polidispersão de dois sistemas catalíticos diferentes, 1/TiBA e 1/TMA, nas temperaturas de 10 °C e -10 °C.

A presença de hidrogênio em pequenas quantidades é suficiente para reduzir apreciavelmente o valor de  $M_w/M_n$ . A partir da adição de 2,5 mol-% de hidrogênio, independente da quantidade adicionada, a polidispersão cai e mantém-se em torno de 2,0. Tal

fato indica que o hidrogênio é o responsável ou pela inativação de algum sítio catalítico, ou pela modificação no caminho catalítico, tornando os polímeros menos dispersos.

A Figura 46, mostra a dependência do  $M_w$  do polietileno em relação ao conteúdo de hidrogênio adicionado na alimentação do etileno, com dois cocatalisadores diferentes na mesma temperatura. Pode-se verificar que a média ponderal do peso molecular é fortemente influenciada pela adição de hidrogênio. Bastam pequenas quantidades de hidrogênio para que o valor de  $M_w$  caia. A partir de 13 mol-%  $H_2$ , independente do cocatalisador utilizado, o peso molecular ponderal varia pouco, não sofrendo mais a influência do aumento da concentração de hidrogênio no fluxo de alimentação. Este fato pode ser explicado da seguinte forma: na competição entre as reações de propagação e de terminação da cadeia com a adição de hidrogênio a reação de terminação é energeticamente muito mais favorecida. Por isso, o peso molecular diminui.

Pode-se observar também na Figura 46, que com 1/TiBA obtêm-se pesos moleculares superiores aos encontrados quando utiliza-se 1/TMA. A mudança de composto alquilalumínio modificou o comportamento das espécies ativas do sistema catalítico, sendo que o TiBA é o que produz polímeros com maior peso molecular.

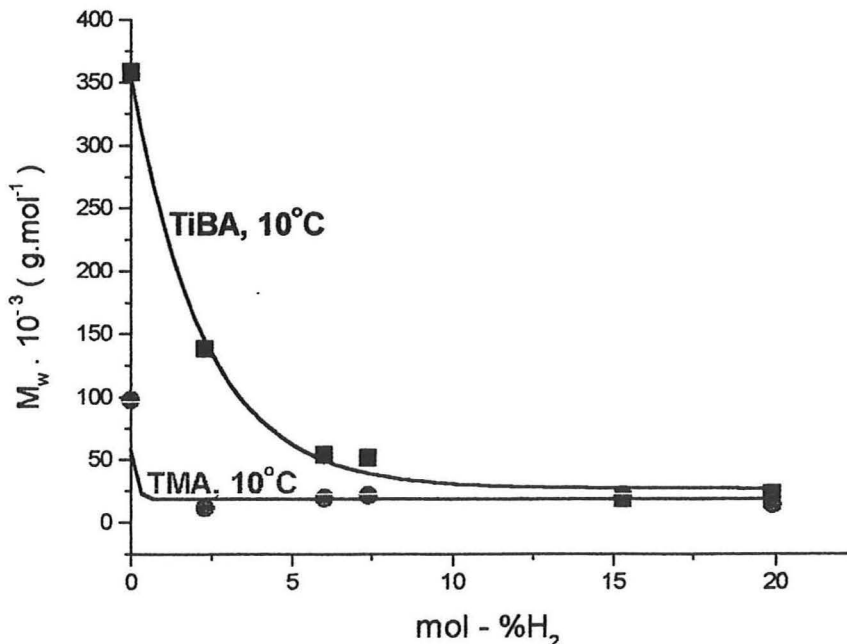


Figura 46: Efeito da variação da quantidade mol-%  $H_2$ /Total no peso molecular ponderal nos sistemas 1/TMA e 1/TiBA, a temperatura de 10 °C.



Quando se utiliza 1/TiBA e 1/TMA, na ausência de hidrogênio, à temperatura de 10 °C, nota-se um alargamento no valor de distribuição de peso molecular. Isto é devido a uma mudança no comportamento das espécies ativas, mudando a razão entre as taxas de propagação da cadeia e as taxas de transferência. Este comportamento está mostrado na Figura 47.

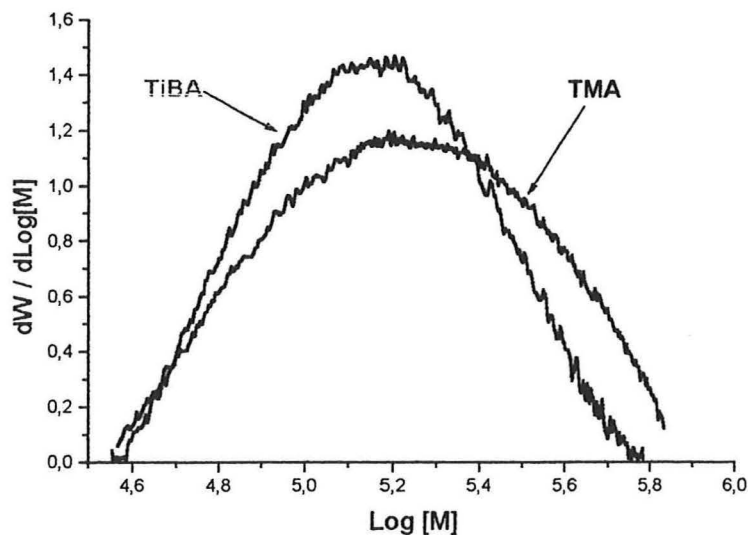


Figura 47: Sobreposição dos cromatogramas de SEC das amostras sem hidrogênio e com dois cocatalisadores diferentes, em uma polimerização a temperatura de 10 °C (Entrada 1 e Entrada 7).

Quando temos o sistema 1/TMA em temperaturas diferentes, como na Figura 48, o aumento da temperatura acarreta em um abaixamento no peso molecular ponderal. Em temperaturas menores, o peso molecular ponderal é maior. Isso acontece porque em temperaturas baixas fica mais difícil de ocorrer a  $\beta$ -eliminação. Em consequência há a formação de cadeias de maior comprimento.



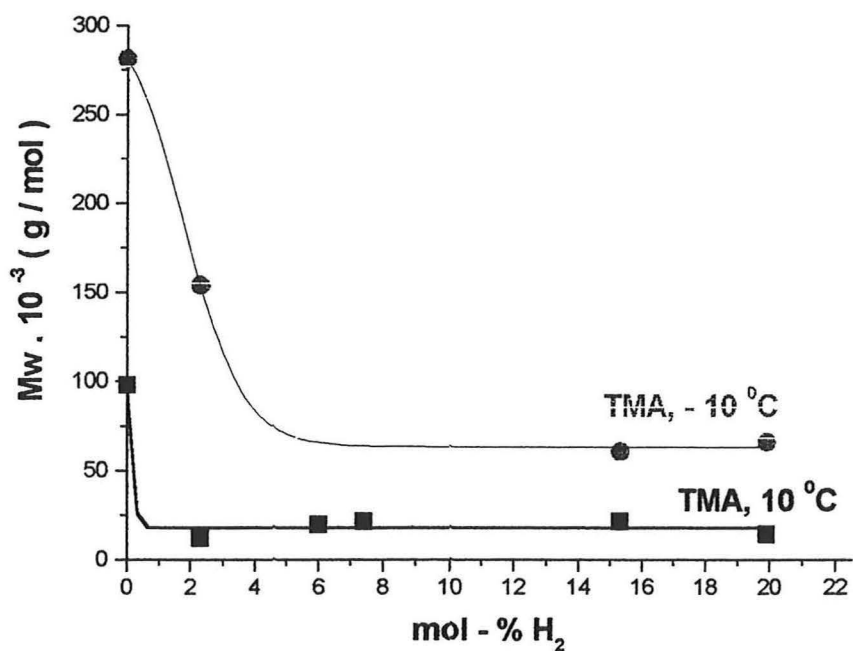


Figura 48: Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total no peso molecular ponderal do sistema 1/TMA, em diferentes temperaturas.

Novamente observa-se que, com a entrada de pequena quantidade de hidrogênio, o peso molecular sofre uma diminuição. A partir de um fluxo de 2,5 mol-% H<sub>2</sub>, o M<sub>w</sub> tende a se estabilizar mantendo-se ao redor de um quarto do valor inicial da polimerização sem a adição de hidrogênio.

Obteve-se curva de SEC com comportamento bimodal (Entrada 1 – sem adição de hidrogênio), como apresentado na Figura 49. Após a polimerização com 2,3 mol-% H<sub>2</sub>, a fração de menor peso molecular praticamente desapareceu, em detrimento da fração com peso molecular maior.

