



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



METALOCENOS SUPORTADOS EM SÍLICAS MODIFICADAS COM SnCl₄

Paula P. Greco, Fernanda C. Stedile, João H. Z. dos Santos*

Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre/Brasil jhzds@if.ufrgs.br

Supported metallocenes on SnCl₄-modified silicas

In the present work, we discuss ethylene homopolymerization using (n-BuCp)₂ZrCl₂ supported on SnCl₄-modified silicas. The catalysts systems were analyzed by RBS and XPS, the polymeric materials by GPC and DSC. Catalyst activities (ca. 10⁵ g.pol/molZr.h.atm) and polymer properties were shown to be dependent on SnCl₄ content.

Introdução

Catalisadores metalocênicos ativados por metilaluminoxano (MAO) são reconhecidos por sua elevada atividade na produção de polímeros de estreita distribuição de peso molecular [1].

Nos compostos metalocênicos, os ligantes da esfera de coordenação apresentam tanto um efeito eletrônico, como estérico no processo de polimerização, influenciando, assim, tanto a atividade, como a estereoespecificidade dos sistemas catalíticos. Contudo, do ponto de vista tecnológico, faz-se necessário o desenvolvimento de processos heterogêneos. Sendo assim, há uma intensa pesquisa na imobilização destes, em particular, sobre sílica.

Em trabalhos anteriores, estudamos o efeito de espaçadores do tipo organossilano entre espécies metalocênicas geradas a partir da imobilização de (nBuCp)₂ZrCl₂ [2]. Neste trabalho, utilizamos o espaçador SnCl₄ na funcionalização da sílica para o mesmo catalisador ((nBuCp)₂ZrCl₂), com o objetivo de espaçar espécies metalocênicas para diminuir o impedimento estérico ao redor dos sítios catalíticos ativos e assim, obter alta atividade catalítica.

Experimental

Todos os reagentes foram manipulados utilizando a técnica de Schlenk. Os catalisadores foram suportados em sílicas pura e modificada através de imobilização com SnCl₄ em concentrações de 0,1 a 5,0% Sn/SiO₂ (ponderal), adicionando-se posteriormente (nBuCp)₂ZrCl₂ em solução de 1,0% Zr/SiO₂ (ponderal), conforme procedimento descrito na literatura [2a]. Os teores metálicos dos catalisadores obtidos, foram determinados por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) [3] e Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS) [2c].

As homopolimerizações de etileno foram realizadas em 0,25 L de tolueno em um reator de vidro Pyrex.

MAO foi utilizado como cocatalisador a uma razão molar Al/Zr=2000, empregando 10⁻⁵ mol.L⁻¹ de catalisador em suspensão em atmosfera de argônio, pressão atmosférica de etileno, a 65°C, durante 30 min [2a]. Os polímeros resultantes foram caracterizados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Resultados e Discussão

Os resultados de RBS, referentes às curvas de adsorção, indicaram que a concentração de Sn imobilizado sobre a sílica é praticamente proporcional ao percentual de SnCl₄ quando adicionado até 0,7% Sn/SiO₂. Adicionando-se concentrações acima de 1,0% Sn/SiO₂, o máximo de metal fixado foi 0,8% Sn/SiO₂.

A razão atômica de Sn/Si e Sn/Zr na superfície foi determinada por XPS. Estes resultados podem ser vistos na Figura 1, na qual observa-se que à medida que aumenta a razão Sn/Si na superfície, diminui a razão Sn/Zr, sugerindo um efeito positivo na fixação do teor de Zr. Assim, não se pode negligenciar a possibilidade de que os zirconenos estejam reagindo tanto com grupos silanol não consumidos da superfície da sílica, como coordenando-se sobre os átomos de Sn através de uma ligação coordenada entre o Cl do zirconoceno e os orbitais livres do átomo de Sn.

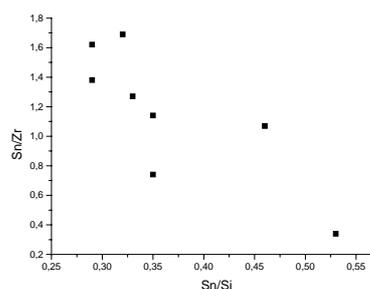


Figura 1 – Relação entre a razão Sn/Si e Sn/Zr nos suportes.

A Figura 2 exibe os resultados de atividade catalítica obtidos em função da concentração de Sn/SiO₂.

