

**POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADORES  
DE NÍQUEL: ESTUDO DOS MODOS DE INSERÇÃO,  
CONTROLE DE CRISTALINIDADE E PREPARO DE  
ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS**

**João Antonio Sarno Bomfim**

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos Professores Marcos Lopes Dias e Carlos Alberto L. Filgueiras.

Rio de Janeiro

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Tese de Doutorado:**

Polimerização de olefinas com catalisadores de níquel: estudo dos modos de inserção, controle de cristalinidade e preparo de elastômeros termoplásticos

**Autor:** João Antonio Sarno Bomfim

**Orientadores:** Marcos Lopes Dias e Carlos Alberto L. Filgueiras

**Data da defesa:** 24/07/2007

**Aprovada por:**

---

Professor Marcos Lopes Dias, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

---

Professor Carlos Alberto Lombardi Filgueiras, PhD  
Instituto de Química – IQ/UFRJ  
Orientador

---

Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, DSc  
Instituto de Química – IQ/UERJ

---

Professor Eduardo Nicolau dos Santos, DSc  
Instituto de Ciências Exatas – ICEx/UFMG

---

Professor Luiz Claudio de Santa Maria, DSc  
Instituto de Química – IQ/UERJ

---

Professor Aílton de Souza Gomes, PhD  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Bomfim, João Antonio Sarno.

Polimerização de olefinas com catalisadores de níquel: estudo dos modos de inserção, controle de cristalinidade e preparo de elastômeros termoplásticos / João Antonio Sarno Bomfim — Rio de Janeiro, 2007. xxv, 139 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) — Universidade Federal do Rio de Janeiro — UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano — IMA, 2007.

Orientadores: Marcos Lopes Dias e Carlos Alberto L. Filgueiras

1. Polietileno. 2. Catalisador. 3. Olefinas. 4. Poliolefinas. 5. Polímeros. I. Dias, Marcos Lopes (Orient.). II. Filgueiras, Carlos Alberto Lombardi (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Tese de Doutorado foi realizada na Universidade Federal do Rio de Janeiro, nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano e no Laboratório 636 do Instituto de Química, e no *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques*, na *Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux* (LCPO/ENSCP). Foi recebido apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os laboratórios envolvidos também receberam financiamento da FAPERJ e do CNRS (França).

Esta Tese de Doutorado dá prosseguimento a uma linha de pesquisa realizada em colaboração entre o IMA/UFRJ e o IQ/UFRJ, iniciada com os seguintes trabalhos:

1. "Compostos de coordenação e organometálicos de níquel: aspectos fundamentais e aplicações em catálise", Geraldo Lopes Crossetti, Projeto de Pesquisa de Pós-Doutorado (bolsa CNPq 1999-2001), supervisionado pelo Professor Carlos Alberto L. Filgueiras;
2. "Compostos de coordenação e organometálicos de níquel: aspectos fundamentais e aplicações em catálise", Cláudio Marcos Ziglio, Projeto de Pesquisa de Pós-Doutorado (bolsa CNPq 2000-2002) , supervisionado pelo Professor Carlos Alberto L. Filgueiras;
3. "Síntese e caracterização de poliolefinas obtidas com complexos diimínicos de níquel contendo pseudo-haletos", Luciana Portal da Silva, Dissertação de Mestrado defendida em 2003, orientada pelo Professor Marcos Lopes Dias e pelo Doutor Geraldo Lopes Crossetti.

Dedicada a todos aqueles que passaram pela minha vida,  
deixaram algo de si e levaram um pouco de mim

Agradecimentos:

aos meus professores Marcos Lopes Dias e Carlos Alberto L. Filgueiras por toda a confiança depositada em mim;

aos doutores Alain Deffieux e Frédéric Péruch por me receberem em seu grupo no laboratório bordalês de polímeros, «*Merci bien*»;

a todos os colegas de laboratório, cis e transatlânticos, a todo pessoal técnico e de apoio e a todos aqueles que de uma forma ou de outra me ajudaram a realizar este trabalho;

à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro necessário para o doutorado, incluindo uma bolsa CAPES/PDEE que me permitiu realizar um estágio de 12 meses no exterior.