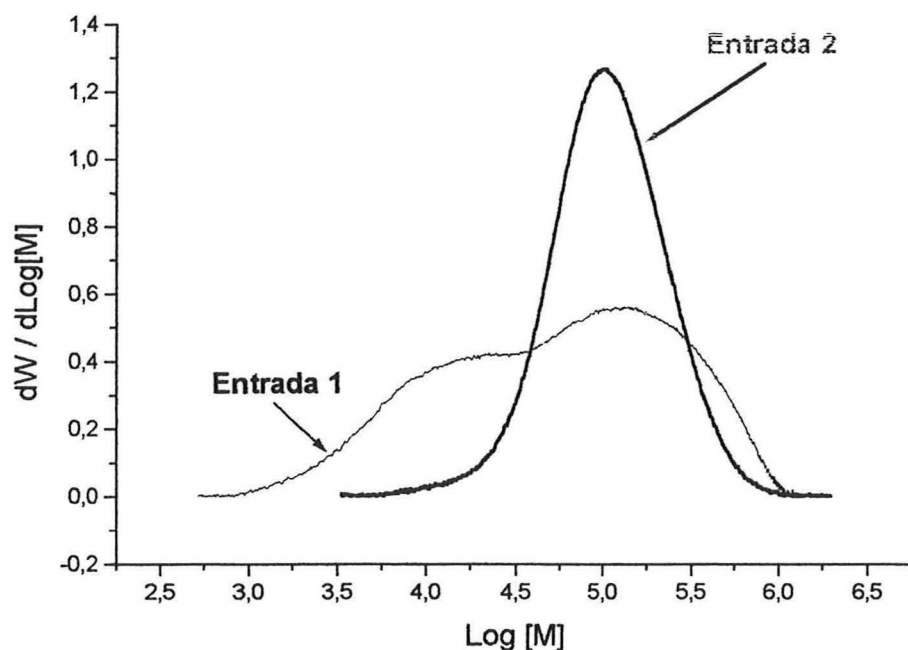


Figura 49: Curva bimodal obtida com SEC do sistema 1/TiBA sem a adição de hidrogênio (Entrada 1) e curva monomodal obtida com a adição de 2,3 mol-% H<sub>2</sub> (Entrada 2) na polimerização

Conforme os dados da Tabela 6 a amostra, Entrada 7, foi a que teve maior dispersão de peso molecular.

Como mostrou-se anteriormente, as propriedades físicas dos homopolímeros produzidos são dependentes das ramificações. E analisando os dados da Tabela 6, vê-se que estas propriedades também são dependentes do peso molecular.

#### 4.6. Comportamento Térmico

O processo de fusão dos polímeros depende da quantidade, comprimento e distribuição das ramificações, além do peso molecular. A cristalinidade de polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional.

Como pode ser visto na Tabela 6, a temperatura de fusão e a cristalinidade variam consideravelmente com a variação das condições de polimerização. A Figura 50, mostra o efeito da temperatura sobre a cristalinidade dos polímeros obtidos com diferentes

cocatalisadores. A 10 °C a cristalinidade mantém-se entre 18 % e 28 % independentemente do cocatalisador empregado. Enquanto a - 10 °C, com 1/TMA, o valor da cristalinidade sobe para cerca de 50 %. Portanto, em temperaturas de polimerização maiores, os polímeros obtidos possuem menor teor de cristalinidade.

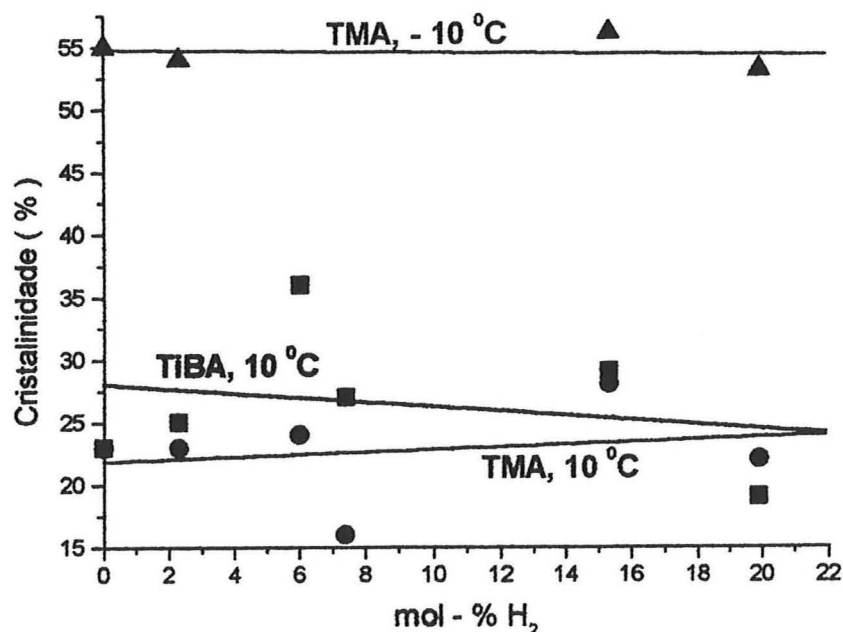


Figura 50: Efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub>/Total no grau de cristalinidade dos sistemas, 1/TMA e 1/TiBA, nas temperaturas de - 10 °C e 10 °C.

O efeito da variação da quantidade mol-% H<sub>2</sub> na cristalinidade dos três sistemas é pouco expressivo. As variações nos valores de cristalinidade na Figura 50 devem-se sobretudo as formas das curvas dos termogramas. Quanto mais fino e definido for o pico, maior a precisão na determinação do valor da cristalinidade.

O comportamento do gráfico, da variação da temperatura de fusão em função da quantidade de hidrogênio, exibe a mesma tendência que o apresentado pelo gráfico do grau de cristalinidade. A 10 °C, independente do cocatalisador e do teor de hidrogênio, a fusão dos polímeros situa-se entre 65 °C e 85 °C, conforme mostra a Figura 51. Entretanto, quando a temperatura de polimerização baixa a - 10 °C, a temperatura de fusão dos polietilenos obtidos sobe bastante ficando numa faixa entre 115 °C e 125 °C.

Na Figura 51 podemos observar que, quando utilizamos o sistema 1/TMA, um aumento na temperatura de polimerização acarreta uma grande diminuição no valor da  $T_m$  do polietileno formado. Esta redução na  $T_m$  é consequência do aumento apreciável da ramificação do polímero, causado pelo mecanismo de *chain walking*.

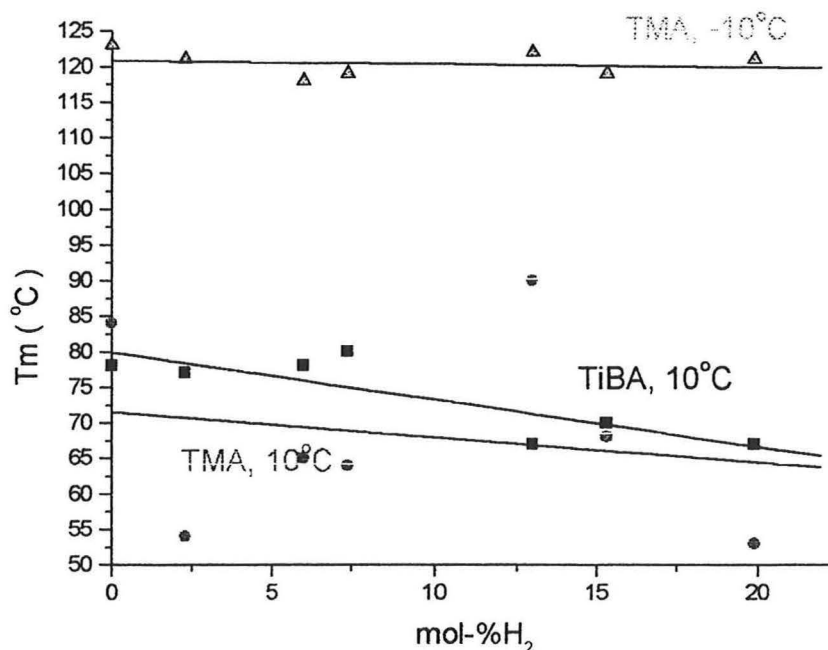


Figura 51: Efeito da variação da quantidade mol% H<sub>2</sub>/Total na temperatura de fusão dos sistemas, 1/TMA e 1/TiBA, a diferentes temperaturas.

Portanto, o aumento da temperatura do sistema tem como consequência uma queda na cristalinidade dos polietilenos formados devido ao fato dos polímeros produzidos em temperaturas mais altas terem um conteúdo maior de ramificação.

#### 4.6.1. Estudo do comportamento da Fusão e da Cristalização com a técnica de SSA (*Successive-Self Nucleation/Annealing*)

Esta técnica é caracterizada por diversas etapas de fusão e nucleação. Dependendo do tempo que a amostra permanece em recozimento, o termograma de DSC após o processo de SSA apresenta características diferentes. A fim de manter uma padronização neste estudo e evitar que as análises ocupassem muito tempo de equipamento, fez-se alguns testes com uma

mesma amostra e diferentes tempos de recozimento. Determinou-se que o tempo mais adequado para as determinações de SSA é de 30 minutos de recozimento. Com este tempo a análise de SSA não fica muito demorada e a segregação das diferentes famílias de cristalização ficam bem definidas.

