

Copolimerização de Etileno com 1,7-Octadieno através de Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2

Maria de Fátima V. Marques e Fernanda M.B. Coutinho

Resumo: Foram sintetizados o homopolímero de 1,7-octadieno e os copolímeros de etileno com 1,7-octadieno utilizando o sistema catalítico $MgH_2-TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$. A estrutura da unidade repetitiva do dieno no homopolímero foi investigada através das análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de carbono-13. Foram mostrados os efeitos da concentração de dieno no meio reacional e do tempo de polimerização sobre a composição, o grau de cristalinidade e a viscosidade intrínseca dos copolímeros obtidos.

Palavras-chave: *Catalisador Ziegler-Natta, polidienos, copolimerização de olefinas e dienos*

Introdução

A copolimerização de α -olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta tem sido alvo de estudo para diversos pesquisadores devido às interessantes propriedades físicas dos polímeros obtidos¹⁻⁴. A síntese de copolímeros de etileno e butadieno, em particular, tem sido recentemente bastante mencionada na literatura⁵⁻⁷.

Foi publicado anteriormente⁸ o estudo da copolimerização de etileno com 1,5-hexadieno, no qual se empregou o catalisador de titânio suportado em MgH_2 . Os polímeros resultantes possuíam distribuição seqüencial monomérica aleatória e as estruturas da unidade repetitiva do 1,5-hexadieno eram de dois tipos: uma contendo grupamentos vinílicos e outra constituída por um anel de 5 membros ligado a um grupo metilênico. Verificou-se que a razão entre essas estruturas no homopolímero de 1,5-hexadieno

(razão ciclo/vinil) era igual a 1 e aumentava nos copolímeros de etileno, à medida que o conteúdo de dieno diminuía no copolímero.

No presente trabalho empregou-se 1,7-octadieno como comonômero e utilizou-se o mesmo sistema catalítico suportado em MgH_2 . Foram estudados os efeitos da concentração de comonômero no meio reacional e do tempo de polimerização sobre as propriedades físicas dos copolímeros de etileno com 1,7-octadieno. Foram também calculadas as razões de reatividade dos monômeros a partir dos valores estimados para as composições dos copolímeros.

Experimental

Reagentes

Tolueno e 1,7-Octadieno - procedência: abastecimento central, MPI e Abt. Dr Rienäcker, MPI; foi

Maria de Fátima V. Marques e Fernanda M. B. Coutinho, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro - C.P. 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ.

adicionada uma pequena quantidade da liga Na/K e destilados sob argônio.

Trietilalumínio (TEA) e Tetracloreto de titânio - procedência: Schering, Bergkamen e Merck; foram usados após destilação.

Argônio e Etileno - procedência: Basf, LWH e CW Hüls, Marl; foram usados após passagem através de colunas com peneira molecular 3 A.

Síntese do catalisador $TiCl_4$ suportado em MgH_2

O catalisador foi preparado segundo a técnica descrita na literatura⁹.

Copolimerização

As copolimerizações de etileno com 1,7-octadieno foram realizadas em reator de vidro de 250 ml (Büchiglassuster) empregando-se tolueno como solvente. A suspensão de catalisador e o monômero foram adicionados ao reator. Etileno foi introduzido até a pressão de 0,7 bar. A polimerização foi iniciada pela injeção de TEA na mistura reacional. A velocidade de polimerização de etileno foi acompanhada pelo registro do fluxo de gás consumido (mL/min). A reação foi interrompida pela adição de metanol.

Caracterização dos copolímeros

O espectro de NMR- C^{13} de uma solução a 3% p/v do homopolímero de 1,7-octadieno em 1,2,4-triclorobenzeno e 1,1,2,2- d_2 -tetracloroetano, foi obtido a 120 °C com o espectrômetro Bruker WM-300 com transformada de Fourier, 75,5 Mhz (tubo de 10 mm; largura do pulso 45; número de transientes ca. 8000).

