

Copolímeros de Etileno-Propileno Amorfos Obtidos com Catalisador à Base de Tetracloreto de Titânio e Cloreto de Magnésio Anidro

José Luiz L. Xavier e Fernanda M.B. Coutinho

Resumo: Copolímeros de etileno-propileno amorfos foram obtidos através de catalisadores Ziegler-Natta à base de tetracloreto de titânio e cloreto de magnésio tratado com fosfato de tri(n-butila)(TBP). Preliminarmente, foram estudados os efeitos do teor de TBP, cocatalisador e temperatura de polimerização sobre as propriedades dos copolímeros E-P. Adição de TBP ao suporte permitiu controle da cristalinidade do copolímero, sem reduzir significativamente a atividade catalítica. Temperatura baixa favoreceu a obtenção de E-P amorfo. Trietilalumínio foi o melhor cocatalisador para a obtenção de copolímero mais aleatório.

Palavras-chave: Copolímero de etileno-propileno, catalisador Ziegler-Natta, modificador, fosfato de tri(n-butila), copolímero amorfo

Introdução

Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta heterogêneos são tradicionalmente usados na produção de poliolefinas cristalinas. Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos suportados em cloreto de magnésio ($MgCl_2$) destacam-se como os mais eficientes na produção industrial de polipropileno isotático e com controle morfológico de partícula. Importantes trabalhos têm sido dedicados à modificação de catalisadores heterogêneos suportados em cloreto de magnésio para aplicações como a síntese de poliolefinas elastoméricas^{1,2,3}, em substituição a sistemas homogêneos baseados em compostos de vanádio que, além de apresentarem baixa produtividade, não propiciam controle da morfologia da partícula de polímero.

As modificações dos sistemas catalíticos heterogêneos suportados em $MgCl_2$ ^{1,4}, direcionadas para a produção de poliolefinas elastoméricas referenciadas neste trabalho visam à obtenção de copolímeros amorfos ou com cristalinidade controlada, de distribuição de pesos moleculares estreita e controle de composição de comonômeros, uma vez que é conhecido que catalisadores tradicionais Ziegler-Natta produzem polímeros cristalinos, propiciam distribuição de pesos moleculares (DPM) muito larga e composição heterogênea de comonômeros. Os copolímeros amorfos, de peso molecular baixo e DPM estreita, e principalmente os de etileno-propileno, são aplicados como melhoradores de índice de viscosidade de óleos lubrificantes, pois apresentam vantagens como solubilidade em hidrocarbône-

José L.L. Xavier, CENPES - Petrobrás, Quadra 7, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro - RJ; Fernanda M.B. Coutinho, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, C.P. 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

tos, alto poder de espessamento, boa resistência ao cisalhamento, custo baixo etc.

Neste trabalho foi estudado o efeito do fosfato de tri(n-butila) como agente modificador do sistema $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$, sobre as propriedades dos copolímeros etileno-propileno produzidos.

Objetivo

O objetivo deste trabalho foi então o estudo do efeito da adição de fosfato de tri(n-butila) durante a etapa de ativação do suporte catalítico ($MgCl_2$) para a síntese de catalisadores à base de tetracloreto de titânio para a produção de copolímeros etileno-propileno amorfos.

Experimental

Materiais

O n-Hexano comercial foi purificado através de passagem em peneira molecular (3D). Tetracloreto de titânio grau extra puro e fosfato de tri(n-butila) (TBP) foram utilizados sem purificação adicional. Triisobutilalumínio (TIBA), trietilalumínio (TEA) e, cloreto de dietilalumínio (DEAC) foram diluídos em n-hexano e utilizados na concentração de 1,6 M. Argônio, etileno e propileno foram purificados através de passagem por coluna com peneira molecular 3D e catalisador BASF para remoção de água e oxigênio, respectivamente. Cloreto de magnésio da TOHO Titanium foi moído em moinho de bolas, em câmara de cerâmica, com TBP, durante 48 horas.

Preparação do Catalisador

Catalisadores altamente dispersos foram obtidos através de impregnação de $TiCl_4$ em $MgCl_2$ (moído com TBP), a temperatura de refluxo, sob atmosfera inerte, de acordo com procedimento descrito na literatura⁵.

Teor de titânio dos catalisadores: O teor de titânio do catalisador foi determinado através de espectrometria de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer, mod. 5100.