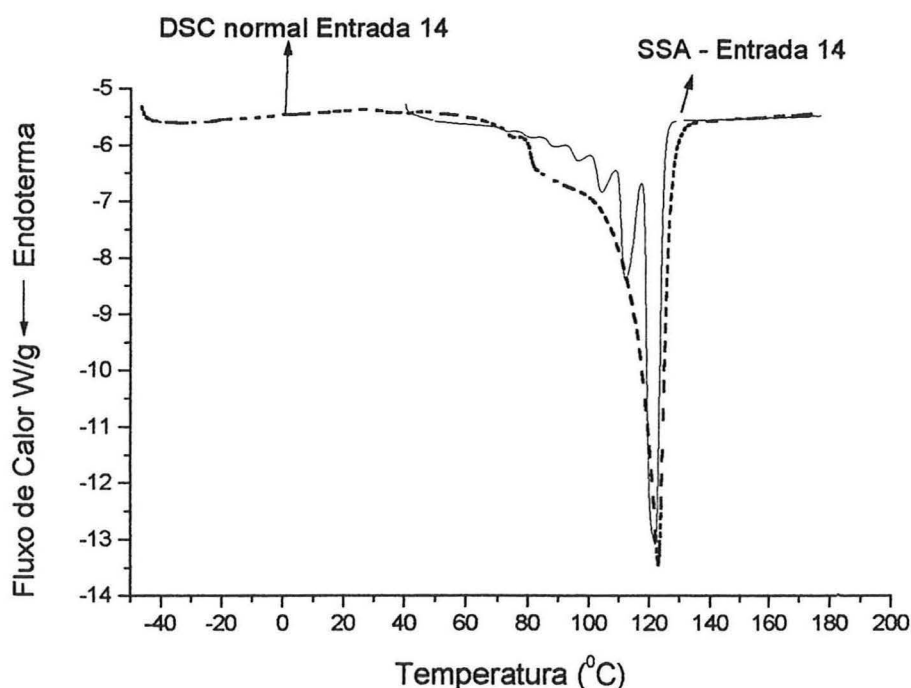


Figura 52: Comparação de um termograma de DSC clássico e um método de SSA para uma amostra de polietileno obtida com (1)/TMA a  $-10^{\circ}\text{C}$  com adição de hidrogênio (entrada 14)

A Figura 52, mostra como o método de SSA é eficiente para separar as diferentes famílias (7 picos) que sofrem o processo de auto-nucleação, desde uma temperatura perto da fusão até uma temperatura próxima da ambiente. O surgimento de famílias é possível porque o tempo de recozimento acomoda segmentos de cadeias que sejam possíveis de reorganizarem, devido a semelhança de estrutura. Removendo defeitos cristalinos e melhorando o ordenamento das cadeias.

Basset<sup>(99)</sup> interpreta que a multiplicidade de picos nas curvas do termograma é função da quantidade de ramificações ligadas à cadeia principal do polímero, do tipo de ramificação e de como é a sua distribuição, produzindo uma distribuição variada de lamelas com diferentes espessuras.

As Figuras 53 e 54, mostram termogramas obtidos com amostras que foram polimerizadas sem a adição de hidrogênio e com hidrogênio, respectivamente. Pode-se

verificar que ocorre algumas mudanças na forma da curva, sendo que elas são mais perceptíveis nos polietilenos obtidos sem a adição de hidrogênio.

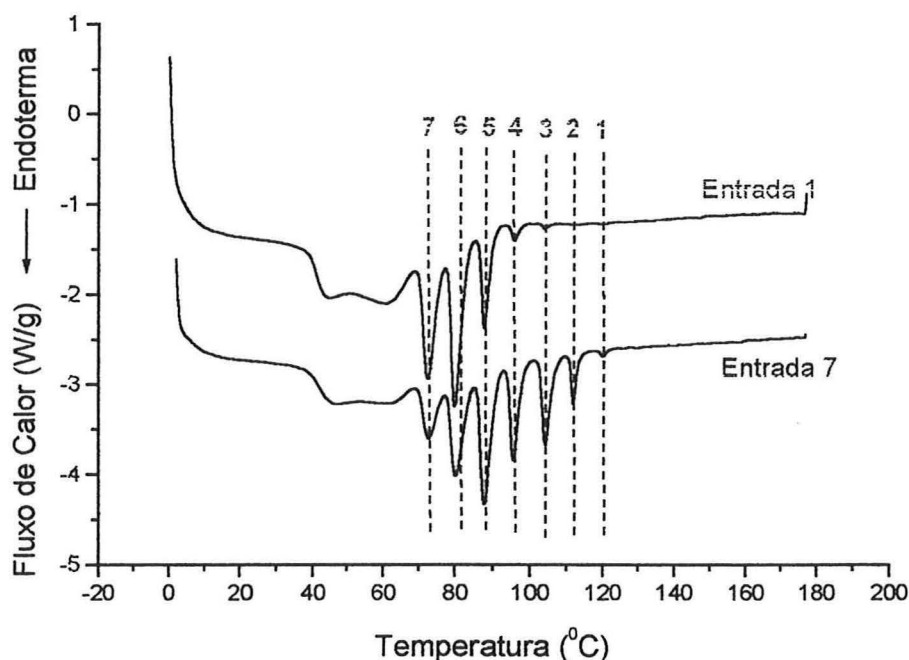


Figura 53: Comparação de um termograma com o método de SSA para amostras de polietileno obtida com diferentes catalisadores, 1/TiBA (entrada 1) e 1/TMA (entrada 7), a temperatura de 10 °C sem a adição de hidrogênio

Na Figura 53 percebe-se nitidamente a heterogeneidade da cadeia polimérica e, pode-se ver que a mudança de cocatalisador originou o aparecimento de novas famílias (2 e 1) localizadas em temperaturas de fusão maiores, e que a forma dos picos de número 3 até 7 também se alterou.

Já a Figura 54 mostra uma composição similar, porém as formas das curvas não são idênticas. Estas amostras foram obtidas com 1/TMA a - 10°C. Na Entrada 13 não há adição de hidrogênio e na Entrada 15 adicionou-se 15,3 mol-% de H<sub>2</sub>.

Analisando-se as Figuras 53 e 54, pode-se observar que a entrada de hidrogênio leva a um aumento das famílias com maior cristalinidade e, conseqüentemente, uma diminuição do conteúdo menos cristalino.

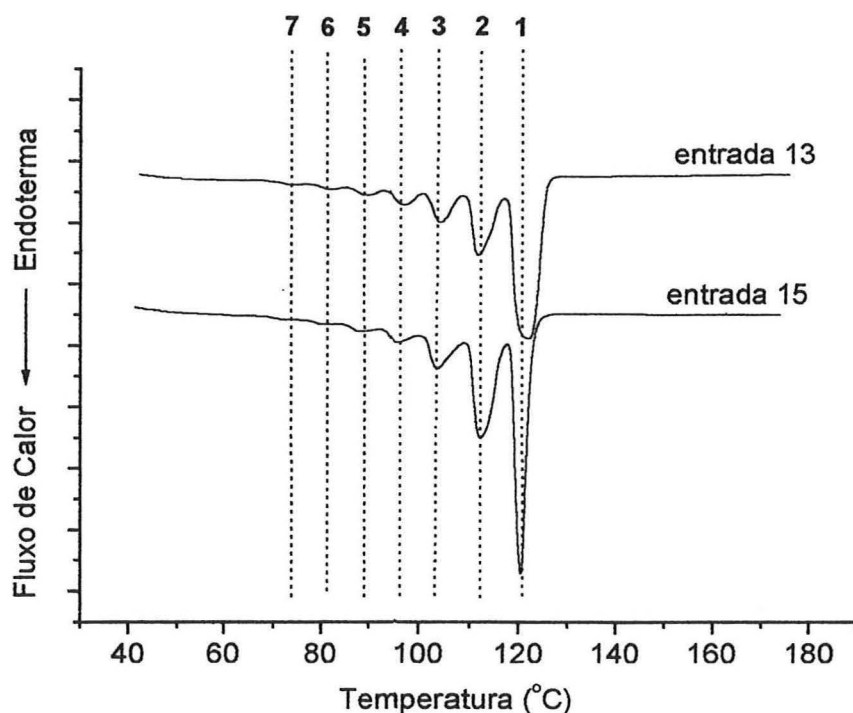


Figura 54: Comparação de um termograma com o método de SSA para amostras de polietileno obtida com 1/TMA a temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  sem adição de hidrogênio (entrada 13) e com adição de 15,3 mol-%  $\text{H}_2$  (entrada 15)

Segundo Hosoda <sup>(123)</sup>, a espessura de diferentes lamelas pode ser determinada, via DSC, através da equação de Thomson-Gibbs:

$$T_m = T_m^0 [ 1 - (2 \delta_c / \Delta H \ell_c) ]$$

Onde:  $T_m$  é a temperatura de fusão observada;  $T_m^0$  é a temperatura de fusão de um cristal de polietileno infinito e perfeito (414,5 K);  $\delta_c$  é a energia superficial do cristal de polietileno ( $70 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ );  $\Delta H$  é a entalpia de fusão por unidade de volume ( $288 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ) e  $\ell_c$  é a espessura da lamela com ponto de fusão  $T_m$ .

Com base nas Figuras 55 e 56, calculou-se a espessura lamelar dos picos extremos dos termogramas obtidos com SSA, utilizando a equação de Thomson-Gibbs, para melhor explicitar a diferença da distribuição de espessura lamelar dos polímeros estudados.