"Um homem sem compromisso e com uma mala na mão está comprometido com o destino da mala "

Chico Buarque

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc) em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

## **POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADORES DE NÍQUEL: ESTUDO DOS MODOS DE INSERÇÃO, CONTROLE DE CRISTALINIDADE E PREPARO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS**

João Antonio Sarno Bomfim

Orientadores: Marcos Lopes Dias e Carlos Alberto L. Filgueiras

Complexos de níquel com diiminas e os ligantes aniônicos cloreto, brometo e tiocianato foram preparados e utilizados no estudo da polimerização de etileno e  $\alpha$ -olefinas. Foram estudados os efeitos da temperatura e do tempo de polimerização e da estrutura dos catalisadores nas características e nas propriedades dos polímeros. Observou-se que a ativação dos complexos de níquel por metilaluminoxano (MAO) na presença de monômero gera espécies cataliticamente ativas com longo tempo de vida a baixas temperaturas, mas que a temperaturas acima de 40° C este tempo de vida é da ordem de poucos minutos. A temperatura de polimerização também afeta a estrutura do polímero: o aumento da temperatura de polimerização favorece processos de isomerização de cadeia. Este processo de isomerização (chamado *chain walking*) resulta na linearização de poliolefinas, com seqüências polimetilênicas na cadeia principal e na formação de polietilenos ramificados. O grau de isomerização pode ser controlado com a temperatura de polimerização ou com a pressão de etileno. Os polímeros foram estudados no estado sólido por DSC e WAXS. Observou-se a presença de domínios cristalinos nas poliolefinas preparadas com monômeros de cadeia longa e nos polietilenos preparados i) com catalisadores pouco volumosos, ii) em baixa temperatura, ou iii) sob pressões de etileno acima de 1 bar. Também foram observadas por DSC transições de segunda ordem na faixa de -78° a -20° C para amostras com menos de 20% de cristalinidade. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das poliolefinas e dos polietilenos ramificados

foram identificadas nesta faixa. Observou-se que esta  $T_g$  varia com o grau de cristalinidade do polímero, indicando que este processo de relaxação está relacionado com uma fase paracristalina. Também foram feitas correlações do grau de cristalinidade e temperatura de fusão dos polímeros com as condições de síntese. Uma vez identificadas as condições nas quais as espécies ativas apresentam longos tempos de vida e baixas taxas de transferência de cadeia, foram determinadas as condições de síntese para o preparo de polímeros cristalinos e amorfos. Em seguida, o trabalho foi dirigido para o preparo de polímeros em blocos com diferentes graus de ramificações. Embora ainda não sejam totalmente conclusivos, os resultados indicam estruturas semicristalinas e propriedades de elastômeros termoplásticos.

Rio de Janeiro

2007

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), in Science and Technology of Polymers.

**OLEFIN POLYMERIZATION BY NICKEL CATALYSTS: STUDY OF INSERTION MODES, CRISTALLINITY CONTROL AND PREPARATION OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS**

João Antonio Sarno Bomfim

Advisors: Marcos Lopes Dias and Carlos Alberto L. Filgueiras

Diimine nickel complexes with the anionic ligands chloride, bromide or thiocyanate were prepared and used in the present study of the polymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins. The effects of temperature, polymerization time and catalyst structure upon the characteristics and properties of the polymers were also studied. The activation of nickel complexes by methylaluminoxane (MAO) in the presence of monomer was observed to generate catalytically active species with long lifetimes (i.e. hours) at low temperatures; however, above 40<sup>o</sup> C this lifetime is of the order of but a few minutes. The polymerization temperature also affects the structure of the polymer: an increase in temperature favors chain isomerization processes. These processes, known as chain walking, result in the linearization of the polyolefins, forming methylenic sequences along the main chain, as well as the production of branched polyethylenes. The degree of isomerization can be controlled by the polymerization temperature or by the ethylene pressure. The polymers were studied in the solid state by DSC and WAXS. The presence of crystalline domains was observed in the polyolefins prepared from long chain monomers and in polyethylenes prepared: i) with non-bulky catalysts, ii) at low temperature, or iii) at high ethylene pressure. Likewise, second-order transitions were observed by DSC in the range -78<sup>o</sup> to -20<sup>o</sup> C for samples with less than 20% crystallinity. The glass transition temperatures (T<sub>g</sub>) of polyolefins and branched polyethylenes were identified within that range. The T<sub>g</sub> values were observed to vary with the crystallinity degree of the polymer, indicating that this relaxation process is related to a paracrystalline phase.

In addition, correlations were made between the crystallinity degree or the melting temperature of the polymers with the conditions of synthesis. Once the conditions for which the species present long lifetimes and low chain transfer rates were established, then the conditions for the preparation of crystalline or amorphous polymers were also envisaged. Next the work was directed to the actual preparation of branch-block ethylene homopolymers. Although not yet wholly conclusive, the results so far obtained indicate semicrystalline structures and properties of thermoplastic elastomers.

Rio de Janeiro

2007

## DIVULGAÇÃO

Parte desta Tese de Doutorado já foi divulgada nos seguintes periódicos e eventos:

» Revistas científicas:

1) Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2007, v. 62, p. o3150-o3151. Título: 2,3-bis(2-trifluoromethylphenylimino)butane.