Polimerizações

As copolimerizações foram efetuadas em um reator Parr de 300 ml, de aço inox, com controle de temperatura. Foram adicionados n-hexano, cocatalisador e catalisador, nesta ordem, sob atmosfera de

argônio. A mistura de etileno e propileno a 50% e pressão total de 4 Kgf/cm^2 foi preparada em um cilindro de 1 L e alimentada ao reator a 80, 50 e 35 °C. O tempo reacional foi de 15 min para todas as reações.

Caracterização dos Copolímeros

Análise térmica: A temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão dos copolímeros (H_m) foram medidas em um calorímetro Perkin-Elmer DSC-7. O calorímetro foi calibrado com padrões de índio e zinco para a faixa de 25 °C a 400 °C. As amostras, cerca de 10 mg, foram colocadas em cápsulas de alumínio. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/min. Foi seguido o procedimento descrito no método ASTM D-3417 para a medida da entalpia e do ponto de fusão. A medida da temperatura de transição vítrea (T_g) foi efetuada num calorímetro DuPont modelo 910 e adotou-se o método ASTM D3418-82. A massa de amostra empregada nas análises foi de 10 mg, e a taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 20 °C/min.

A cristalinidade dos copolímeros (X_c) foi estimada, para fins de comparação das amostras, adotando-se como padrão o calor de fusão de polietileno de alta densidade (PEAD) 100% cristalino (68,4 J/g) e efetuando-se o seguinte cálculo⁶:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{PE}) \cdot 100$$

onde:

ΔH_m = calor de fusão da amostra, em J/g, medido no DSC;

ΔH_{PE} = calor de fusão de PEAD 100 % cristalino.

Neste cálculo, admitiu-se que a cristalinidade dos copolímeros foi devida somente à seqüências cristalinhas de etileno.

Ressonância magnética nuclear (^{13}C -NMR): A incorporação de propileno (%C3), o teor de díades EE(%EE), EP(%EP) e PP(%PP) e de tríades EEE(%EEE) e PPP(%PPP) foi determinada através de medidas de ^{13}C por NMR, utilizando-se um espectrofotômetro Varian de 300 MHz.

Razões de reatividade: As razões de reatividade r_1 e r_2 foram calculadas através das seguintes expressões¹:

$$r_1 = \frac{2 \cdot (EE)}{(EP) \cdot X} \quad r_2 = \frac{2 \cdot (PP) \cdot X}{(EE)}$$

sendo:

EE: teor de díades etileno-etileno;
 EP: teor de díades etileno-propileno;
 PP: teor de díades propileno-propileno;
 X: razão de concentração de etileno para propileno na mistura de monômeros.

Fração solúvel dos copolímeros: O teor de fração solúvel dos copolímeros foi determinado através da extração do polímero total com n-hexano em Soxhlet após 8 h, e foi calculado de acordo com a seguinte relação:

$$S = \frac{P_s}{P_t} \cdot 100$$

onde:

S: teor de fração solúvel do copolímero (%);
 P_s: massa de polímero solúvel (g);
 P_t: massa de polímero total (g).

Cromatografia de exclusão de tamanho - GPC: A determinação dos pesos moleculares médios numérico (\overline{M}_n) e ponderal (\overline{M}_w) e da polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos copolímeros foram realizadas num cromatógrafo WATERS 150 C, acoplado ao acessório VISKOTEC. As medidas foram realizadas em triclorobenzeno a 135 °C.

Resultados e Discussão

A adição de TBP na etapa de ativação do suporte levou à diminuição da atividade catalítica da copolimerização, o que mostra a ocorrência de envenenamento de sítios ativos pelo TBP. Observa-se também

que o teor de titânio do catalisador aumentou gradativamente à medida que aumentou o teor de TBP empregado na moagem, devido provavelmente ao fato do TBP (ou composto derivado da reação com TiCl₄) estar complexado com o MgCl₂ e favorecer o aumento da incorporação de titânio ao catalisador, conforme mostram os dados apresentados na Tabela 1.

O efeito do TBP sobre a dispersão de pesos moleculares dos copolímeros também é mostrado na Tabela 1. Foi observado que o aumento do teor de TBP provocou o decréscimo da polidispersão, ou seja, tornou a distribuição de pesos moleculares dos copolímeros mais estreita. Isto pode ser explicado através do envenenamento de sítios ativos do sistema catalítico pelo TBP ou por composto derivado da reação com TiCl₄.

Observa-se ainda que o aumento do teor de TBP, até 5%, favoreceu a incorporação de etileno, indicada pela diminuição da Tg do copolímero, e promoveu o aumento da atividade catalítica. Este aumento na atividade catalítica deveu-se provavelmente ao aumento da incorporação de titânio no catalisador.