Os espectros quantitativos de absorção no infravermelho de filmes dos copolímeros foram obtidos com o instrumento Nicolet 7199 com transformada de Fourier. A composição dos copolímeros (x = % molar de dieno no copolímero) foi calculada através da relação: $x = (200 R/k)/(1-3R/k)$; onde $R = A_{910}/A_{720}$ (A = absorvância) e $k = 31,89$.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir de medidas de calorimetria diferencial de varredura, considerando-se a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino igual a 293 J/g¹⁰.

As viscosidades intrínsecas dos polímeros foram obtidas por medidas viscosimétricas das soluções poliméricas em decalina a 135 °C utilizando-se viscosímetro capilar tipo Ubbelohde.

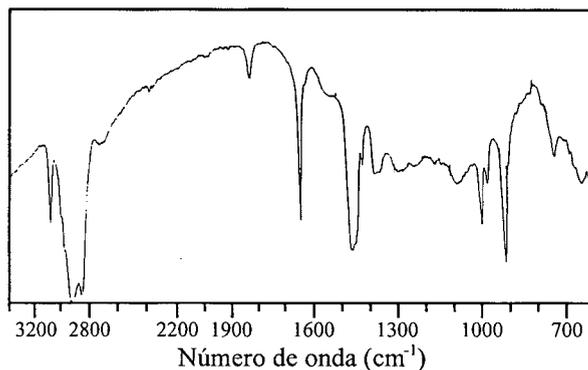


Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho do homopolímero de 1,7-octadieno obtido com o catalisador de $TiCl_4$ suportado em MgH_2 .

Resultados e Discussão

Homopolímero de 1,7-octadieno

O espectro de absorção na região do infravermelho do poli(1,7-octadieno) obtido neste trabalho (Fig. 1) é muito parecido com o do monômero¹¹. Apresenta bandas à cerca de 910 e 1650 cm^{-1} , características de grupamentos vinílicos. Assim, espera-se para o homopolímero apenas a estrutura linear com insaturações pendentes.

O espectro de NMR- C^{13} do homopolímero (Fig. 2, Tabela 1) confirma a estrutura esperada para a unidade repetitiva do 1,7-octadieno, isto é, a presença de unidade ramificada com grupamento vinílico. Neste caso não ocorreu ciclização, ao contrário do observado para o 1,5-hexadieno⁴.

Assim, pode-se propor que a propagação da cadeia polimérica segue o esquema mostrado na Fig. 3.

Copolimerização de etileno com 1,7-octadieno

Influência da Concentração de Dieno no Meio Reacional

A concentração inicial de etileno foi fixada em 0,1 mol/L e se variou o conteúdo inicial de dieno de

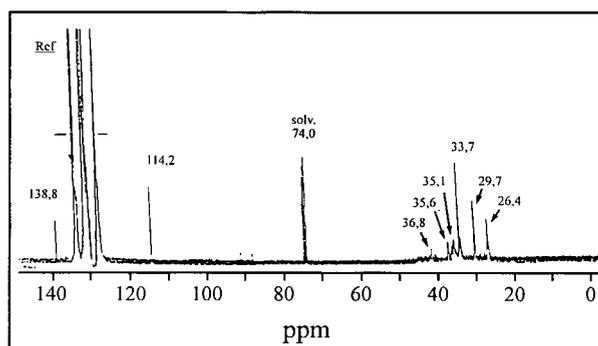


Figura 2. Espectro de NMR- C^{13} do homopolímero de 1,7-octadieno.

Tabela 1. Comparação entre os deslocamentos químicos calculados (através da regra de Lindeman e Adams) para a unidade repetitiva do homopolímero de 1,7-octadieno e os observados no espectro de NMR-C¹³.