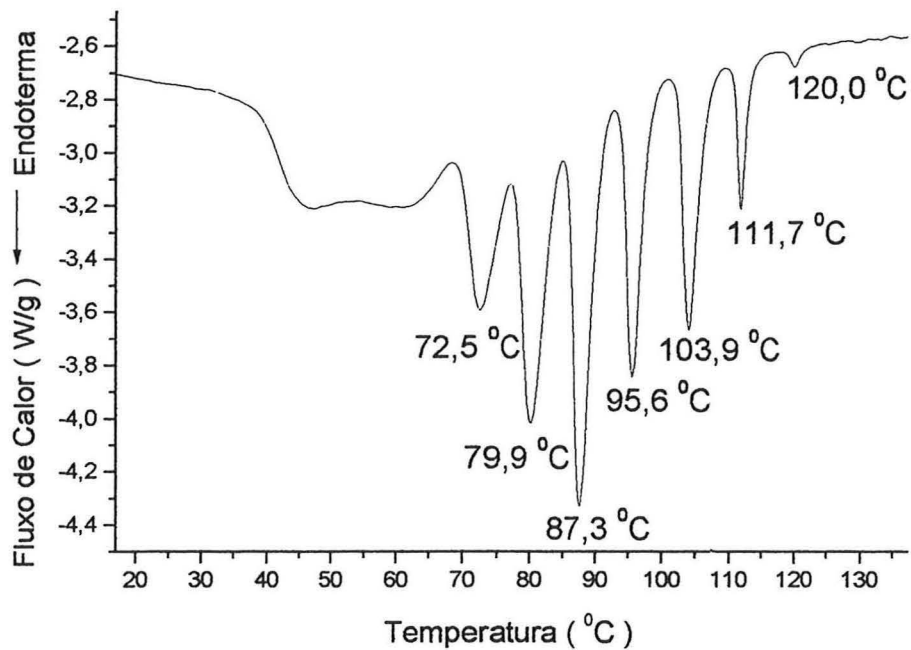


Figura 55: Pontos de fusão dos diferentes picos obtidos no SSA de um polietileno sintetizado com 1/TMA sem a adição de hidrogênio (Entrada 7)

A Figura 55 mostra que o fracionamento por SSA originou 7 picos bem definidos, com  $T_m$  variando entre 72,5 e 120 °C, correspondendo a diferentes espessuras lamelares. De acordo com a equação de Thomson-Gibbs, isso corresponde a lamelas com espessura entre 29 Å e 94 Å. Já a Figura 56 mostra que o aparecimento de 6 picos, com  $T_m$  variando entre 80,8 e 120,6 °C, correspondendo a espessuras lamelares entre 33 Å e 97 Å.



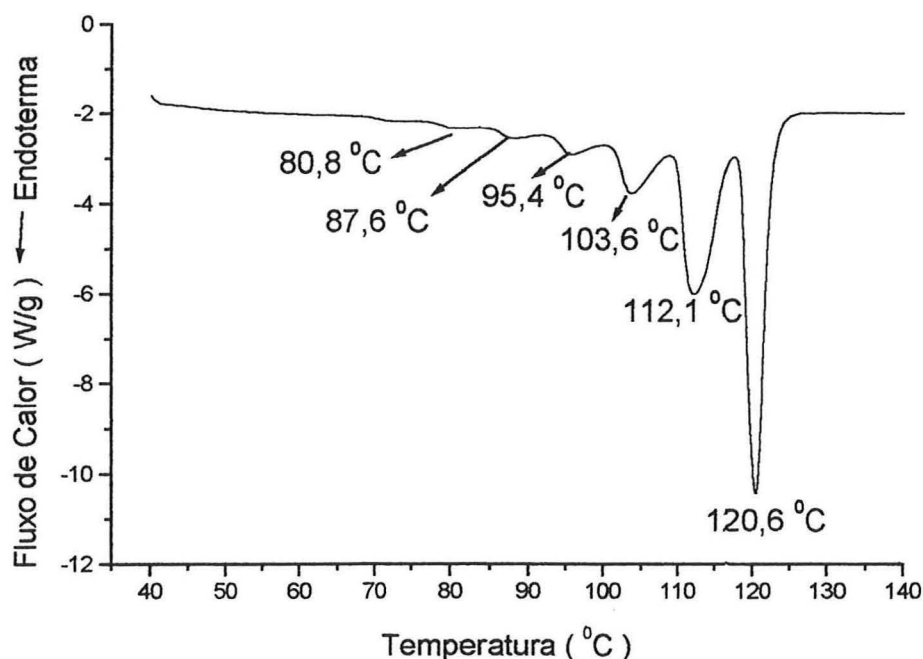


Figura 56: Pontos de fusão dos diferentes picos obtidos no SSA de um polietileno sintetizado com 1/TMA com a adição de 15,3 mol-% de hidrogênio (Entrada 15)

A técnica de SSA serviu para demonstrar o quanto é diverso o conteúdo de ramificações coexistentes nos polietilenos produzidos. Esta heterogeneidade é consequência do mecanismo de reação, que através de *chain walking* é capaz de produzir diferentes tipos de ramificações. Como consequência, cada família possui diferentes espessuras lamelares.

#### 4.7. Morfologia dos Polietilenos Obtidos

O estudo da estrutura e morfologia das poliolefinas obtidas com catalisadores Ziegler-Natta homogêneos e heterogêneos tem atraído muito a atenção dos pesquisadores, sendo tema de considerável quantidade de publicações.

Do ponto de vista industrial, o interesse surgiu da necessidade de controlar o crescimento das partículas de polímero durante a polimerização devido ao fato de que sua forma, tamanho, densidade e textura influenciam o processo de polimerização e a manufatura de produtos poliméricos <sup>(158)</sup>.

As micrografias dos polímeros “nascentes” foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura.

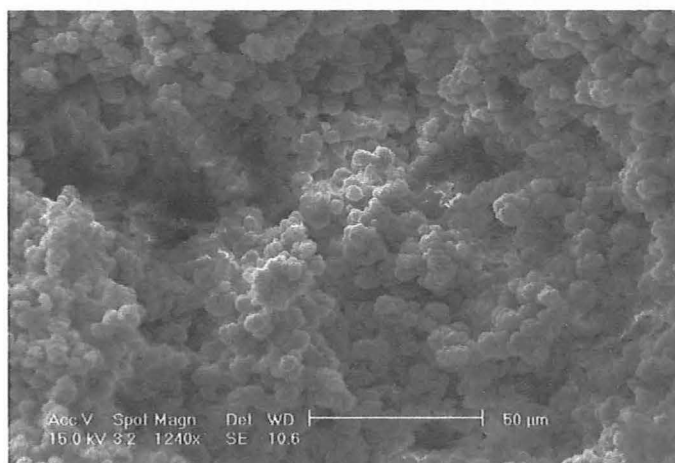


Figura 57: Micrografia de uma amostra sem adição de hidrogênio polimerizada nas mesmas condições do que a amostra da entrada 1.

Os granulos de polietileno mostrados na Figura 57 possuem dimensões ao redor de 5 a 8 µm, e na Figura 58 as dimensões são da ordem de 3 a 5 µm.

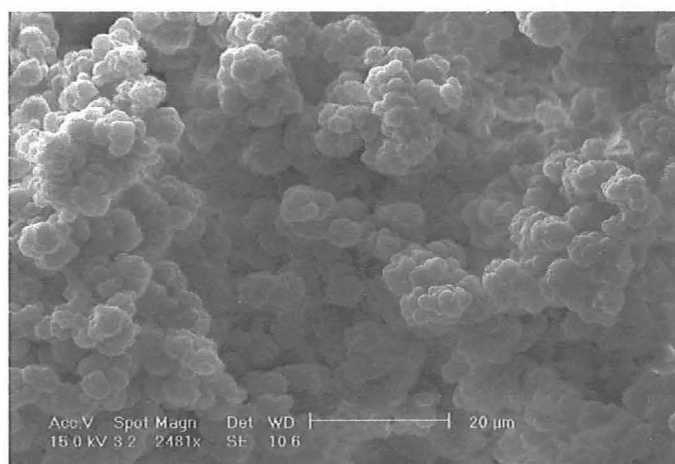


Figura 58: Micrografia de uma amostra sem adição de hidrogênio (Entrada 1 – TiBA/10 °C)

Observando as micrografias, Figuras de 57 a 60, pode-se perceber nitidamente que o hidrogênio é responsável pela mudança morfológica do polietileno produzido. Nas amostras em que não houve a adição de hidrogênio gasoso no meio reacional, Figuras 57 e 58, a morfologia dos polietileno tende a ter a forma de um granulo esférico com uma estrutura superficial lisa. O tamanho dos grânulos tem uma variação em torno de 3 a 8 µm.

Já nas amostras em que adicionou-se hidrogênio junto com o etileno, Figuras 59 e 60, a morfologia do polímero se modifica. A forma continua tendendo a ser esférica, mas a sua superfície fica cheia de ranhuras irregulares, dando origem a uma certa porosidade. O diâmetro das partículas diminui sensivelmente, ficando ao redor de 0,9 a 1,8  $\mu\text{m}$ .

