

# Obtenção de Polietileno Linear de Baixa Densidade Utilizando Catalisadores Ziegler-Natta Homogêneos e 1-Hexeno como Comonômero

Rosângela Breda Scipioni, Raquel S. Mauler, Griselda B. Galland e Raul Quijada

**Resumo:** A homopolimerização de etileno e sua copolimerização com 1-hexeno foram investigadas utilizando-se os catalisadores Ziegler-Natta homogêneos  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ . Os catalisadores  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  apresentaram maior atividade catalítica na homopolimerização de etileno e mostraram-se mais sensíveis à influência da concentração do comonômero. As técnicas de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ), viscosidade, análises térmicas e cromatografia de permeação em gel (GPC) foram utilizadas para analisar as propriedades dos copolímeros obtidos. Uma maior incorporação de 1-hexeno no copolímero causou um decréscimo do peso molecular do produto final. As análises de RMN  $^{13}\text{C}$  mostraram que os copolímeros com baixos teores de 1-hexeno incorporado possuem unidades isoladas de comonômero em sua cadeia principal

**Palavras-chave:** Polietileno, polietileno linear de baixa densidade, catalisadores Ziegler-Natta metallocenos

## INTRODUÇÃO

A densidade do polietileno pode ser controlada através da incorporação de uma determinada quantidade de  $\alpha$ -olefina, a qual mantém a linearidade da cadeia principal, mas produz pequenas ramificações aleatoriamente espalhadas ao longo da cadeia polimérica.

Os catalisadores Ziegler-Natta homogêneos, do tipo metallocenos, têm sido intensivamente estudados na homo e copolimerização de etileno e algumas  $\alpha$ -olefinas. O complexo de bis(ciclopentadienil) zircônio ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) tem sido utilizado na polimerização de etileno [1]. Este catalisador possui baixa atividade quando se utiliza

alquilalumínio como cocatalisador. Porém, utilizando-se metilaluminoxana (MAO), sua atividade aumenta significativamente. Este tipo de sistema catalítico à base de metalloceno/MAO, é denominado Kaminsky-Sinn [2-4] e produz polímeros com características especiais como estreita distribuição de peso molecular e, no caso de copolímeros, uma distribuição homogênea do comonômero na cadeia principal.

Muitas pesquisas têm sido realizadas no intuito de encontrar um eficiente sistema catalítico e um comonômero com boa incorporação na cadeia principal para produzir polímeros com propriedades previamente

Rosângela Breda Scipioni, Raquel S. Mauler, Griselda B. Galland e Raul Quijada. Instituto de Química - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 950091501-970 Porto Alegre, RS

desejadas [5-8]. Embora estes trabalhos apresentem estudos sobre diversos parâmetros de polimerização como cinética, atividade, razão de reatividade etc., encontra-se dificuldades em correlacionar os diferentes resultados obtidos para uma série de sistemas catalíticos pelo fato das condições de reação não serem comparativas.

O presente trabalho tem como objetivo fazer um estudo sistemático de como os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ , cujas estruturas estão mostradas na Figura 1, influenciam nos parâmetros da reação de homopolimerização de etileno e na sua copolimerização com 1-hexeno.

Será dada ênfase aos sistemas catalíticos  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  afim de verificar a influência da ponte de etileno tanto na reatividade catalítica como na incorporação do comonômero na cadeia principal. Serão utilizadas as técnicas de RMN  $^{13}\text{C}$ , análises térmicas, viscosidade e GPC, para elucidar o comportamento do 1-hexeno como comonômero, observando-se sua influência na estrutura e nas propriedades finais dos polímeros obtidos para os diferentes catalisadores estudados.

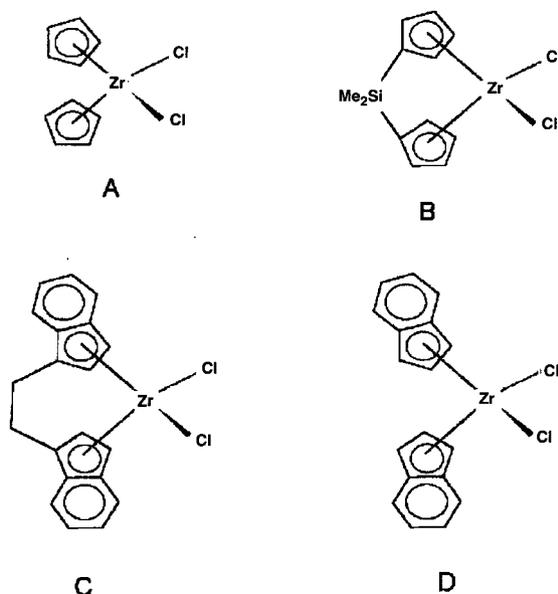


Figura 1- Estruturas dos catalisadores  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (A),  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  (B),  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  (C) e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  (D).

## PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  [9],  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  [8],  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  [10] e  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  [11] foram sintetizados de acordo com a literatura.

As reações de polimerização foram realizadas em um reator de vidro de 1,0 l, equipado com camisa externa, para o controle da temperatura, e com agitação

mecânica. Utilizou-se tolueno como solvente e MAO como cocatalisador (solução a 10% em tolueno com 4,88% em peso de alumínio). Utilizou-se um número de moles de  $\text{Zr} = 2 \times 10^{-6}$  mol, uma razão de número de moles  $\text{Al/Zr} = 1750$ , temperatura de reação de  $60^\circ\text{C}$ , tempo de reação de 30 min e pressão de etileno = 1,6 atm. Após o término da reação a suspensão polimérica foi transferida para um recipiente contendo metanol acidificado com HCl. O polímero foi filtrado e seco sob pressão reduzida até peso constante.

A caracterização dos polímeros foi feita através de medidas de viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , DSC, RMN  $^{13}\text{C}$  e GPC. Os valores de viscosidade intrínseca foram obtidos com um viscosímetro do tipo VISCOMATIC-MS-SOFICA empregando-se o deca-hidronaftaleno (decalina) como solvente a  $135^\circ\text{C}$ .

O calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) e a temperatura de fusão (P.F.) foram determinados em um sistema Perkin-Elmer DSC-4. As amostras foram aquecidas até  $180^\circ\text{C}$ , mantidas nesta temperatura por 2 min, resfriadas até  $40^\circ\text{C}$  e aquecidas novamente até  $180^\circ\text{C}$ . A velocidade de aquecimento e resfriamento utilizada foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . O teor de cristalinidade dos polímeros foi calculado com o auxílio da equação [8]:

$$X_c = \Delta H_f \times 100 / \Delta H^{\circ f}$$

onde:  $X_c$  = teor de cristalinidade (%)  
 $\Delta H_f$  = calor de fusão obtido no segundo aquecimento;  
 $\Delta H^{\circ f}$  = calor de fusão do polietileno completamente cristalino (64,5 cal/g) [12].

As análises de RMN  $^{13}\text{C}$  foram realizadas em um espectrômetro VARIAN XL-200, com frequência de 50,309 MHz, com tempo de aquisição de 1,4 segundos, tempo de relaxação de 5,0 segundos, um ângulo de pulso de 68 graus e uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Os solventes utilizados foram o orto-diclorobenzeno e 20% (em volume) de benzeno deuterado como solvente para "LOCK". Foi usada uma substância paramagnética, o triacetil acetato de cromo, para diminuir o tempo de relaxação afim de obter um espectro quantitativo.

As análises de GPC foram realizadas em um GPC da WATERS modelo 150C equipado com detector de índice de refração diferencial tipo deflexão ótica utilizando fibras óticas. Foram usadas 3 colunas com partículas de  $10\mu$ , com poros de  $10^6$ ,  $10^4$  e  $500\text{\AA}$ , respectivamente. Utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno como solvente e um fluxo de 1,0 ml/min. Injetou-se uma solução de 0,1% de amostra em 1,2,4-triclorobenzeno, previamente agitada por 1 hora a  $170^\circ\text{C}$  e procedeu-se à análise a  $140^\circ\text{C}$ . Foi utilizada a curva de calibração universal obtida com 21 padrões de polímeros monodispersos sendo 18 padrões de poliestireno e 3 padrões de polietileno.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Homopolimerização de Etileno

Com o intuito de verificar o comportamento da homopolimerização de etileno quanto à atividade catalítica foram utilizados os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ . Os resultados estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Atividade dos compostos metallocenos na homopolimerização de etileno a).