2) Catalysis Today, 2007. Título: The effect of polymerization temperature on the structure and properties of poly(1-hexene) and poly(1-decene) prepared with a Ni(II)-diimine catalyst. (aceito)

» Congressos e seminários:

1) French-Brazilian Polymer Meeting – FBPOL2005, promovido pela Universidade Federal de Santa Catarina e o Laboratoire de Chimie de Polymères Organiques. Título: Poly(1-decene) produced by a new catalyst containing Ni(NCS)<sub>2</sub> (apresentação em painel).

2) Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 28<sup>a</sup> RASBQ, promovida pela Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Título: Novos catalisadores (DAD)Ni(NCS)<sub>2</sub> para polimerização de olefinas (apresentação em painel).

3) XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, promovido pela Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat) e pela Federación Ibero-americana de Sociedades de Catalisis (FISOCAT). Título: The effect of polymerization temperature on the structure and properties of poly(1-hexene) and poly(1-decene) prepared with a Ni(II)-diimine catalyst (apresentação oral).

4) POLYCHAR-15, promovido pelo World Forum on Advanced Materials e pelo IMA/UFRJ. Título: Crystallinity studies in polyolefins produced with a chain-walking nickel(II)-diimine catalyst (apresentação em painel).

5) 1<sup>st</sup> Young Polymer Scientist Conference, promovido pela Universidad de Santiago de Compostela, European Center of Nanostructured Polymers (ECNP) e Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM). Título: Nickel-catalysed (co)polyolefins as thermoplastic elastomers

(apresentação oral).

6) 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, promovido pela Associação Brasileira de Polímeros (ABPol). Título: Studies on microstructure and crystallinity control in polyolefins prepared by nickel catalysts: preparation of thermoplastic elastomers. (aceito)

7) Seminário convidado, Master Europeo in Nanotecnologie dei Materiali Polimerici, Università degli Studi di Perugia, campus de Terni (Itália). Título: Microstructure and crystallinity control in polyolefins prepared by nickel catalysts.

8) Seminário convidado, Service des Matériaux Polymères et Composites, Université de Mons-Hainaut (Bélgica). Título: Catalyseurs Nickel-diimine pour la polymérisation d'oléfines: rapports entre les conditions de polymérisation et la structure du polymère.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	XVIII
LISTA DE TABELAS .....	XXII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XXIII
<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 - CATALISADORES ZIEGLER-NATTA.....	3
2.2 - CATALISADORES METALOCÊNICOS .....	5
2.3 - CATALISADORES DE NÍQUEL E PALÁDIO.....	8
<b>2.3.1 - Catalisadores de Níquel e Paládio até a década de 1990 .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3.2 - Primeiros Estudos com Catalisadores de Brookhart .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.3 - Monômeros polares.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.4 - Mecanismos de reação e <i>chain walking</i> .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.5 - Modelos estudados por cristalografia .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.6 - Modelagem computacional do catalisador.....</b>	<b>23</b>
2.4 - POLIMERIZAÇÃO VIVA COM CATALISADORES DE Ni E Pd .....	26
2.5 - NMR DE POLIETILENOS RAMIFICADOS .....	29
2.6 - ALGUMAS TENDÊNCIAS RECENTES .....	32
2.7 - OUTROS CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS ....	35
2.8 - POLIOLEFINAS NO ESTADO SÓLIDO.....	36
<b>2.8.1 - Estrutura cristalina .....</b>	<b>36</b>
<b>2.8.2 - Transição vítrea do polietileno .....</b>	<b>40</b>
2.9 - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS.....	42
<b>3 - OBJETIVOS.....</b>	<b>44</b>
<b>4 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
4.1 - LISTA DOS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS .....	45