Carbono	Calculado	δ Observado
δ_1	144,1 (122,1-7,1-1,9+1,1+0,2)	114,2
δ_2	138,8 (122,1+11,0+6,0-1,0+0,7)	138,8
δ_3	32,4 (15,34+2 x 9,75-2,69 x 1+0,25 x 1)	33,7
δ_4	29,96 (15,34+2 x 9,75-2,69 x 2+0,25 x 2)	29,7
δ_5	27,52 (15,34+2 x 9,75-2,69 x 3+0,25 x 3)	26,3/26,4
δ_6	34,97 (15,34+9,75+16,70-2,69 x 3+0,25 x 5)	35,1/35,6/36,8
δ_7	32,91 (23,46+3 x 6,6-2,07 x 5)	33,4
δ_8	39,48 (15,34+2 x 16,7-2,69 x 4+0,25 x 6)	40,8

Tabela 2. Copolimerizações de etileno com 1,7-octadieno a várias concentrações de dieno.

Pol. N°	[Dieno] (mol/L)	Rend. (g)	Ativ. Cat. (gPol/gTi.h)	Crist. (%)	Tm (°C)	[η] (dl/g)
HE-05	0	19,2	2215	67,4	135,7	10,5
CEO-01	0,30	12,8	1488	48,8	126,0	6,2
CEO-02	0,56	10,8	1259	48,5	125,5	5,8
CEO-03	1,11	4,9	570	42,6	122,0	5,0
CEO-04	1,67	2,8	324	41,8	119,5	4,6
CEO-05	2,22	1,1	128	44,2	118,9	3,9
CEO-06	2,78	0,2	23	42,0	119,0	2,8

Condições das reações: [Cat] = 1,5 mmol Ti/L; Al/Ti = 5; [Et] = 0,1 mol/L; T = 40 °C; t = 1 h.

Tabela 3. Composição dos copolímeros de etileno-1,7-octadieno.

Pol. N°	[Dieno](mol/L)	A ₉₁₀ /A ₇₂₀	% 1,7-Od(molar)
CEO-01	0,30	0,0456	0,3
CEO-02	0,56	0,0788	0,6
CEO-03	1,11	0,1887	1,3
CEO-04	1,67	0,2790	2,0
CEO-05	2,22	0,5128	3,6
CEO-06	2,78	0,5843	4,1

0,30 até 2,78 mol/L. A Tabela 2 mostra os resultados das copolimerizações de etileno com 1,7-octadieno, incluindo os valores de grau de cristalinidade (DSC) e viscosidade intrínseca dos produtos obtidos.

Os valores da atividade catalítica indicam que o aumento da concentração de dieno no meio reacional

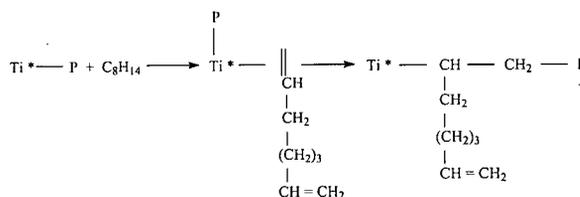


Figura 3. Esquema da homopolimerização de 1,7-octadieno.

causou uma inibição progressiva na copolimerização.

Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e as suas composições foram determinadas (Tabela 3). A incorporação de 1,7-octadieno foi baixa em relação a quantidade adicionada, mas cresceu linearmente com a concentração de dieno no meio reacional.

Os valores de composição do copolímero possibilitaram o cálculo das razões de reatividade dos monômeros etileno (r_1) e 1,7-octadieno (r_2) pelos métodos de Fineman-Ross e de Böhm¹². Foram obtidos: $r_1 = 105,4$ e $r_2 = 10,7 \cdot 10^{-3}$. Concluiu-se assim que a distribuição sequencial monomérica no copolímero é do tipo aleatória.