CATALIZADOR	RENDIMENTO (g)	ATIVIDADE $\times 10^{-6}$ b)
$\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	19,4	12,8
$[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	11,8	7,6
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	13,2	8,9
$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$	16,7	11,1

a) Condições de reação:  $[\text{Zr}] = 2 \times 10^{-6}$  M,  $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1750$ ,  $T_p = 60^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  min,  $P_{\text{etileno}} = 1.6$  atm.

b) Atividade = g polímero (mol de Zr.h.atm)<sup>-1</sup>

Observando-se a Tabela 1 pode-se notar que os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  apresentam atividades catalíticas mais altas na homopolimerização de etileno quando comparados com os complexos análogos sem ponte.

A atividade catalítica é controlada pelo acesso ao metal de transição. O composto  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  quando ligado a uma ponte do tipo metilsilano ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ) resulta num composto bastante estereorrígido. Este derivado com ponte tem o ângulo Cp-Zr-Cp reduzido em  $10^\circ$  (de  $135^\circ$  para  $125^\circ$ ) e, em consequência, tem o ângulo Cp-Zr-Cl aumentado. Essa mudança de geometria, pela introdução da ponte, cria um sítio menos impedido estericamente pelos ligantes ciclopentadienil facilitando a inserção do etileno e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica. Outro fator que poderia explicar este aumento da atividade catalítica é a diminuição da densidade eletrônica do metal de transição. Os centros catiônicos de zircônio são, provavelmente, os verdadeiros centros ativos, de acordo com a proposição de alguns autores, para sistemas de polimerização Ziegler-Natta homogêneos [13-15]. Dados de RMN indicam que a introdução de uma ponte do tipo  $\text{Me}_2\text{Si}$  no composto  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  reduz a densidade eletrônica do metal de transição [16] favorecendo a formação da espécie catiônica cataliticamente ativa e, portanto, aumentando a eficiência da polimerização de etileno.

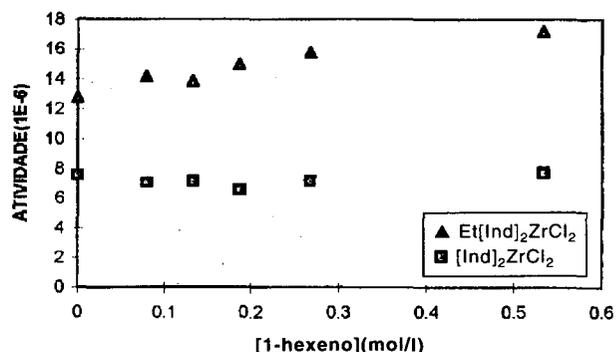
Da mesma forma que no catalisador  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ , a presença da ponte de etileno no complexo  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  faz com que o ângulo Ind-Zr-Ind diminua, aumentando, portanto, o ângulo para a coordenação do etileno ou de  $\alpha$ -olefinas. Esse menor impedimento do

sítio de coordenação justifica a maior atividade do complexo com ponte.

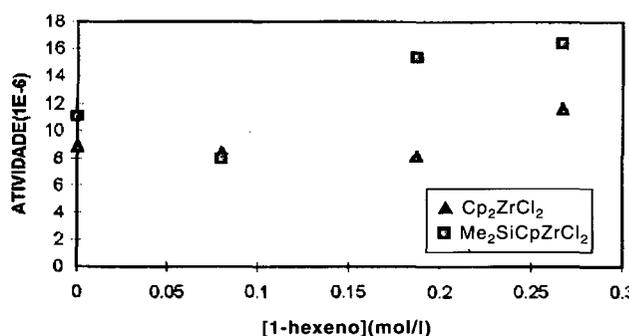
### Copolimerização de Etileno com 1-Hexeno

Reações de copolimerizações foram realizadas variando-se a concentração de 1-hexeno no meio reacional afim de estudar a sua influência na atividade catalítica dos catalisadores utilizados. Nas Figura 2 e 3

estão plotados os resultados da atividade catalítica em função da concentração de 1-hexeno adicionado no meio reacional para os sistemas  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e, também, para  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .



**Figura 2** - Atividade catalítica versus [1-hexeno] para os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ .



**Figura 3** - Atividade catalítica versus [1-hexeno] para os catalisadores  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

A Figura 2 mostra que a atividade catalítica do  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  aumenta com o acréscimo da concentração de 1-hexeno no meio reacional, o que é coerente com a literatura [8]. A adição da  $\alpha$ -olefina aumenta o número de centros ativos e conseqüentemente aumenta a inserção do etileno [6].

O catalisador  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  não apresenta uma variação significativa da atividade catalítica com o aumento da concentração de 1-hexeno no meio reacional devido, provavelmente, ao acesso mais dificultado dos monômeros ao centro ativo pelo impedimento dos ligantes. Quanto ao sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , parece haver um aumento na atividade catalítica em maiores concentrações de 1-hexeno, provavelmente devido a um menor efeito de impedimento estérico do grupo Cp. Este aumento, porém, é menor que aquele observado para o catalisador análogo com ponte de metilsilano. A partir das observações feitas acima, pode-se concluir que os catalisadores com ponte mostram-se mais sensíveis à presença do 1-hexeno, apresentando um aumento mais acentuado da atividade catalítica com o acréscimo da concentração de comonômero no meio reacional.

### Incorporação de 1-Hexeno

O teor de 1-hexeno no copolímero formado foi determinado por RMN  $^{13}\text{C}$  de acordo com o método apresentado por Randall [17]. Os resultados dos teores de comonômero incorporado nos copolímeros produzidos com os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  estão resumidos na Tabela 2:

**Tabela 2** - Teor de 1-hexeno incorporado utilizando-se os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ .

[1-hexeno] no meio reacional (mol/l)	Teor de 1-hexeno no copolímero (mol%)	
	$\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	$[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$
0,000	0,0	0,0
0,027	< 1,0	< 0,1
0,080	1,9	< 0,1
0,133	4,8	< 0,1
0,187	5,3	1,1
0,267	7,6	4,5
0,533	11,6	6,0
0,800	18,0	-

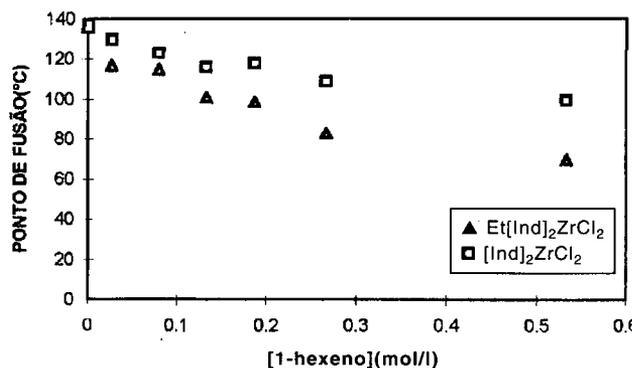
Pode ser observado na Tabela 2 que, para uma mesma concentração de comonômero no meio reacional, o copolímero obtido com o metaloceno com ponte possui um teor mais alto de 1-hexeno. Nas condições de análise utilizadas, não se observa sinais de 1-hexeno nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se o teor de comonômero incorporado for menor que 1%. Os fatores estéricos dos

ligantes do catalisador são mais pronunciados para a coordenação de monômeros mais volumosos, como o 1-hexeno, do que para o etileno. A presença da ponte de etileno faz com que o ângulo para a coordenação da  $\alpha$ -olefina aumente facilitando a incorporação do 1-hexeno. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  não apresentam picos que indiquem a presença de sequências HH, portanto não ocorrem blocos de 1-hexeno. Apenas em copolímeros com teores de 1-hexeno acima de 7% observa-se pequenas quantidades de sequências EHEH e HEEH. Isto indica que as unidades de 1-hexeno estão isoladas no copolímero entre blocos de etileno.

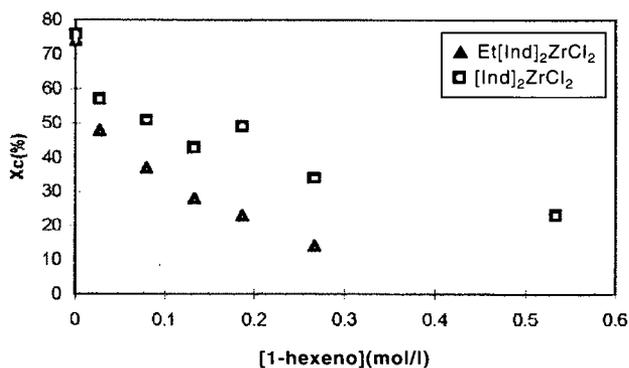
### Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos copolímeros obtidos foram estudadas através de medidas de DSC. O ponto de fusão e a cristalinidade dos copolímeros formados com ambos os catalisadores decrescem com o aumento da concentração de 1-hexeno no meio reacional como mostram as Figuras 4 e 5.