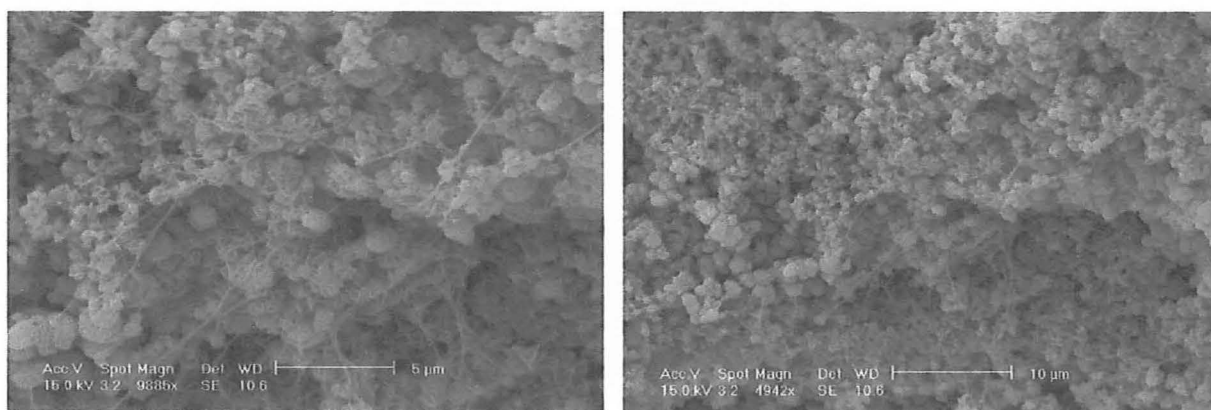


Figura 59: Micrografias de uma amostra com adição de hidrogênio (entrada 15)

Além disso, há um emaranhamento em toda a superfície do polietileno ligando as esferas (*teia de aranha*). Isto gera uma estrutura secundária no interior (e na superfície) do polietileno, que pode vir a ser responsável por algumas características específicas deste polímero em especial. Análises dinâmico-mecânicas podem ser úteis para avaliar alguma mudança nas propriedades dos polietilenos com e sem adição de hidrogênio.

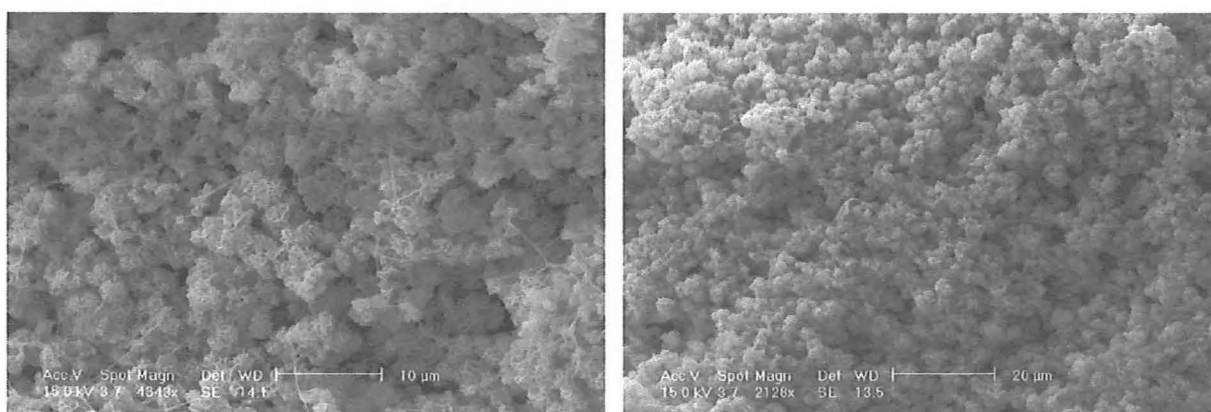


Figura 60: Micrografias de uma amostra com adição de hidrogênio (entrada 14)

Recentes estudos de microscopia eletrônica para caracterizar cristalitos lamelares têm mostrado que eles são muito dependentes do peso molecular e das condições de cristalização. A organização das lamelas na estrutura supermolecular tem sistematicamente sido mostrada como dependente do peso molecular, da polidispersão, da regularidade da cadeia e das condições de cristalização <sup>(159)</sup>

Esta claramente mostrado nas Figuras 57 a 60, o impacto do processo de polimerização na morfologia do polietileno formado, embora seja difícil explicar a nítida diferença entre estas morfologias.

Através da microscopia ótica, pode-se verificar a mudança de comportamento morfológico, durante a cristalização, da amostra de polietileno (Entrada 15) produzida com 1/TMA, - 10 °C e 15,3 mol-% H<sub>2</sub>.

As fotos foram batidas no primeiro minuto e no penúltimo minuto, em cada temperatura de recozimento. Não houve mudança perceptível entre estes dois intervalos de temperatura. Por isso, utilizou-se a fotomicrografia que mostra como estava o material no penúltimo tempo de recozimento.

As temperaturas de recozimento escolhidas foram as mesmas utilizadas no SSA, ou seja, 180 °C, 125 °C, 117 °C, 109 °C, 101 °C, 93 °C, 85 °C, 77 °C e 69 °C. A velocidade de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/minuto.

A Figura 61 mostra o polietileno totalmente fundido indicado pela cor púrpura característica (ausência de cristais).

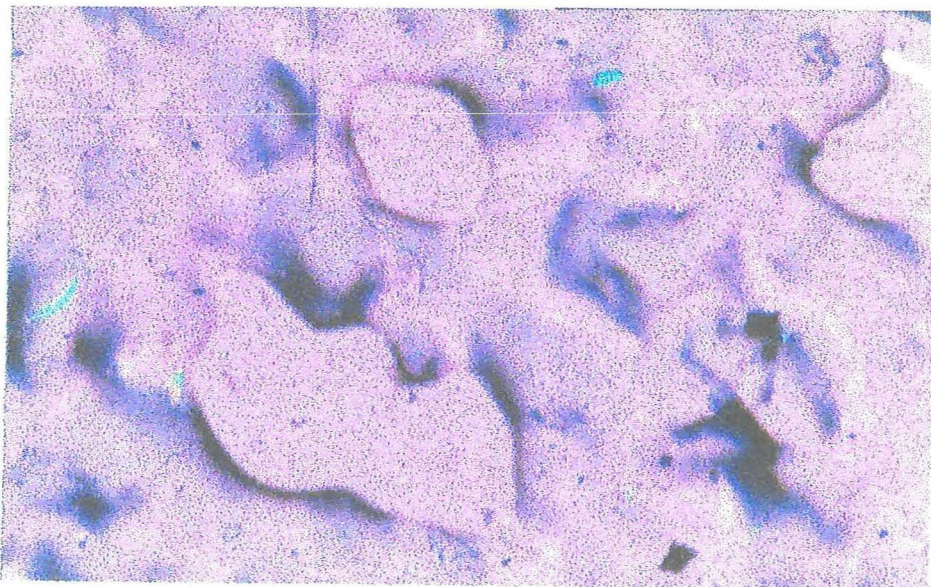


Figura 61: Micrografia do polietileno em estado de fusão.



Quando a temperatura é abaixada, começa a !  
polimérico. No polietileno em estudo, verificou-se que ele nu,  
O tamanho das esferulitas é muito pequeno e elas começam,  
temperatura de recozimento de 117 °C. Esta temperatura está próxiu,  
maior temperatura do SSA. A 180 °C e a 125 °C o polímero encontra-se fu.

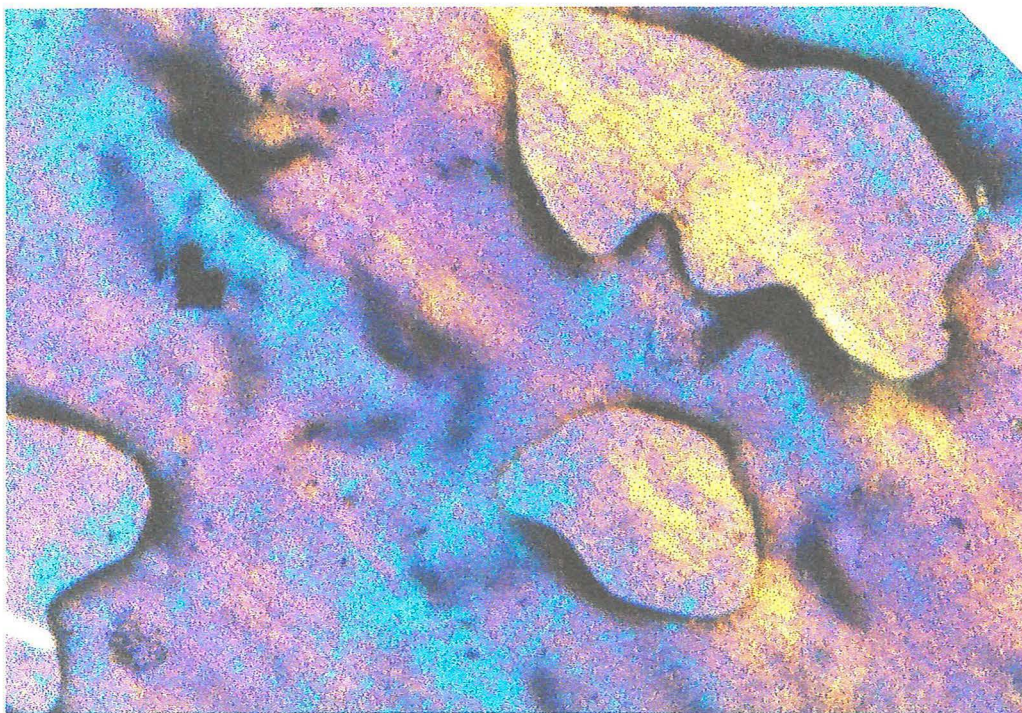


Figura 62: Micrografia do polietileno com formação de cristais.