A Fig. 4 mostra que ocorreu um decréscimo acentuado nos graus de cristalinidade, da temperatura de fusão e da viscosidade intrínseca dos copolímeros com o aumento do teor de 1,7-octadieno incorporado. Isto mostra que a perda de linearidade da molécula de polímero teve um efeito acentuado sobre as pro-

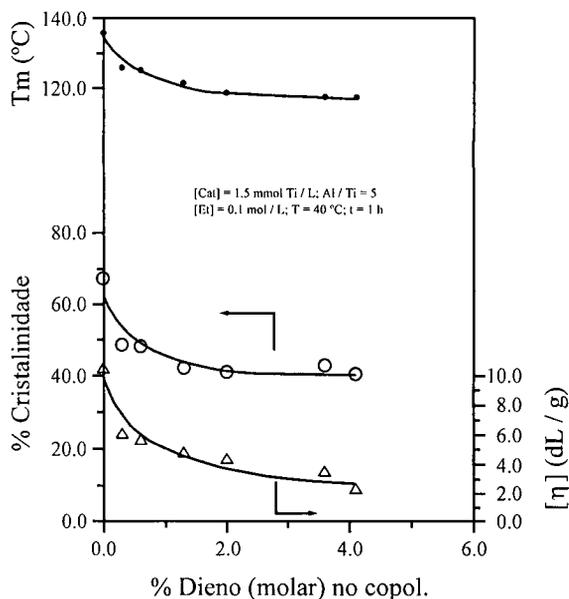


Figura 4. Influência do conteúdo de 1,7-octadieno incorporado sobre a viscosidade intrínseca, o grau de cristalinidade e a Tm dos copolímeros com etileno.

Tabela 4. Influência do tempo de copolimerização de etileno com 1,7-octadieno sobre o desempenho do catalisador e as propriedades do copolímero.

Pol. Nº	t(min)	Rend.(g)	Ativ. Cat. (gPol/gTi.h)	Crist.(%)	Tm(°C)	[η](dl/g)	% 1,7-Od (molar)
CEO-10	15	1,9	885	45,3	118,5	3,2	2,6
CEO-11	30	2,9	675	42,1	117,7	2,9	2,5
CEO-12	45	3,8	590	43,8	120,3	4,2	1,8
CEO-03	60	4,9	570	42,6	122,0	5,0	1,3
CEO-13	75	5,5	512	48,0	121,0	5,0	1,4
CEO-14	90	6,2	481	44,9	121,6	5,3	1,6

Condições das reações: [Cat] = 1,5 mmol Ti/L; Al/Ti = 5; [Et] = 0,1 mol/L; T = 40°C; [Dieno] = 1,11 mol/L

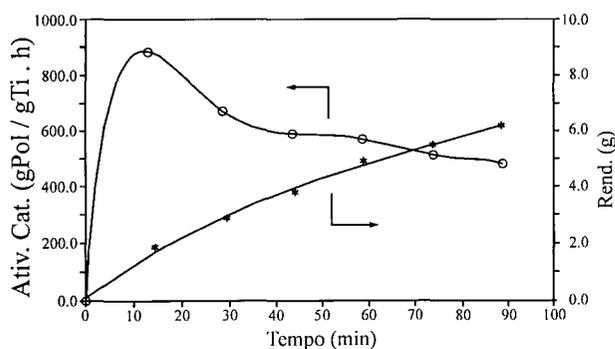


Figura 5. Influência do tempo de polimerização de etileno com 1,7-octadieno sobre a atividade catalítica. [cat] = 1,5 mmol Ti/L; Al/Ti = 5; [Et] = 0,1 mol/L; T = 40 °C; [Dieno] = 1,11 mol/L.