A presença do comonômero 1-hexeno na cadeia de polietileno produz ramificações que dificultam a sua cristalização. Sendo assim, como pode ser observado nas Figuras 4 e 5, quanto maior o teor de 1-hexeno incorporado menor a cristalinidade.



**Figura 4** - Comportamento do Ponto de Fusão em relação à concentração de 1-hexeno no meio reacional para os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ .



**Figura 5** - Comportamento da Cristalinidade em relação à concentração de 1-hexeno no meio reacional para os catalisadores  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  e  $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ .

### Avaliação do Peso Molecular (PM) e sua Distribuição (Mn/Mn) nos Polímeros Formados

Foram feitas medidas de viscosidade e de GPC para se avaliar o PM e Mw/Mn dos polímeros formados com diferentes concentrações de 1-hexeno no meio reacional. As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos utilizando-se os catalisadores Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

molecular mais baixo quando comparados com os copolímeros produzidos com o complexo [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Comparando os Mw/Mn dos dois sistemas catalíticos nas concentrações de 0,080 e 0,187 M de 1-hexeno na alimentação, observa-se valores maiores para o sistema [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Existem, provavelmente, duas ou mais espécies catalíticas presentes neste sistema. Os ligantes indenil são livres para assumir várias geometrias de

**Tabela 3** - Estudo da viscosidade e do peso molecular para copolímeros obtidos com o catalisador Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

[1-hexeno] (mol/l)	1-hexeno no copolímero (mol %)	Viscosidade (dl/g)	Mw <sup>a)</sup> (10 <sup>-5</sup> )	Mn <sup>a)</sup> (10 <sup>-4</sup> )	DPM <sup>a)</sup>
-	0,0	3,1	-	-	-
0,027	< 1,0	2,3	-	-	-
0,080	1,9	1,8	1,1	4,2	2,7
0,133	4,8	1,4	-	-	-
0,187	5,3	1,4	0,9	3,6	2,4
0,267	7,6	1,2	-	-	-
0,533	11,6	1,1	-	-	-

a) Análises realizadas pela Polisul Petroquímica S/A.

**Tabela 4** - Estudo da viscosidade e do peso molecular para copolímeros obtidos com o catalisador [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

[1-hexeno] (mol/l)	1-hexeno no copolímero (mol %)	Viscosidade (dl/g)	Mw <sup>a)</sup> (10 <sup>-5</sup> )	Mn <sup>a)</sup> (10 <sup>-4</sup> )	DPM <sup>a)</sup>
-	0,0	4,2	-	-	-
0,027	< 1,0	4,6	-	-	-
0,080	< 1,0	2,8	2,2	6,6	3,4
0,133	< 1,0	2,5	-	-	-
0,187	1,1	2,6	2,1	6,1	3,4
0,267	4,5	0,9	-	-	-
0,533	6,0	0,7	-	-	-

a) Análises realizadas pela Polisul Petroquímica S/A.

As Tabelas 3 e 4 mostram que, para ambos os catalisadores, a viscosidade apresenta uma diminuição com o aumento da concentração de 1-hexeno no meio reacional. A maior inserção de 1-hexeno apresentada pelo complexo com ponte aumenta a possibilidade de reações de terminação. Este fato pode explicar os pesos moleculares mais baixos apresentados pelos polímeros produzidos com este catalisador. O comonômero 1-hexeno apresenta a propriedade de interromper a propagação das cadeias poliméricas através de reações de transferência de cadeia para o comonômero e através de β-eliminação de hidreto [5]. As reações de transferência de cadeia, através da β-eliminação, são favorecidas quando o teor de 1-hexeno no copolímero é alto, já que este monômero possui um hidrogênio β lábil [18].