A partir da temperatura de recozimento de 85 °C não há surgimento de mais cristais, novamente concordando com a técnica de SSA.

As micrografias obtidas na microscopia eletrônica estão no Anexo 2 mas, até o momento, não foram estudadas na sua totalidade. Através desta técnica é possível observar vários tipos de população lamelar. Em alguns casos aparece zonas com graus de separação que são controladas pela cinética de cristalização.

## Capítulo 5 - CONCLUSÕES

Esta claro neste estudo que as reações de homopolimerização de etileno, utilizando o sistema catalítico a base de níquel-diimina e diferentes condições reacionais, conduzem a diferentes produtividades e diferentes materiais poliméricos.

Com base nos dados obtidos observa-se que existe diferentes associações entre o catalisador e o cocatalisador utilizado (TiBA ou TMA). Este fato indica que o cocatalisador além de funcionar como alquilante também influencia a formação de sítios ativos. Estas associações são influenciadas pela variação da temperatura. A escolha do cocatalisador origina diferentes espécies ativas no meio reacional, levando à produção de diferentes polímeros.

A mudança da temperatura ocasiona uma mudança significativa no peso molecular dos polímeros obtidos. Portanto, o peso molecular pode ser alterado variando-se a temperatura da polimerização, o tipo de cocatalisador e a quantidade de adição de gás hidrogênio na alimentação do reator.

O aumento da concentração de hidrogênio no meio reacional, diminui a atividade do sistema catalítico, diminui o peso molecular, não altera as temperaturas de fusão e nem o teor de cristalinidade.

A variação da temperatura afeta sensivelmente a atividade, a cristalinidade e as propriedades térmicas dos polímeros obtidos. Através do SSA pode-se verificar a heterogeneidade das cadeias, através do aparecimento de várias famílias com diferentes espessuras lamelares. Industrialmente o interesse por polietilenos bimodais tem aumentado devido as suas excelentes propriedades em algumas aplicações.

As diferentes densidades estão relacionadas com a quantidade e o tipo das ramificações formadas durante as reações de polimerização.

As micrografias mostraram que com a entrada do hidrogênio a morfologia da forma nascente modifica-se sensivelmente.

Através do infravermelho pode-se verificar a presença de insaturações nos polietilenos obtidos.

Baseado nas conclusões acima, podemos dizer que com esse catalisador é possível, modificando-se algumas condições de polimerização, variar as propriedades dos polímeros obtidos e que, em consequência deste fato, estes polímeros terão aplicações finais específicas

e diferenciadas. Assim, numa única planta industrial poderemos obter polietilenos que possuem características que vão do HDPE até o LLDPE. O fato de realizarmos as reações apenas utilizando como monômero o etileno, sem a necessidade de utilizarmos um comonômero, e produzirmos polietilenos na faixa de LLDPE, também é muito interessante em termos industriais, pela economia de matéria-prima.

### **5.1. Sugestões para Trabalhos Posteriores**

A fim de complementar e dar continuidade a este trabalho, segue abaixo algumas sugestões de estudo.

Substituir o Hidrogênio por Deutério para confirmar o mecanismo de polimerização, ou sugerir uma nova proposta.

Repetir o estudo utilizando outros monômeros: buteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, etc.

Fazer um estudo modificando a razão Al/Ni para verificar a proporção mais adequada a fim de que o processo de polimerização seja o mais produtivo possível.

Modificar o solvente e a sua quantidade do meio reacional para que este processo de produção de polietileno fique identificado com a idéia de se fazer “química limpa”. Ou seja, uma menor emissão de quantidade de resíduos para o meio ambiente e solventes que causem menos impacto ambiental.

Caracterizar os polímeros pelas técnicas de fracionamento e cristalização para verificar a distribuição dos polímeros e sua morfologia, comparando com os dados obtidos neste trabalho.

Estudar a heterogeneização deste catalisador.

Realizar mais estudos com relação à ocorrência de ligação dupla carbono-carbono nestes polímeros, e verificar a possibilidade de vulcanização.

Realizar análises de raios X para compreender melhor a morfologia e a cristalinidade destes polietilenos.

Fazer blendas utilizando este polietileno e outros materiais com o intuito de melhorar alguma propriedade.

## Capítulo 6 - BIBLIOGRAFIA

1. Vogl, O.; *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1996**, *A33*, 963.
2. Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart M.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
3. Kashiwa, N.; Imuta, J.; *Catal. Surveys from Japan*, **1997**, *1*, 125.
4. Moncorvo, Z.; *Plástico Moderno*, **2000**, *dez-jan*, 36.
5. Kaminsky, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3907.
6. Albizzati, E.; Galimberti, M.; *Catal. Today*, **1998**, *41*, 159.
7. Dupont, J.; *Química Nova*, **2000**, *23*, 825.
8. Mülhaupt, R.; In *Ziegler Catalysts*; Fink, G., Mülhaupt, R., Brintzinger, H. H. (Edt.); Springer-Verlag: Berlim, 1995, p 35.
9. Mülhaupt, R.; In *Ziegler Catalysts*; Fink, G., Mülhaupt, R., Brintzinger, H. H. (Edt.); Springer-Verlag: Berlim, 1995, p 52.
10. Masters, C.; *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*; Chapman and Hall: Nova Iorque, 1981, p159.
11. Kim, Y. G.; *Catal. Today*, **2000**, *63*, 103.
12. Ribeiro F<sup>o</sup>, F. A.; Netto, M. J. S. F.; Hemais, C. A.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1997**, *Jul/Set*, 53.
13. Hamielec, A.; Soares, J. B. P.; *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 651.
14. Bochmann, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 255.
15. Forte, M. M. C.; Miranda, M. S. L.; *Química e Derivados*, **1995**, *Março*, 28.
16. Maier, R.; *Plástico Industrial*, **2000**, *17*, 28.
17. Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143.
18. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
19. Boussie, T. R.; Murphy, V.; Hall, K. A.; Coutard, C.; Dales, C.; Petro, M.; Carlson, E.; Turner, H. W.; Powers, T. S.; *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 11699.
20. Jandeleit, B.; Schaefer, D.; Powers, T. S.; Turner, H.; Weinberg, H. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2494.
21. Seymour, R. B.; In *Advances in Polyolefins*, Seymor, R. B., Cheng, T. (Edt.); Plenum Press: Nova Iorque, 1987, p 3.



22. Bennett, A. M. A.; *Chemtech*, **1999**, July, 24.
23. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, Vol.6, p 385.
24. Olabisi, O.; Atiqullah, M.; *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, C37, 519.
25. Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaborg, G. T.; In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1981, Vol.16, p 385.
26. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Artur, S. D.; Feldman, J.; McCord, E. F.; McLain, S. J.; Kreutzer, K. A.; Bennett, M. A., Coughlin, E. B.; Ittel, S. D.; Parthasarathy, A.; Tempel, D. J.; Brookhart, M. S.; University of North Carolina at Chapel Hill and E. I. du Pont de Nemours and Company, Pat. Appl. WO 96/23010, 1996, PCT/US96/01282; *Chem. Abstr.* 125, 222773t.
27. Ittel, S.; In *DuPont's New versipol™ System for Olefin Polymerization - The Fourteenth Annual Schroeder Conference on Innovations in Plastic-Based Packaging – Future-Pak'97*, 1997.
28. Doak, K. W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, Vol.6, p 383.
29. Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaborg, G. T.; In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1981, Vol.16, p 404.
30. McKnight, A. L.; Waymouth, R. M.; *Chem. Rev.*, **1998**, 2587.
31. Gomes, P. T.; In *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*; Oro, L. A., Sola, E. (Edt.); INO Reproducciones, S.A.: Zaragoza, 2000, p 93.
32. Doak, K.W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, Vol.6, p 400.
33. Odian, G.; *Principles of Polymerization*, John Wiley: Nova Iorque, 1991, p 305.
34. Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaborg, G. T.; In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1981, Vol.16, p 419.
35. Doak, K. W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, Vol.6, p 455.