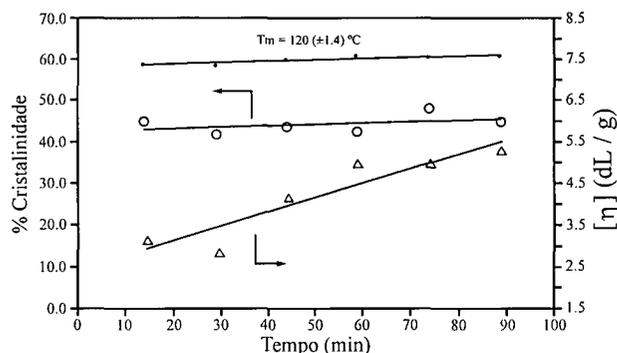


Figura 6. Influência do tempo de polimerização sobre a viscosidade intrínseca, o grau de cristalinidade e a Tm do copolímero etileno-1,7-octadieno.

priedades observadas, mesmo com baixa incorporação do comonômero.

Influência do Tempo de Polimerização:

A concentração inicial de 1,7-octadieno no meio reacional foi fixada em 1,11 mol/L e o tempo reacional foi variado de 15 a 90 min (Tabela 4).

A Fig. 5 ilustra o efeito da desativação gradativa do catalisador com o tempo de polimerização. Os valores de conteúdo de dieno incorporado mostraram que não houve variação expressiva da composição do copolímero no intervalo de tempo estudado.

A Fig. 6 mostra o efeito do tempo de polimerização na viscosidade intrínseca e no grau de cristalinidade dos copolímeros. O aumento acentuado da viscosidade intrínseca e, portanto, do peso molecular do polímero, é um forte indício da presença de longas cadeias laterais formadas através de reações envolvendo a segunda insaturação do 1,7-octadieno incorporado ao copolímero. O grau de cristalinidade, por sua vez, permaneceu constante no intervalo de tempo estudado.

Conclusões

Na copolimerização de etileno com 1,7-octadieno houve desativação gradativa do catalisador e a

incorporação do dieno foi baixa (até cerca de 4% molar), mas aumentou linearmente com o aumento da concentração de dieno no meio reacional. As unidades repetitivas do dieno no copolímero não apresentaram nenhuma estrutura cíclica, como no caso das copolimerizações de etileno com 1,5-hexadieno; a incorporação de 1,7-octadieno ocorreu via adição 1,2; produzindo insaturações na cadeia lateral do copolímero. O aumento do tempo de reação não provocou aumento no teor de dieno incorporado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ) e ao Instituto Max-Planck (MPI) em Mülheim a.d. Ruhr, Alemanha, pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

1. Marques M.F.V. and Fink, G., Polymer Bulletin, 30, 377-383 (1993).
2. Kaminsky W. and Drögemüller, H., Makromol. Chem., Rapid Commun., 11, 89-91 (1990).

3. Doi, Y., Tokuhuro N. and Soga, K., Makromol. Chem., 190, 643-48 (1989).
4. Marques, M.F.V., "Estudo das Copolimerizações de α -Olefinas e Dienos com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2 ", Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano/UFRJ, 1993, 407 pgs. (Doutorado).
5. Marques, M.F.V. and Coutinho, F.M.B., Eur. Polymer J., 30, 1055-57 (1994).
6. Sun, L., Lu, Z., Lu Y., and Lin, S., J. Polymer Sci., Polymer Physics, 26, 2113-18 (1988).
7. Bruzzone, M., Carbonaro A. and Corno, C., Makromol. Chem., 179, 2173-82 (1978).
8. Marques M.F.V. and Coutinho, F.M.B., Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jan/Mar, 20-25 (1993).
9. Kinkelin, E., Fink G. and Bogdanovic, B., Makromol. Chem., Rapid Commun., 7, 85-88 (1986).
10. Wunderlich, B. "Macromolecular Physics" in "Crystal Melting", vol. 3, Academic Press, New York (1990).
11. Pouchert, C.J., "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", Ed. 1, vol. 3, "Vapor Phase" - Aldrich Chem. Co., Wisconsin (1989).
12. Böhm, L.L., Polymer, 19, 553-58 (1978).