Isto pode explicar o fato dos copolímeros produzidos com o catalisador Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e, portanto com maior teor de 1-hexeno incorporado, possuir um peso

coordenação pois não são forçados por uma ponte como no caso do Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Podem ocorrer, também, dissociação e recomplexação dos ligantes indenil. Todos esses processos poderiam levar a uma multiplicidade de espécies ativas, aumentando o Mw/Mn dos polímeros obtidos [18]. O fato dos catalisadores homogêneos possuírem Mw/Mn aproximadamente igual a 2 não significa que estes foram produzidos por uma única espécie ativa. Para catalisadores com e sem ponte, os diferentes estados de coordenação do complexo metalloceno com o MAO também podem ser responsáveis pela presença de vários tipos de espécies ativas [19].

### Estudo Comparativo dos Polímeros Obtidos com os Catalisadores Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

Foram analisados o polietileno e os copolímeros etileno-1-hexeno produzidos com Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, com o objetivo de compará-los com os

**Tabela 5** - Estudo comparativo dos polímeros obtidos com os complexos metallocenos Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

CATALISADOR	[1-hexanol] (mol/l)	Atividade (10 <sup>-6</sup> ) <sup>b)</sup>	Viscosidade (dl/g)	P.F. (°C)	Xc (%)	1-hexeno no copolímero (mol%)
Et[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0	12,8	3,06	136	63	0
[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0	7,6	4,22	137	76	0
Me <sub>2</sub> SiCp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0	11,1	0,81	132	81	0
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0	8,9	1,91	136	68	0
Et[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,08	14,2	1,77	115	41	1,9
[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,08	7,1	2,81	123	51	< 1
Me <sub>2</sub> SiCp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,08	8,0	0,40	116	56	2,6
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,08	8,4	1,48	120	54	< 1
Et[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,187	15	1,42	99	26	5,3
[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,187	6,6	2,55	118	49	1,1
Me <sub>2</sub> SiCp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,187	15,4	0,29	100	40	-
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,187	8,2	1,48	117	48	-
Et[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,267	15,8	1,23	83	17	7,6
[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,267	7,2	0,93	109	34	4,5
Me <sub>2</sub> SiCp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,267	16,4	-	-	-	6,5
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,267	11,7	-	106	37	4,4

a) Condições de polimerização: [Zr] = 2,0x10<sup>-6</sup>M, [Al]/[Z] = 1750, P<sub>etileno</sub> = 1,6 atm, T = 60°C, t = 30min.

b) Atividade = g<sub>polímero</sub> · (mol de Zr.h.atm)<sup>-1</sup>

produtos obtidos com Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Os resultados estão resumidos na Tabela 5.

Como já foi discutido anteriormente e como pode ser visto na Tabela 5, a atividade catalítica dos catalisadores com ponte de etileno ou metil-silano apresentam uma maior atividade em maiores concentrações de 1-hexeno no meio reacional. Além disso, estes catalisadores apresentam uma maior incorporação de comonômero quando comparados com os complexos análogos sem ponte. Observa-se também que os compostos Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (sem ponte) incorporam 1-hexeno de maneira semelhante demonstrando que o ligante indenil, embora mais volumoso que o Cp, não oferece impedimento estérico significativo à coordenação do monômero. No que diz respeito ao ponto de fusão e à cristalinidade, observa-se na Tabela 5, que ambos decrescem de uma maneira constante com o aumento do teor de 1-hexeno no copolímero para todos os catalisadores estudados. Em todas as concentrações de 1-hexeno, os copolímeros produzidos com catalisadores com ponte, seja de etileno ou metil-silano, possuem pontos de fusão menores decorrentes de uma maior incorporação de comonômero. A viscosidade dos copolímeros obtidos com todos os catalisadores estudados decresce com o aumento da concentração de 1-hexeno no meio reacional. Esse fato, como já foi

citado, se deve à ocorrência de reações de β-eliminação favorecidas pela incorporação de 1-hexeno no copolímero.

## CONCLUSÕES

-Os catalisadores Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> apresentam maior atividade catalítica na homopolimerização de etileno quando comparados com os complexos análogos sem ponte [Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Na copolimerização de etileno com 1-hexeno, os metallocenos com ponte possuem uma maior atividade catalítica em altas concentrações de 1-hexeno no meio reacional.