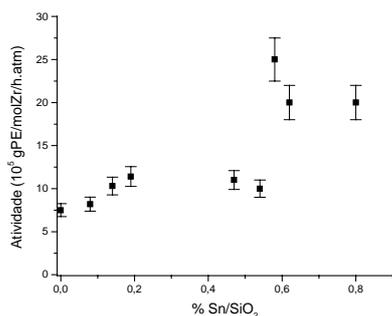


Figura 2 – Variação da atividade catalítica com o teor de Sn/SiO₂.

De acordo com a figura acima, observa-se que para teores até 0,6% de Sn/SiO₂, não ocorre variação significativa na atividade catalítica. No entanto, para teores de Sn superiores a 0,6 % Sn/SiO₂ verifica-se um aumento significativo na atividade.

Observou-se uma relação linear entre a percentagem de Zr (determinado por RBS) e a atividade catalítica nos sistemas empregando sílica modificada com SnCl₄. Esses resultados divergem daqueles exibidos em certos sistemas catalíticos, onde muitas vezes, maiores teores de zirconoceno na superfície exibem uma diminuição da atividade catalítica [2a].

Um estudo comparativo do efeito da funcionalização da superfície da sílica foi realizado modificando-a com 0,3 % Sn/SiO₂. (nBuCp)₂ZrCl₂ foi imobilizado sobre sílica e sobre sílica modificada com SnCl₄, fornecendo suportes contendo, respectivamente 0,45 e 0,14 % Zr/SiO₂.

A energia de ligação (EL) foi determinada por XPS para o metaloceno (nBuCp)₂ZrCl₂, bem como para ambos os sistemas suportados. De acordo com a Tabela 1, sistemas suportados apresentam o átomo de Zr dotado de maior EL em comparação ao complexo puro. O deslocamento para maior EL indica a presença de espécies mais eletrodeficientes, que podem ser resultantes da substituição de átomos de Cl do zirconoceno por átomos de O da sílica, este último sendo mais eletronegativo. Comportamento semelhante já foi relatado na literatura [4].

Tabela 1 – Energia de Ligação do nível Zr 3d^{5/2}.

Sistema	Energia de Ligação (eV)
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	181,6
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂	182,4
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂ /Sn/SiO ₂	182,6

Assim, a atividade catalítica mais elevada exibida pelo catalisador suportado sobre a sílica funcionalizada com SnCl₄ pode ser parcialmente justificado pela presença de espécies de natureza mais catiônica.

Os PEs produzidos pelos catalisadores suportados apresentaram elevados pesos moleculares, com média de 2,4.10⁵ gmol⁻¹. Estes polímeros apresentaram

temperatura de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), 135,5 ± 0,5 °C e 119 ± 0,8 °C, respectivamente, sendo típicos de polietilenos lineares de alta densidade.

Os valores de polidispersão observados ficaram na faixa de 2,4 a 3,3. Surpreendentemente, polímeros obtidos pelos dois sistemas suportados apresentam polidispersão menor que aquela observada no caso dos polímeros resultantes dos sistemas homogêneos.

Conclusões

A imobilização de (nBuCp)₂ZrCl₂ sobre sílica modificada previamente com SnCl₄ gera sistemas catalíticos ativos em polimerização de etileno, mais ativos e estáveis que aqueles oriundos da imobilização direta sobre sílica.

De acordo com medidas de XPS, as espécies de Zr geradas nesses suportes modificados com Sn apresentam EL superiores àquelas observadas no caso de imobilização direta sobre o suporte. O caráter mais catiônico dessas espécies pode explicar em parte a maior atividade observada. No entanto, não se pode desprezar o papel de espaçador horizontal desempenhado pelas espécies de Sn, que permitem uma melhor distribuição das espécies de zirconocenos posteriormente geradas, reduzindo reações de desativação bimolecular. Disso resulta uma maior estabilidade que se traduz em maior atividade e maior peso molecular. Quanto à polidispersão dos polímeros resultantes, parece que a natureza das espécies de superfície gerada é homogênea, mantendo o caráter de catalisadores *single site*.

Agradecimentos

Agradecimentos a FAPERGS por financiamento parcial

Referências Bibliográficas

1. H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, 18, 99.
2. (a) J.H.Z. dos Santos, P. P. Greco, F. C. Stedile, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 154, 103-113; (b) M. L. Ferreira, P. P. Greco, J. H. Z. dos Santos, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2001, 3149, 1-20; (c) P. P. Greco, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 3894, 1-11.
3. (a) F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, *Nucl. Instrum. Meth. B* 1998, 1259, 136-139; (b) F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, *Phys. Stat. Sol.*, 1999, 173, 123.
4. M. Atiquilah, F. Faiz, M. N. Akhtar, M. A. Salim, S. Ahmed, J. H. Khan, *Surf. Interface Anal.* 1999, 27, 728.