4.2 -	LISTA DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	46
4.3 -	DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....	47
4.3.1 -	<b>Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....</b>	<b>47</b>
4.3.2 -	<b>Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>47</b>
4.3.3 -	<b>Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</b>	<b>48</b>
4.3.4 -	<b>Espalhamento de raios-X em alto ângulo (WAXS).....</b>	<b>49</b>
4.3.5 -	<b>Difração de raios-X em monocristal (XRD).....</b>	<b>49</b>
4.3.6 -	<b>Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....</b>	<b>50</b>
4.3.7 -	<b>Ensaio de tração .....</b>	<b>50</b>
4.4 -	SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES E SEUS PRECURSORES.....	51
4.4.1 -	<b>Síntese do isotiocianato de níquel Ni(NCS)<sub>2</sub> .....</b>	<b>51</b>
4.4.2 -	<b>Síntese da diimina (<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN .....</b>	<b>52</b>
4.4.3 -	<b>Síntese da diimina (<i>t</i>BuPh)<sub>2</sub>BIAN .....</b>	<b>52</b>
4.4.4 -	<b>Síntese da diimina (Me<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIEN .....</b>	<b>53</b>
4.4.5 -	<b>Síntese da diimina (<i>i</i>PrPh)<sub>2</sub>BIBN.....</b>	<b>53</b>
4.4.6 -	<b>Síntese da diimina (F<sub>3</sub>CPh)<sub>2</sub>BIBN .....</b>	<b>54</b>
4.4.7 -	<b>Síntese do ligante (<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIDPY .....</b>	<b>54</b>
4.4.8 -	<b>Síntese do complexo (<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN·Ni(NCS)<sub>2</sub> .....</b>	<b>55</b>
4.4.9 -	<b>Síntese do complexo (<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN·NiBr<sub>2</sub> .....</b>	<b>55</b>
4.4.10 -	<b>Síntese do complexo (<i>t</i>BuPh)<sub>2</sub>BIAN·NiBr<sub>2</sub> .....</b>	<b>56</b>
4.4.11 -	<b>Síntese do complexo (Me<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIEN·Ni(NCS)<sub>2</sub> .....</b>	<b>56</b>
4.4.12 -	<b>Síntese do complexo (Me<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN·NiCl<sub>2</sub> .....</b>	<b>57</b>
4.4.13 -	<b>Síntese do complexo (<i>i</i>PrPh)<sub>2</sub>BIBN·NiBr<sub>2</sub> .....</b>	<b>57</b>
4.4.14 -	<b>Síntese do complexo (<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIDPY·FeCl<sub>2</sub>.....</b>	<b>57</b>
4.5 -	POLIMERIZAÇÃO.....	58
4.5.1 -	<b>Polimerização de <math>\alpha</math>-olefinas em frasco Schlenk .....</b>	<b>58</b>
4.5.2 -	<b>Polimerização de 1-hexeno em dilatômetro .....</b>	<b>60</b>
4.5.3 -	<b>Polimerização de etileno a 1 bar em frasco Schlenk .....</b>	<b>60</b>
4.5.4 -	<b>Polimerização de etileno sob alta pressão em reator de aço .....</b>	<b>60</b>
5 -	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
5.1 -	PRÉ-CATALISADORES .....	62
5.1.1 -	<b>Síntese e caracterização dos pré-catalisadores .....</b>	<b>62</b>

5.1.2 -	Estudo cristalográfico da diimina (F <sub>3</sub> CPH) <sub>2</sub> BIBN.....	65
5.2 -	POLIMERIZAÇÃO DE α-OLEFINAS .....	68
5.2.1 -	Ativação e desativação do catalisador .....	68
5.2.2 -	Polimerização de 1-hexeno e 1-deceno com (iPr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIAN·Ni(NCS) <sub>2</sub> .....	70
5.2.3 -	Polimerização de 1-hexeno com (iPr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIAN·Ni(NCS) <sub>2</sub> em dilatômetro.....	76
5.2.4 -	Efeito do tamanho da olefina na estrutura do polímero.....	80
5.3 -	POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO A 1 BAR.....	83
5.3.1 -	Ensaio preliminares.....	83
5.3.2 -	Tempo de reação e caráter controlado .....	87
5.3.3 -	Efeito da temperatura de polimerização .....	88
5.3.4 -	Variação da temperatura no decorrer da polimerização .....	97
5.4 -	POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO A ALTA PRESSÃO.....	99
5.4.1 -	Efeito da pressão de etileno .....	100
5.4.2 -	Variação de pressão no decorrer da polimerização .....	102
5.5 -	ESTRUTURA DOS POLIETILENOS NO ESTADO SÓLIDO .....	104
5.5.1 -	Relações estrutura-propriedade.....	104
5.5.2 -	Fracionamento térmico por SSA .....	107
5.5.3 -	Estudos por waxes .....	111
6 -	CONCLUSÕES .....	114
6.1 -	POLIMERIZAÇÃO DE α-OLEFINAS .....	114
6.2 -	POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO .....	115
6.3 -	CONTINUAÇÃO DO PROJETO .....	117
7 -	REFERÊNCIAS.....	119