36. Doak, K. W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.6*, p 483, 461, 386.
37. Doak, K. W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.6*, p 472.
38. Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaborg, G. T.; In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1981, *Vol.16*, p 445.
39. Karol, F. J.; Jacobson, F. I.; In *Catalytic Polymerization of Olefins*; Keii, T. and Soga, K. (Edt.); Elsevier-Kodanshe Ltd.: Tóquio, 1986, p 323.
40. Karol, F. J.; Wagner, B. E.; Levine, I. J.; Goeke, G. L.; Noshay, A.; In *Advances in Polyolefins*, Seymor, R. B., Cheng, T., (Edit.); Plenum Press: Nova Iorque, 1987, p 337.
41. Doak, K. W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.6*, p 432.
42. Forte, M. M. C.; Miranda, M. S. L.; *Química e Derivados*, **1995**, *Março*, 28.
43. Cook, J. T. E.; Klein, P. G.; Ward, I. M.; Brain, A. A.; Farrar, D. F.; Rose, J.; *Polymer*, **2000**, *41*, 8615.
44. Doak, K. W.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.6*, p 490.
45. Chen, F.; Shanks, R. A.; Amarasinghe, G.; *Polymer*, **2001**, *42*, 4579.
46. Silva, A. A. ; *Tese de Mestrado*, Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.
47. Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaborg, G. T.; In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1981, *Vol.16*, p 444.
48. Forte, M. C.; Miranda, M. S. L.; Dupont, J.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1996**, *Jul/Set*, 49.
49. Huheey, J. E.; *Inorganic Chemistry*, Harper Collins Publishers: Nova Iorque, 1983, p 642.
50. Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 1503.
51. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1524.
52. Neto, R. B.; Galland, G. B.; Mauler, R. S.; Quijada, R.; *Polym. Bull.*, **1997**, *38*, 103.
53. Pellecchia, C.; Zambelli, A.; *Macromol. Rapid. Commun.*, **1996**, *18*, 333.

54. de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Simon, L. C.; Nunes, F. F.; Vescia, D. V. S.; Cavagnolli, A.; *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 795.
55. Zeng, X.; Zetterberg, K.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 2677.
56. Pellecchia, C.; Zambelli, A.; Mazzeo, M.; Pappalardo, D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, *128*, 229.
57. Trofimenko, S.; *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 943.
58. Coles, M. P.; Dalby, C. I.; Gibson, V. C.; Little, I. R.; Marshall, E. L.; da Costa, M. H. R.; Mastroianni, S.; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *591*, 78.
59. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 429.
60. Van Koten, G., Vrieze, K.; In *Advances in Organometallic Chemistry*, Stone, F. G. A., West, R. (Edit.); Academic Press: Nova Iorque, 1982, Vol. 21, p 152.
61. Svoboda, M.; tom Dieck, H.; *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *191*, 321.
62. Kliegman, J. M.; Barnes, R. K.; *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 3140.
63. Schröder, W.; Bonrath, W.; Pörschke, K. R.; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *408*, C25.
64. Brookhart, M.; Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Mecking, S.; Tempel, D.J.; *Polymer Preprints*, **1996**, *37*, 254.
65. Wilke, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 186.
66. Svejda, S.A.; Brookhart, M.; *Organometallics*, **1999**, *18*, 65.
67. Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; *Science*, **2000**, *287*, 460.
68. Peuckert, M.; Keim, W.; *Organometallics*, **1983**, *2*, 594.
69. Peuckert, M.; Keim, W.; *J. Molec. Catal.*, **1984**, *22*, 289.
70. Abu-Surrah, A. S.; Rieger, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2475.
71. Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organometallics*, **1997**, *16*, 1514.
72. Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W.; *Organometallics*, **1998**, *17*, 3149.
73. Mäder, D.; Walter, P.; Heinemann, J.; Mülhaupt, R.; *Polym. Preprints*, **1999**, *40*, 719.
74. Odian, G.; *Principles of Polymerization*, John Wiley: Nova Iorque, 1991, p 634.
75. Cossee, P.; *J. Catal.*, **1964**, *3*, 80.
76. Rodriguez, L.A.M., van Looy, H.M.; *J. Polym. Sci.*, **1966**, *A-1*, 1951.
77. Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1094.

78. Svejda, S.A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10634.
79. Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Oñate, E.; Kilian, C.M.; Johnson, L. K.; White, P.S.; Brookhart, M.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320.
80. Simon, L.C.; Mauler, R.S.; Souza, R.F.; *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 4656.
81. Brookhart, M.; Volpe Jr., A.F.; Lincoln, D. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5634.
82. Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6177.
83. Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Morokuma, K.; *Organometallics*, **1998**, *17*, 1850.
84. Woo, T. K.; Ziegler, T.; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *591*, 204.
85. Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1581.
86. Woo, T. K.; Blöchl, P. E.; Ziegler, T.; *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, *104*, 121
87. Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1620.
88. Reddy, S. S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, *20*, 459.
89. Resconi, L.; Bossi, S.; *Macromolecules*, **1990**, *20*, 4489.
90. Marques, M. F. V.; Junior, P. A. C.; Guimarães, M. J. C.; Coutinho, F. M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1998**, *Jul/Set*, 26.
91. Zambelli, A.; Longo, P.; Grassi, A.; *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2186.
92. Gomes, P. T.; In *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*; Oro, L. A., Sola, E. (Edt.); INO Reproducciones, S.A.: Zaragoza, 2000, p 98.
93. Chien, J.C.W.; Sugimoto, R.; *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **1991**, *29*, 459.
94. Naga, N.; Mizunuma, K.; *Macromol. Rapid. Commun.*, **1997**, *18*, 581.
95. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.10*, p 26.
96. Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Pellicchia, C.; *Macromol. Rapid. Commun.*, **1997**, *18*, 1017.
97. Basset, D. C.; *Principles of Polymer Morphology*; Cahn, R. W.; Thompson, M. W.; Ward, I. M. (Edt.); Cambridge University Press: Cambridge, 1981, p 10.
98. Usami, T.; In *Handbook of Polymer Science and Technology*, 1989, Cheremisinoff, N. P., Eds., Marcel Dekker, Inc.: Nova Iorque, *Vol. 2*, p 437.
99. Basset, D. C.; *Principles of polymer morphology*; Cahn, R. W.; Thompson, M. W.; Ward, I. M. (Edt.); Cambridge University Press: Cambridge, 1981, p 19.

100. Basset, D. C.; *Principles of polymer morphology*; Cahn, R. W.; Thompson, M. W.; Ward, I. M. (Edt.); Cambridge University Press: Cambridge, 1981, p 16.
101. Occiello, E.; Marra, G.; Garbassi, F.; *Polymer New*, **1989**, *14*, 198.
102. Lisy, F.; Hiltner, A.; Baer, E.; Katz, J. L.; Meunier, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *52*, 329.
103. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.4*, p 27.
104. Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R.; *Macromolecules*, 1983, *16*, 589.
105. Olley, R. H.; Basset, D. C.; *Polymer*, **1982**, *23*, 1707.
106. Olley, R. H.; Hodge, A. M.; Basset, D. C.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*; **1979**, *17*, 627.
107. Shanhin, M. M.; Olley, R. H.; Blissett, M. J.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*; **1999**, *37*, 2279.
108. Hill, M. J.; Bradshaw, D. G.; Chevilli, R. J.; *Polymer*, **1992**, *33*, 874.
109. Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R.; *Macromolecules*, **1983**, *16*, 589.
110. Montezinos, D.; Wells, B. G.; Burns, J. L.; *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed.*, **1985**, *23*, 421.
111. Sano, H.; Usami, T.; Nakagawa, H.; *Polymer*, **1986**, *27*, 1497.
112. Li, J. X.; Ness, J. N.; Cheung, W. L.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *59*, 1733.
113. Plummer Jr.; H. K.; *Microsc. Microanal.*, **1997**, *3*, 239.
114. Alves, O.L.; *Química Nova*, **1986**, *9*, 276.
115. Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J.; *Organometallics*, **1996**, *15*, 1518.
116. Killian, C.M.; Tempel, D.J.; Johnson, L.K.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11664 e Informações Suplementares.
117. Bonrath, W.; Pörschke, K. R.; Michaelis, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 298.
118. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara: Rio de Janeiro, 1994, p 211.
119. Koenig, J.L.; *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science: Nova Iorque, 1999, p 255.
120. Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymers*, Ellis Horwood: Budapeste, 1991, p195, 375.
121. Koenig, J.L.; *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science: Nova Iorque, 1999, p 315.



