



IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

*Juan L. Guevara<sup>1</sup>, Pilar Saavedra<sup>1</sup>, Humberto Palza<sup>1</sup>, Raúl Quijada<sup>1\*</sup>, Griselda Galland<sup>2</sup>, Raquel S. Mauler<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile y Centro para la Investigación Multidisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales. Santiago-Chile. Casilla 2777 – raquijad@cec.uchile.cl, <sup>2</sup>. Instituto de Química, Universidad Federal do RioGrande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500-91501-970 Porto Alegre-RS-Brasil

## Comparative study of polymerization of 1-octadecene with different metallocene catalysts

Homopolymerization of 1-octadecene and propene were studied using the following metallocene catalysts: Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (I), Et(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (II), Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (III) y Ph<sub>2</sub>C(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub> (IV), and activated with Methylaluminoxane (MAO). It was analyzed the influence of branch of the polymer chain, type of catalysts, and reaction conditions in the catalytic activity and properties of the polymers formed. For poly(1-octadecene), the catalysts I and II were the most actives. For propene the catalyst I showed the highest activities. In general, catalyst IV presented the polymer with the highest molecular weight. With respect to the microstructure, the catalyst III showed higher degree of stereoselectivity for both monomers.

### Introdução

Os catalisadores metalocênicos ativados com Metilaluminoxano (MAO) são alvo de um grande número de trabalhos já que permitem obter homo e copolímeros de etileno e propileno com  $\alpha$ -olefinas<sup>1-3</sup>. Estes materiais se caracterizam por apresentar uma distribuição de peso molecular estreita e uma incorporação homogênea do comonômero. Para o caso de monômeros proquirais, é possível modelar a microestrutura da poli( $\alpha$ -olefina) sintetizada de acordo com a característica estrutural do metaloceno utilizado. Assim por exemplo, tem-se tentado produzir polipropileno com diversas configurações: isotáticas, sindiotáticas, hemiisotáticas, atáticas, estereoblocos e isoblocos, que permitem obter polímeros com uma extensa gama de propriedades que vão desde termoplásticos semicristalinos até elastômeros<sup>4-7</sup>.

Neste trabalho, são apresentados os resultados do estudo comparativo da homopolimerização de duas olefinas proquirais que são: propeno e 1-octadeceno. São analisadas a influência da estrutura tanto do monômero e do catalisador metalocênico na atividade catalítica e nas propriedades finais do polímero (microestrutura, ponto de fusão, peso molecular e sua distribuição). Compara-se, ainda, o efeito da substituição do anel indenil e da ponte existente entre eles. Os catalisadores estudados foram: Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (I), Et(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (II), Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (III) e Ph<sub>2</sub>C(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub> (IV), utilizados na presença de Metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador.

### Experimental

Tanto o solvente utilizado (tolueno comercial) como o 1-octadeceno (Aldrich), foram destilados antes de usar. O propileno (grau polimerização) foi desoxigenado e seco através de uma coluna BASF R3-11 e peneira molecular de 4A. O Metilaluminoxano (MAO) e os catalisadores foram usados sem prévio tratamento. Todas as manipulações se realizaram em atmosfera de nitrogênio. As polimerizações de 1-octadeceno foram realizadas num reator de vidro de 250 mL, e as do propeno em um reator tipo autoclave de 1000 mL. Em ambos os casos, as reações foram terminadas pela adição de uma solução de metanol acidificada com HCl (2%). O polímero foi recuperado por filtração, lavado com solução de HCl/metanol e seco a vácuo a 60°C. Os polímeros foram caracterizados por DSC, Viscosidade, <sup>13</sup>C NMR e GPC.

### Resultados e Discussão

#### Homopolimerização de propeno

Os resultados experimentais da polimerização de propeno mostram, uma influencia significativa da temperatura de polimerização e da razão MAO/catalisador (Al/Zr) na atividade catalítica. Também, foi observado, como era esperado, uma relação inversa entre a temperatura da reação e algumas das características do polipropileno formado

tais como taticidade, peso molecular e ponto de fusão; obtendo-se valores mais altos ao diminuir a temperatura de reação. Alguns resultados deste estudo são apresentados na Tabela 1. Nestas condições, os catalisadores isoseletivos I-III não apresentaram, grandes diferenças na atividade catalítica. O catalisador IV foi o menos ativo do grupo. Em relação às propriedades do polímero obtido, se observa que estas estão influenciadas pelo tipo do catalisador utilizado. Por exemplo, o catalisador III formou um polipropileno de maior isotaticidade comparado com os outros dois catalisadores isoseletivos (I y II). Por outro lado, o catalisador IV, sindioseletivo, formou o polímero de maior peso molecular e com alto grau de sindiotaticidade, o que esta de acordo com o descrito na literatura para este catalisador<sup>8</sup>.