-Quando se utiliza os catalisadores Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Me<sub>2</sub>SiCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> ocorre uma maior incorporação de comonômero 1-hexeno em comparação com os complexos análogos sem ponte. Isso se deve, principalmente, ao maior ângulo de coordenação proporcionado pela presença da ponte.

-Segundo as análises de RMN <sup>13</sup>C, os copolímeros com baixos teores de 1-hexeno incorporado apresentam unidades isoladas de comonômero na sua cadeia principal. Apenas com 7% de 1-hexeno incorporado pode-se observar pequenas quantidades de sequências EHEH e HEEH.

-A incorporação de 1-hexeno no copolímero causa uma diminuição no ponto de fusão e na cristalinidade do produto final devido às ramificações de cadeias curtas introduzidas por este comonômero.

-A presença do comonômero no meio reacional favorece as reações de terminação de cadeia fazendo com que o peso molecular dos copolímeros formados diminua com o aumento da concentração do comonômero adicionado.

-Os resultados de GPC mostraram um Mw/Mn maior do que o esperado para os catalisadores sem ponte, sugerindo a existência de mais de um tipo de sítio catalítico formado devido às diferentes geometrias de coordenação dos ligantes.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Witco pela doação de MAO, à Ethyl Co. pela doação de 1-hexeno, à PÓLISUL PETROQUÍMICA S.A. pelo n-hexano e pelas medidas de DSC, à COPESUL pela doação de etileno, à PPH pelas medidas viscosimétricas e ao CNPq e à CAPES pela ajuda financeira.

### REFERÊNCIAS

- [1] KAMINSKY, W.; VOLLMER, H.J.; HEINS, E.; SINN, H., Makromol. Chem., 175, 443 (1974).
- [2] SINN, H.; KAMINSKY, W.; VOLLMER, H.J.; WOLDT, R., Angew. Chem., 92, 296 (1980).
- [3] SINN, H.; KAMINSKY, W., Adv. Organomet. Chem., 18, 99 (1980).
- [4] KAMINSKY, W., MIRI, M.; H. SINN, H.; WOLDT, R., Makromol. Chem. Rapid. Commun. 4, 417 (1983).
- [5] KAMINSKY, W., "Preparation of Special Polyolefins from Soluble Zirconium Compounds with Aluminoxane as Cocatalyst" In: T. Keii and K. Soga, de. "Catalytic Polymerization of Olefins", Amsterdam, Elsevier, (1986) pg 293-304, (1986);
- [6] FINK, G.; HERFERT, N.; MONTAG, P., Makromol. Chem, 194, 3167 (1993).
- [7] SOGA, K.; UOZUMI, T., Makromol. Chem., 193, 823 (1992).
- [8] CHIEN, J.C.W.; NOZAKI, T., J. Polym. Sci., Part A, Polymer Chem., 31, 227 (1993).
- [9] WILKINSON, G. and BIRMINGHAM, J.M., J. Am. Chem. Soc., 76, 4281 (1954).
- [10] PICCOLROVAZZI, N.; PINO, P.; COSIGLIO, G.; SIRONI, A.; MORET, M., Organometallics, 9, 3098 (1990).
- [11] BAJGUR, C.S.; TIKKANEN, W.R. and PETERSEN, J.L., Inorg. Chem., 24, 2539 (1985).
- [12] SOGA, K., Makromol. Chem., 190, 995 (1989).
- [13] DYACHKOVISKY, F.S.; SHILOVA, A.K.; SHILOV, A.E., J. Polym. Sci., 16, 2333 (1967).
- [14] BOCHMANN, M.; J. JAGGAR, A.; NICHOLLS, J.C., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29 (7), 780 (1990).
- [15] SILVEIRA, D.C., "Complexos Metalocenos de Metais de Transição dos Grupos 4 e 5 na Polimerização de Eteno", Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Química., UFRGS, Dissertação de Mestrado, 134 pg., (1993);
- [16] HERRMANN, W.A.; ROHRMANN, J.; HERDTWECK, E.; SPALECK, W.; WINTER, A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (11), 1511 (1989).
- [17] HSIEH, E.T.; RANDALL, J.C., Macromolecules, 15, 1402 (1982)
- [18] CHIEN, J.C.W.; HE, D., J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 29, 1585 (1991).
- [19] CHIEN, J.C.W., SUGIMOTO, R., J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 29, 459 (1991).