É interessante notar que quando se utilizou um teor de 5% de TBP na moagem obteve-se um copolímero com cristalinidade mais baixa. Este fato pode ser atribuído à formação de um copolímero alternado, como demonstra o valor do produto r₁.r₂ próximo de 1,00.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos no estudo sobre a influência da temperatura de copolimerização sobre a composição e cristalinidade dos copolímeros. A Fig. 1 mostra o efeito da temperatura

Tabela 1: Efeito do teor de TBP empregado na ativação do suporte catalítico na copolimerização de E-P

Catalisador #	Teor de TBP na ativação do suporte (%) (p/p)	Teor de Ti no catalisador (%)	Corrida (código)	Atividade catalítica (g.pol/g.Ti.h)	Tg (°C)	Xc (%)	Mw/ Mn
(1) TiCl ₄ /MgCl ₂	0	0,38	CP80	16300	-36	0,80	15,9
(2) TiCl ₄ /MgCl ₂ -TBP	5	1,45	CP114	22500	-46	0,0	15,4
(3) TiCl ₄ /MgCl ₂ -TBP	10	1,63	CP105	8400	-42	0,10	-----
(4) TiCl ₄ /MgCl ₂ -TBP	18	2,17	CP89	3300	-51	3,60	11,9

Condições: 85 °C; 2,0 Kgf/cm² de etileno; 2,0 Kgf/cm² de propileno; Al/Ti = 15; cocatalisador, TEA.

Tabela 2: Efeito da temperatura sobre a estrutura do copolímero E-P

Corrida (código)	Temperatura de reação (°C)	Teor de fração solúvel do copolímero (%)	Xc (%)	Teor de propileno no copolímero (%)
CP89	85	55	3,6	51
CP91	50	81	0,1	79
CP96	35	73	0,0	81

Condições: 85 °C; 2,0 Kgf/cm² de etileno; 2,0 Kgf/cm² de propileno; Al/Ti = 15; cocatalisador, TEA; catalisador, (4) da Tabela 1.

Tabela 3: Efeito do cocatalisador sobre as características do copolímero E-P

Cocatalisador	Corrida (código)	Teor de fração solúvel de polímero (%)	T _g (°C)	Teor de propileno (%)	r ₁ .r ₂
TEA	CPC14	90	-46	75,4	0,89
DEAC	CPC02	76	-32/-98	80,6	1,73
TIBA	CPC27	55	-28	74,6	0,90

Condições: 85 °C; 2,0 Kgf/cm² de etileno; 2,0 Kgf/cm² de propileno; Al/Ti = 25; catalisador, (4) da Tabela 1.

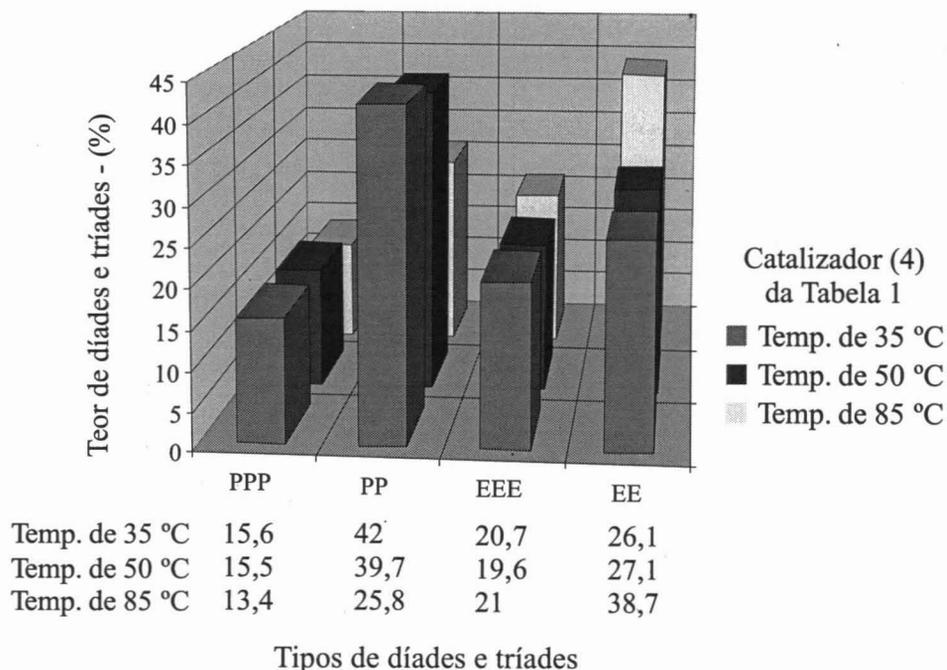


Figura 1. Efeito da temperatura sobre a composição dos copolímeros E-P.

sobre o teor de tríades e díades dos copolímeros formados. Observa-se que o aumento de temperatura de polimerização de 35 °C para 85 °C resultou na redução do teor de frações solúveis. Isto pode ser atribuído ao aumento do teor de etileno incorporado, que favorece o acréscimo da cristalinidade e conseqüentemente a redução da solubilidade do copolímero.