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura de catalisador Ziegler-Natta suportado em $MgCl_2$ .....	4
Figura 2: Diferenças entre polímeros preparados por catálise Ziegler-Natta tradicional e catalisadores metallocênicos .....	5
Figura 3: Ativação de catalisadores metallocênicos com MAO e $B(C_6F_5)_3$ .....	6
Figura 4: Relação entre a simetria do metalloceno e a estrutura do PP produzido.....	7
Figura 5: Estrutura de catalisador metallocênico oscilante e de PP em estereoblocos	8
Figura 6. Ciclo catalítico para oligomerização pelo processo Shell (SHOP) .....	10
Figura 7. Estruturas para dois pré-catalisadores do tipo SHOP .....	11
Figura 8. Distribuição Schulz-Flory de oligômeros produzidos com catalisador SHOP .....	12
Figura 9: Reação de copolimerização de CO/eteno via catalisador de paládio (A) e comparação da atividade do catalisador com a estrutura molecular (B) .....	13
Figura 10. Reações de polimerização com catalisadores de Brookhart.....	14
Figura 11: Complexo $\beta$ -agóstico e reação de deslocamento associativo (transferência de cadeia para o monômero).....	16
Figura 12: Espectro da espécie catalítica e sua desativação a $20^\circ C$ (A) e variação do grau de ramificação com a concentração de monômero.....	17
Figura 13: Policiclopentenos via catalisadores de Brookhart .....	18
Figura 14: Copolimerização de acrilatos com etileno (A) e uma espécie catalítica (B) .....	18
Figura 15: Cinética das reações de crescimento de cadeia em presença de monômero .....	20
Figura 16. Mecanismo de polimerização com catalisadores de Brookhart (M = Ni ou Pd).....	21
Figura 17: Estruturas moleculares para dois compostos-modelo do estado de repouso do catalisador, Pt-diimina (A) e Pd-fosfinocetona(B), e um complexo Pt-metacrilato (C).....	23

Figura 18: Modelagem de estruturas para o complexo $\beta$ -agóstico (1a), o estado de repouso (2a) e os estados de transição para isomerização (TS[1a-8]) e terminação (TS[2a-9a]).....	24
Figura 19: Diagramas de energia para processos de inserção (A) e isomerização (B) com catalisadores de Ni, Pd e Pt .....	25
Figura 20. Pré-catalisadores utilizados para a polimerização viva de olefinas.....	29
Figura 21: Nomenclatura utilizada na atribuição dos espectros de NMR .....	30
Figura 22: Estruturas para novos catalisadores de Brookhart.....	32
Figura 23: Exemplos de síntese e estrutura molecular (XRD em monocristal) para catalisadores do tipo iminofenolato .....	34
Figura 24: Seqüência de reações para produção de catalisador de Brookhart suportado em sílica .....	35
Figura 25: Estrutura cristalina do polietileno: modelo computacional e a estrutura ortorrômbica determinada por XRD em monocristal (à direita) .....	37
Figura 26: Gráfico da espessura lamelar contra a temperatura de fusão do polietileno e a equação de Gibbs-Thomson .....	38
Figura 27: Relação entre fração molar de $\text{CH}_2$ e temperatura de fusão para n-alcenos e HDPE .....	39
Figura 28: Estrutura e morfologia de diferentes tipos de PE e copolímeros.....	40
Figura 29: Temperaturas de transição vítrea para PE segundo modelo de Boyer ...	42
Figura 30: Modelos de elastômeros termoplásticos .....	43
Figura 31: Equação para cálculo de ramificações por $^1\text{H-NMR}$ .....	47
Figura 32: Fracionamento por autonucleação e recozimento sucessivos (SSA).....	49
Figura 33: Sistemas de polimerização utilizados: frasco Schlenk e reator metálico..	59
Figura 34: Foto de um dilatômetro utilizado para estudos cinéticos e equações que correlacionam a variação de volume com a atividade catalítica.....	59
Figura 35: Esquema do sistema de polimerização em alta pressão utilizado .....	61
Figura 36: Estruturas dos complexos de níquel utilizados como pré-catalisadores. .	62
Figura 37: Espectros de $^1\text{H-NMR}$ das diiminas $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}$ , $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}$ e	

(Me <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIEN.....	63
Figura 38: Espectros FTIR da diimina ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIAN e seus complexos em média e baixa frequência. ....	64
Figura 39: Diagrama ORTEP para (F <sub>3</sub> CPh) <sub>2</sub> BIBN e numeração atômica (elipsóides em 50% de probabilidade) .....	66
Figura 40: Diagrama ORTEP para o empacotamento cristalino de (F <sub>3</sub> CPh) <sub>2</sub> BIBN (elipsóides em 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio omitidos).....	66
Figura 41: Perfis obtidos por DSC para polihexenos e polidecenos mostrando a evolução da cristalinidade a diferentes temperaturas de polimerização (T <sub>p</sub> ) .....	71
Figura 42: Espectro de <sup>13</sup> C-NMR/DEPT-135° do polihexeno preparado a 50° C (amostra 25) com atribuição dos sinais.....	72
Figura 43: Espectros de <sup>13</sup> C-NMR/IG de polidecenos preparados a 0°, 30° e 60° C.....	73
Figura 44: Espectro de correlação HSQC para polihexenos preparados a 0° e 60° C .....	74
Figura 45: Variações no espectro de <sup>1</sup> H-NMR de polihexenos com o aumento da temperatura de polimerização .....	75
Figura 46: Ajuste matemático para a variação do volume no dilatômetro e para a curva de conversão em polímero observadas na polimerização de 1-hexeno a 40° C com ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIAN·Ni(NCS) <sub>2</sub> .....	76
Figura 47: Gráfico da atividade do catalisador (logaritmo do inverso da conversão) na polimerização de 1-hexeno entre 0° e 60° com ( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIAN·Ni(NCS) <sub>2</sub> .....	77
Figura 48: Adaptação do "gráfico de Arrhenius" relacionando k <sub>ap</sub> ·C <sub>ef</sub> com inverso da temperatura.....	79
Figura 49: Formação de ramificações na polimerização de α-olefinas .....	81
Figura 50: Gráfico do número de ramificações para cada α-olefina.....	81
Figura 51: Análises de DSC para diferentes amostras de poli(α-olefina).....	82
Figura 52: Análise de DSC para quatro amostras de polietileno .....	84
Figura 53: Espectros de <sup>13</sup> C-NMR/IG para polietilenos preparados a 1 bar.....	85
Figura 54: Gráficos do acompanhamento da polimerização a 30° C .....	88