**Tabela 1.** Polimerização do propeno usando diferentes catalisadores I - IV.

Catalisadores	Rend <sup>a</sup>	Atividade <sup>b</sup>	Mv <sup>c</sup>	%m <sup>d</sup>	Tf <sup>e</sup>
I	142	12,650	14,450	88.8	117
II	162	14,400	35,300	84.7	112
III	142	12,600	32,300	93.0	134
IV	57	5,050	135,000	9.4 <sup>f</sup>	98-112

Condições de reação: [Zr]=2.5E-5 mol/L, Pressão C3 =3 bar, Temperatura =70°C, Al/Zr=1500, Tempo =0.5 h, Agitação=1000 rpm a) Rendimento = g PP, b) Atividade = kg PP/(h\*molZr\*bar), c) Mv =[g/mol] obtido por viscosimetria, d) obtido pelo <sup>13</sup>CNMR, e) Temperatura de fusão Tf =[°C], f) % r =90.6.

### Homopolimerização do 1-octadeceno

Na polimerização de 1-octadeceno, se observou que este monômero é muito menos ativo que propeno, de acordo como era esperado. Por outro lado, tanto a atividade catalítica quanto as propriedades do polímero dependeram do tipo de catalisador utilizado, como é mostrado na Tabela 2. Por exemplo, os catalisadores I e II são os mais ativos do grupo. Para o caso do polipropileno, o catalisador III produziu um polímero mais isotático e com o catalisador IV se obteve o polímero com maior peso molecular. Para o caso do poli(1-octadeceno) sintetizado com este último catalisador, se obteve um polímero menos sindiotático que com o propeno.

Estes e outros resultados serão apresentados futuramente.

**Tabela 2.** Polimerização homogênea do 1-octadeceno utilizando diferentes catalisadores I - IV.

Catalisador	Rend <sup>a</sup>	Atividade <sup>b</sup>	Mw <sup>c</sup>	%m <sup>d</sup>	Tf <sup>e</sup>
-------------	-------------------	------------------------	-----------------	-----------------	-----------------

I	6.1	1,200	6,325	82.4	40-55
II	5.0	1,000	5,470	80.9	40-52
III	2.6	530	9,940	90.6	38-58
IV	3.8	730	19,050	-	40

Condições de Reação: [Zr]=8.3E-5 mol/L, C<sub>18</sub>=7.89 g, Temperatura =70°C, Al/Zr=2000, Tempo =1.0 h, agitacao=300 rpm a) Rendimento = g PP, b) Atividade= kg polímero/(h\*molZr), c) Mw =[g/mol] obtido pelo GPC; Estes valores são relativos a padrões de poliestireno, d) obtido pelo <sup>13</sup>C NMR, e) Temperatura de fusão Tf =[°C].

### Conclusões

Tanto nas polimerizações de propeno e 1-octadeceno foi encontrado que o tipo de catalisador e as condições de reação influenciam a atividade catalítica e as propriedades do polímero obtido. Foi observado que ao utilizar o catalisador IV existiu um efeito do comprimento de cadeia do monômero na taticidade do polímero. Assim, nas polimerizações de 1-octadeceno foi obtido um homopolímero menos sindiotático do obtido nas polimerizações com propeno.

### Agradecimentos

Ao CONICYT pelos projetos FONDAP 11980002 e FONDECYT 2000107, Fundación Andes (Cooperation Program Chile-Brazil), Witco e Boulder Scientific Company, Petroquim-Chile pelo suprimento dos catalisadores e monômeros

### Referências Bibliográficas

1. W. Kaminsky *J. Chem. Dalton Trans.*, 1998, 1413
2. J. L. Guevara, R. Rojas, A. Narvaez, R. Quijada *Bol.Soc. Chil. Quim*, 1999, 44, 497
3. R. Quijada, R. Rojas, J. Guevara, A. Narvaez, D. Delfin, G. Galland *Polimery*, 2000, 45, 339
4. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1143
5. W. Kaminsky *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 3907
6. A. M. Bravakis, L. E. Bailey, M. Pigeon, S. Collins *Macromolecules*, 1998, 31, 1000
7. V. Busico, R. Cipullo. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26, 443.
8. L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi. *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1253