O aumento da temperatura de 35 °C para 85 °C promoveu a diminuição do teor de propileno no copolímero, um resultado cineticamente inesperado considerando-se que o aumento de temperatura deveria favorecer a incorporação do monômero menos reativo, nesse caso, o propileno.

O efeito no teor de polímero solúvel, observado quando se variou a temperatura reacional de 35 °C para 50 °C, está sendo melhor investigado e será publicado num próximo trabalho.

Analisando-se ainda o efeito do aumento da temperatura de polimerização, verifica-se que a cristalinidade do copolímero aumentou, provavelmente devido ao aumento do tamanho das seqüências de etileno, o que é uma indicação da redução da incorporação de propileno.

A Tabela 3 mostra os resultados do estudo do efeito do tipo de cocatalisador (TEA, TIBA e DEAC) sobre as características dos copolímeros E-P obtidos neste trabalho. Esse efeito foi observado através dos resultados de teor de fração solúvel, da temperatura de transição vítrea do copolímero (T_g) e do produto das razões de reatividade (r₁.r₂).

Os valores do produto r₁.r₂ próximo de 1,00, da T_g (próxima à dos copolímeros com 50% de etileno⁷) e do teor de frações de solúveis (mais alto) (Tabela 3) indicam que TEA propicia a formação de copolímeros mais aleatórios que DEAC ou TIBA.

A ativação com DEAC apresentou a tendência para promover a formação de copolímero em bloco, identificado pelos dois valores de T_g que demonstram a existência de duas fases distintas no copolímero.

O valor da T_g do copolímero obtido com TIBA (mais próxima do valor da T_g do polipropileno) indica a existência de seqüências mais longas de propileno. O teor de fração solúvel desse copolímero foi o mais baixo observado. Esse fato poderia ser atribuído à formação de copolímero de peso molecular mais elevado e/ou à formação de regiões mais cristalinas, o que o tornaria mais insolúvel.

Conclusão

A utilização de fosfato de tri(n-butila) como modificador do catalisador possibilitou o controle da cristalinidade do copolímero etileno-propileno. Foi verificado ainda que a adição de TBP, nas condições empregadas neste trabalho, exerce efeito sobre a poli-dispersão e sobre a solubilidade dos copolímeros, entretanto esses efeitos necessitam ser estudados com maior detalhe.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CEPG-UFRJ, ao PADCT/CNPq e ao CENPES - PETROBRÁS pelo apoio recebido para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Soga, K.; Sano, T.; Ohnishi, R.; Kawata, T.; Ishii, K.; Shiono, T. & Doi., "Synthesis of E-P rubber using Ti-catalysts". Proceedings of The International Symposium on the Future Aspects of Olefin Polymerization, (Tokyo, Japan, 1985), vol. 25, pp. 109-122.
2. Terano, M. And Ishii, K., "A study on the active of a primary type of $MgCl_2$ - supported catalyst by ethylene-propylene copolymerization". Proceedings of The International Symposium on The Future Aspects of Olefin Polymerization, (Tokyo, Japan, 1985), vol. 25, p. 277.
3. Koivumaki, J.; Seppälä, J.V. & Vaananen, T., "Preparation and Studies on E-P Rubber", Polymer Technology Publication. (Helsinki University of Technology; no. 2, 1989).
4. Xingfa, Z.; Degheng, Y.; Yun, X., Shijian, L. & Hefu, G., Chinese Journal of Applied Chemistry 1 (4), 41-46 (1984).
5. Chien, J.C.W. & Hsieh, J.T.T., J. Polymer Science, 14, 1915 (1976).
6. Brennam, W.P. & Jarrett, R.M. "Characterization of Polyethylene films by differential scanning calorimetry", Technical Communication, Perkin-Elmer Corporation Instrument Division.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, "Ethylene-propylene copolymers", John Wiley & Sons, NY, 1986, vol. 6, p. 532, 2ª ed.