Figura 55: Atividade dos catalisadores Ni-diimina em função da temperatura.....	89
Figura 56: Variação da temperatura de fusão ( $T_m$ ) com a temperatura de polimerização ( $T_p$ ) para PE's preparados com diferentes catalisadores.....	90
Figura 57: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$ .....	92
Figura 58: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador $(tBuPh)_2BIAN \cdot NiBr_2$ .....	93
Figura 59: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador $(Me_2Ph)_2BIAN \cdot NiCl_2$ .....	94
Figura 60: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador $(iPrPh)_2BIBN \cdot NiBr_2$ .....	95
Figura 61: Sinais de $^1H$ -NMR referentes a duplas ligações (P é a cadeia polimérica).....	96
Figura 62: Rotas para o preparo de polietilenos em blocos.....	98
Figura 63: Espectros de $^{13}C$ -NMR/IG para amostras de PE semicristalinas.....	103
Figura 64: Correlação entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) nos polietilenos ramificados.....	105
Figura 65: Correlação entre a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) nos polietilenos.....	105
Figura 66: Termogramas da amostra de PE 096 antes e depois do tratamento por SSA.....	108
Figura 67: Termogramas da amostra de PE 748 antes e depois do tratamento por SSA.....	109
Figura 68: Termogramas da amostra de PE 752 antes e depois do tratamento por SSA.....	110
Figura 69: Perfis de WAXS obtidos para amostras de polietileno.....	111
Figura 70: Relação entre cristalinidade ( $X_c$ ) calculada por DSC e WAXS.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações de polimerização com catalisadores de Brookhart .....	15
Tabela 2: Resultados de polimerização com o catalisador da Figura 14B .....	19
Tabela 3: Diferentes critérios e definições para polimerização viva .....	28
Tabela 4: Atribuição de sinais de $^{13}\text{C}$ -NMR para polietilenos ramificados.....	31
Tabela 5: Parâmetros de ligação para $(\text{F}_3\text{CPh})_2\text{BIBN}$ e compostos análogos .....	67
Tabela 6: Resultados selecionados de XRD em monocristal .....	68
Tabela 7: Polimerização de 1-hexeno e 1-deceno com $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{Ni}(\text{NCS})_2$ .....	70
Tabela 8: Correlação por HSQC dos espectros de $^1\text{H}$ - e $^{13}\text{C}$ -NMR.....	74
Tabela 9: Atividade catalítica de $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{Ni}(\text{NCS})_2$ para a polimerização de 1-hexeno determinada por dilatometria .....	78
Tabela 10: Polimerização de $\alpha$ -olefinas .....	80
Tabela 11: Polimerização de etileno em tolueno a 1 bar e 30° C com diferentes catalisadores .....	84
Tabela 12: Polimerização de etileno com $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ a baixa temperatura <sup>a</sup> .....	86
Tabela 13: Polimerização de etileno a 1 bar e 30° C com $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ .....	87
Tabela 14: Polimerização de etileno a 1 bar com $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ .....	92
Tabela 15: Polimerização de etileno a 1 bar com $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ .....	93
Tabela 16: Polimerização de etileno a 1 bar com $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$ .....	94
Tabela 17: Polimerização de etileno a 1 bar com $(i\text{PrPh})_2\text{BIBN}\cdot\text{NiBr}_2$ .....	95
Tabela 18: Polimerização de etileno a 30° C e alta pressão com $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ .....	101
Tabela 19: Resultados de análise por WAXS.....	112