122. Cavagna, F.; *Macromolecules*, **1981**, *14*, 215.
123. Czaja, K.; Bialek, M.; *Polymer*, **2001**, *42*, 2289.
124. Liu, W.; Ray III, D. G.; Rinaldi, P. L.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3817.
125. Jurkiewics, A.; Eilerts, N. W.; Hsieh, E. T.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5471.
126. Izzo, L.; Caporaso, L.; Senatore, G.; Oliva, L.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6913. 113.
127. Usami, T. Takayama, S.; *Macromol.*, 1984, *17*, 1756.
128. Robertson, M. B.; Klein, P. G.; Ward, I. M.; Packer, K. J.; *Polymer*, **2001**, *42*, 1261.
129. O'Donnell, J. H.; Whittaker, A. K.; *Polymer*, **1992**, *33*, 62.
130. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara: Rio de Janeiro, 1994, p 65.
131. Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymers*, Ellis Horwood: Budapeste, 1991, p 355.
132. Koenig, J. L.; *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science: Nova Iorque, 1999, p 77.
133. Haines, P. J.; Wilburn, F. W.; In *Thermal Methods of Analysis – Principles, Applications and Problems*, Haines, P.J. (Edt.); Chapman & Hall: Londres, 1999, p 63.
134. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.5*, p 195.
135. Fillon, B.; Wittmann, J. C.; Lotz, B.; Thierry, A.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **1993**, *31*, 1383.
136. Müller, A. J.; Hernández, Z. H.; Arnal, M. L.; Sánchez, J. J.; *Polymer Bulletin*, **1997**, *39*, 472.
137. Starck, P.; *Polym. Intern.*, **1996**, *40*, 111.
138. Adisson, E.; Ribeiro, M.; Deffieux, A.; Fontanille, M.; *Polymer*, **1992**, *33*, 4337.
139. Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E.; *Polymer*, **1995**, *36*, 1639.
140. Joskowicz, P. L.; Muñoz, A.; Barrera, J.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 385.
141. Müller, A. J.; Hernández, Z. H.; Arnal, M. L.; Sánchez, J. J.; *Polymer Bulletin*, **1997**, *39*, 472.
142. Marques, L.; Riveiro, I.; Müller, A. J.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 330.
143. Arnal, M. L.; Müller, A. J.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2559.
144. Odian, G.; *Principles of Polymerization*, John Wiley: Nova Iorque, 1991, p 19.
145. Norma ASTM D 792-91
146. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley: Nova Iorque, 1986, *Vol.4*, p 482.

147. Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Mladenov, C.; Pedoutour, J. N.; Peruch, F.; *Polym. Int.*, **1999**, *48*, 257.
148. de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Simon, L. C.; Nunes, F. F.; Vescia, D. V. S.; Cavagnoli, A.; *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 795.
149. Fusco, R.; Longo, L.; Mais, F.; Garbassi, F.; *Macromol. Rapid. Commun.*, **1997**, *18*, 433.
150. Schleis, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Heinemann, J.; Mülharupt, R.; *J. Organom. Chem.*, **1998**, *569*, 159.
151. Drushel, H.V.; Iddings, F.A.; *Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 28.
152. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara: Rio de Janeiro, 1994, p 94.
153. Koenig, J.L.; *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science: Nova Iorque, 1999, p 155.
154. Bucci, G.; Simonazzi, T.; *J. Polym. Sci. Part C – Polym. Chem.*, **1964**, *7*, 203.
155. Morrison, R.; Boyd, R.; *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1973, p 232.
156. Carman, C.J.; Harrington, P.A.; Wilkes, C.E.; *Macromolecules*, **1977**, *10*, 536.
157. Lindeman, L.P.; Adams, J.Q.; *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 1245.
158. Minick, J.; Moet, A.; Hiltner, A.; Baer, E.; Chum, S. P.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, *58*, 1371.
159. Escalona, A. M.; Alarcón, C.; Albornoz, L. A.; Fuentes, A.; Sequera, J. A.; In *Olefin Polymerization*, Kaminsky, W., Sinn, H. (Edt.); Springer-Verlag: Heidelberg, 1988, p 257.
160. Maldelkern, L.; In *Advances in Polyolefins*, Seymor, R. B., Cheng, T. (Edt.); Plenum Press: Nova Iorque, 1987, p 35.
161. Kaminsky, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3907.

## 7. ANEXOS

### ANEXO 1

A literatura descreve os mais variados tipos e modelos de sistemas de vácuo <sup>(100)</sup>. Sendo que o sistema utilizado em nosso laboratório, para realizar as técnicas de atmosfera inerte, é mostrado na Figura 63.

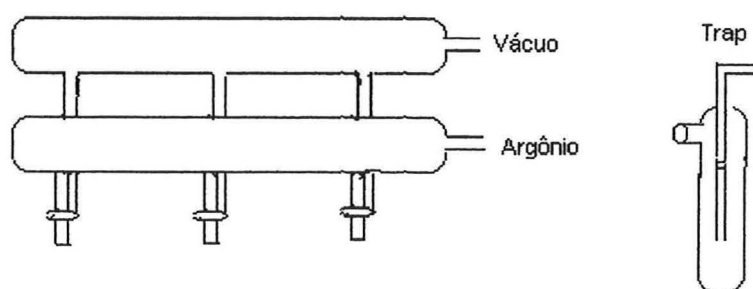


Figura 63: Esquema do Sistema Vácuo/Argônio utilizado nos experimentos

O esquema em questão é constituído de um *trap* que interliga a bomba de vácuo ao corpo contendo as torneiras. Cada uma das torneiras permite que seja feito vácuo ou seja restabelecido uma atmosfera de argônio. Quando a bomba de vácuo está em funcionamento o *trap*, que serve para condensar solventes e impurezas impedindo a contaminação do sistema de vácuo, está mergulhado em nitrogênio líquido, contido em um *dewar* de vidro espelhado.

O corpo contendo as torneiras é constituído de dois ramais. No ramal superior é por onde é feito o vácuo, e no ramal inferior é por onde é introduzido o argônio. Estes ramais são interconectados através de torneiras de três vias que permitem que se faça, ora vácuo ou, ora se introduza argônio. As torneiras utilizadas devem ser muito bem ajustadas, objetivando-se minimizar os vazamentos. Por isso, utiliza-se graxa de silicone com baixo valor de pressão de vapor para a lubrificação das mesmas.

O argônio é introduzido no sistema vácuo/argônio somente depois de ter passado por: um dispositivo para eliminação de umidade, dois manômetros (um para redução de pressão e outro para controle de pressão) e, finalmente, por um borbulhador de proteção. O dispositivo de tratamento do gás é constituído por um tubo cilíndrico em forma de U, de 50cm de



comprimento e 4cm de largura, preenchido com peneira molecular MERCK de 3Å (para desidratação do fluxo gasoso) e catalisador BASF R3-11 (para remoção oxigênio).

Além deste sistema, é necessário que se tenha um conjunto de vidraria tipo Schlenk, Figura 64, que nada mais é do que um conjunto de recipientes e conexões de vidro dotadas de juntas cônicas que permitem o intercâmbio, além de torneiras laterais para que possam ser realizadas as operações de vácuo/argônio.

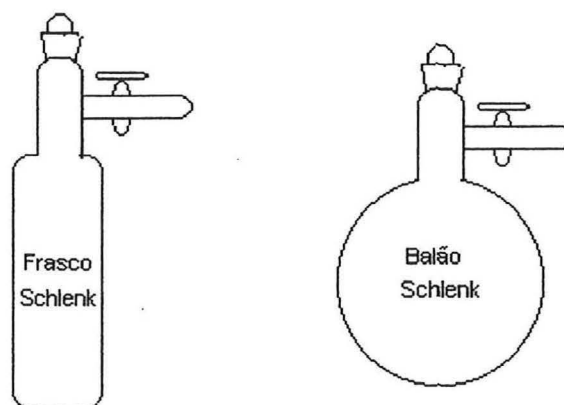


Figura 64: Recipientes de vidro tipo tubo Schlenk

Para se realizar transferências de líquidos entre frascos diferentes, utiliza-se uma seringa hipodérmica, com agulha longa, sob forte corrente de argônio. Mas, antes de encher a seringa com o líquido propriamente dito, purga-se três vezes o bulbo com argônio.

## ANEXO 2

Abaixo temos representadas as micrografias de uma amostra polimerizada com e sem hidrogênio. A morfologia nas duas amostras é diferenciada.

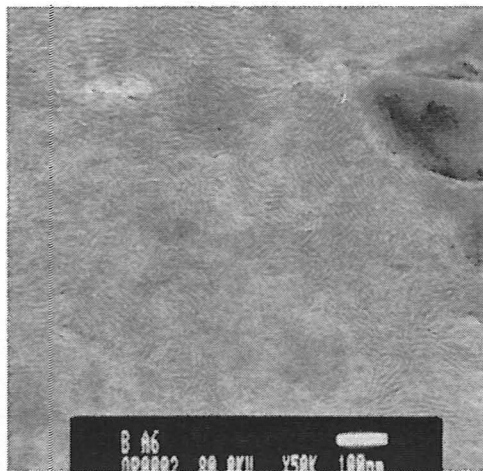


Figura 65: Amostra com hidrogênio (Entrada 15)

Na Figura 65 pode-se observar a presença de lamelas muito bem definidas, enquanto na Figura 66 não tem-se a mesma definição. Esta modificação na morfologia do polietileno é atribuída a presença do hidrogênio.

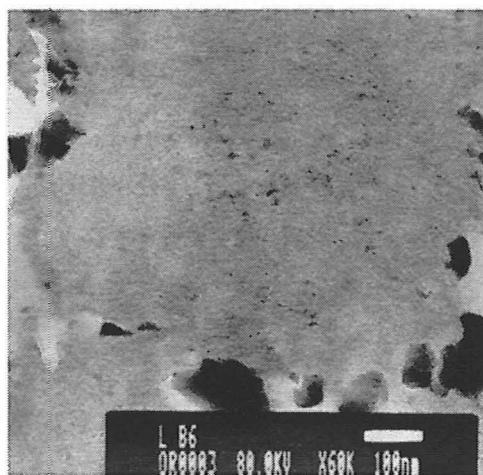


Figura 66: Amostra com adição de hidrogênio (entrada 1)