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

- Ativ.:** atividade do catalisador
- B<sub>1</sub>:** ramificações metila (do inglês *1 carbon branch*)
- BIAN:** bis(imino)acenafteno, diimina derivada da acenaftenoquinona
- BIBN:** bis(imino)butano, diimina derivada da butanodiona
- BIDPY:** bis(imino)diacetilpiridina, diiminopiridina derivada da diacetilpiridina
- BIEN:** bis(imino)etano, diimina derivada do glioxal
- B<sub>L</sub>:** ramificações longas (do inglês *long branches*)
- % br:** número de ramificações (expresso em  $CH_3/1000 C$ )
- C<sub>ef</sub>:** eficiência de ativação do catalisador (expressa em fração)
- cod.:** código das amostras de polímero
- COD:** 1,5-ciclooctadieno
- conv.:** conversão de monômero (expressa em %)
- Cp:** ânion ciclopentadieneto
- CPD:** técnica não quantitativa de amplificação de sinais em NMR (*Crossed Polarization-Depolarization*)
- δ:** para NMR, deslocamento químico (expresso em *ppm*)
- d:** para NMR, um duplete
- dd:** para NMR, um duplo duplete
- DAB:** diazabutadieno, molécula contendo a unidade estrutural  $R'-N=C(R)-C(R)=N-R'$
- DAD:** diazadieno (contração de *diazabutadieno*, *DAB*)
- DEPT:** técnica de análise por NMR para fracionamento de sinais (de *Distortionless Enhanced Polarization Transfer*)
- DME:** dimetoxietano
- ΔH<sub>m</sub>:** entalpia de fusão (expressa em  $J \cdot g^{-1}$ )

- DSC:** calorimetria diferencial de varredura (de *Differential Scanning Calorimetry*)
- EPDM:** terpolímero de etileno, propileno e monômero diênico
- FTIR:** espectroscopia vibracional por transformada de Fourier (de *Fourier-Transform Infra-Red*)
- HSQC:** técnica de correlação (bidimensional) de NMR (de *heteronuclear single quantum correlation*)
- IG:** técnica quantitativa de desacoplamento de NMR  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (de *Inversed Gated decoupling*)
- J:** para NMR, constante de acoplamento (expressa em *Hz*)
- $k_{\text{ap}}$ :** constante de velocidade aparente ( $k_{\text{ap}}=k \cdot [\text{cat}]_i \cdot C_{\text{ef}}$ )
- L:** espessura lamelar (expressa em *nm*)
- $\lambda$ :** comprimento de onda (expresso em *nm*)
- MA:** acrilato de metila (do inglês *methyl acrylate*)
- MAO:** metilaluminoxano, fórmula genérica  $(\text{CH}_3\text{AlO})_n$
- MeCN:** acetonitrila
- MIAN:** monoimino-acenafteno, imina derivada da acenaftenoquinona
- MIPP:** monoimino-fenilpropanona, imina derivada da 1,2-fenilpropanodiona
- $M_n$ :** massa molar numérica média (adimensional, porém equivalente a  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- MVK:** metilvinilcetona (do inglês *methylvinylketone*)
- $M_w$ :** massa molar ponderal média (adimensional, porém equivalente a  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- $\bar{\nu}$ :** para FTIR, número de onda (expresso em  $\text{cm}^{-1}$ )
- NMR:** ressonância magnética nuclear (de *Nuclear Magnetic Resonance*)
- ORTEP:** programa ou método de representação de estruturas moleculares obtidas por XRD (de *Oak-Ridge Thermal Ellipsoid Program*)
- PDI:** índice de polidispersão ( $\text{PDI}=M_w/M_n$ , adimensional)
- PE:** polietileno
- PEAD:** polietileno de alta densidade

- PEBD:** polietileno de baixa densidade
- PELBD:** polietileno linear de baixa densidade
- PP:** polipropileno
- PS:** poliestireno
- Rend.:** rendimento
- R<sub>p</sub>:** velocidade de polimerização
- s:** para NMR, um singlete
- SEC:** cromatografia de exclusão por tamanho (de *Size Exclusion Chromatography*)
- SHOP:** *Shell Higher Olefin Process*, processo industrial de oligomerização de etileno
- SSA:** técnica de fracionamento térmico, "recozimento e auto-nucleação sucessivos" (do inglês *successive self-nucleation and annealing*)
- TCB:** 1,2,4-triclorobenzeno
- TCE:** 1,1,2,2-tetracloroetano
- T<sub>c</sub>:** temperatura de cristalização (expressa em °C)
- T<sub>g</sub>:** temperatura de transição vítrea (expressa em °C)
- THF:** tetra-hidrofurano
- TiBA:** tri-isobutilalumínio, Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>
- T<sub>m</sub>:** temperatura de fusão cristalina (expressa em °C)
- TMA:** trimetilalumínio, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- TOF:** freqüência de rotação (do inglês *turnover frequency*, expressa em h<sup>-1</sup>)
- T<sub>p</sub>:** temperatura de polimerização (expressa em °C)
- WAXS:** espalhamento de raios-X em alto ângulo (de *Wide Angle X-ray Scattering*)
- X<sub>c</sub>:** grau de cristalinidade (expresso em %)
- X<sub>n</sub>:** grau de polimerização (unidades de monômero concatenadas)
- XRD:** difração de raios-X (de *X-Ray Diffraction*)

## 1 - INTRODUÇÃO

Poliolefinas, em especial polietileno e polipropileno, são polímeros de grande importância comercial, respondendo por mais da metade do mercado mundial de plásticos <sup>a</sup>. Desde a sua origem, com o desenvolvimento da catálise Ziegler-Natta, a tecnologia de produção de poliolefinas teve um papel-chave para esta indústria, sobretudo no que diz respeito à inovação em catalisadores [1]. Devido a novas tecnologias que aumentam a diversidade de materiais e produtos que podem ser preparados, o mercado de poliolefinas cresce exponencialmente. Além de novas aplicações, as poliolefinas também vêm substituindo outros materiais, como papel, metal, vidro e outras resinas plásticas, inclusive [2].

Polietileno, ao mesmo tempo a poliolefina mais simples e mais comercializada mundialmente, é uma *commodity* com uma vasta gama de aplicações, desde a produção de artefatos de plástico até o setor de embalagens [3]. Uma forma de agregar um maior valor a estas resinas de produção em larga escala é o preparo de diferentes tipos de cada polímero (*grades*). Cada *grade* é voltado para uma determinada aplicação, de modo a se obter um produto final de maior qualidade ou com menor custo. Estes diferentes tipos correspondem a um mesmo polímero com ajustes adequados do peso molecular médio, da distribuição de peso molecular e da microestrutura, entre outros fatores. As novas tecnologias têm como objetivo facilitar e diminuir os custos da produção ou ainda desenvolver novas estruturas para um mesmo polímero.

Tendo em vista a grande importância que a tecnologia tem para a indústria de plásticos, numerosos grupos de pesquisa (acadêmicos e industriais) estão constantemente em busca do aperfeiçoamento dos sistemas catalíticos já existentes ou o desenvolvimento de novos sistemas..

Desta forma, nosso grupo de pesquisa tomou a decisão de estudar os catalisadores baseados em complexos metálicos de níquel, contendo diiminas como

---

a) No presente trabalho os termos olefina e poliolefina serão empregados para descrever etileno, sua série homóloga e os polímeros derivados, excluindo-se portanto estireno, alquenos halogenados, etc...

ligantes. Estes complexos, uma vez ativados com metilaluminoxano (MAO) já se mostraram altamente ativos e capazes de produzir materiais com estruturas e propriedades altamente variáveis.

O trabalho aqui desenvolvido passa por uma primeira etapa, que visa sobretudo compreender seu modo de funcionamento, através do estudo da polimerização de etileno e também de diversos monômeros do tipo  $\alpha$ -olefina. Em uma segunda etapa, uma nova rota sintética foi desenvolvida, permitindo a preparação de homopolímeros de etileno compostos de blocos de estrutura linear ou ramificada.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

A polimerização por coordenação dita "Ziegler-Natta" tem sua origem nos trabalhos de Karl Ziegler realizados no *Institut für Kohlenforschung* em Mülheim. Estes trabalhos envolviam principalmente a oligomerização de etileno catalisada por alquilalumínios [4].

Os catalisadores Ziegler-Natta se baseiam em uma mistura catalítica organometálica. Os materiais de partida a serem empregados são um organometálico de elemento representativo (Al, Mg, Zn,...) e um sal de metal de transição (Ti, V, Zr, Co,...). Uma das misturas mais comumente empregadas é a combinação de trietilalumínio e tetracloreto de titânio, que dá origem a cristais identificados como  $TiCl_3$ , insaturados coordenativamente (*coordinatively unsaturated*), isto é, com sítios livres para a coordenação de olefinas, condição típica para catálise por compostos de coordenação.

Enquanto o desenvolvimento destes catalisadores e a polimerização de etileno são relacionados aos trabalhos de Karl Ziegler, a polimerização de  $\alpha$ -olefinas, em especial propileno, foi estudada principalmente por Giulio Natta, do *Politecnico* de Milão. Estes trabalhos levaram ao reconhecimento dos diferentes tipos de estereoisomeria possíveis, para as quais este pesquisador criou o termo "taticidade" [5].

O processo Ziegler-Natta é considerado o primeiro processo de polimerização por coordenação, sendo seguido após alguns anos pelo processo Philips [6]. Ambos são processos de catálise heterogênea. Em comparação com métodos mais tradicionais, como a polimerização por radicais livres, a catálise da polimerização por coordenação ainda possibilita reações em condições mais brandas, com menores pressões e temperaturas, o que implica redução de custos e menores agressões ao meio ambiente [7]. Além disso, os polietilenos preparados por catálise apresentam uma estrutura diferente daqueles obtidos por polimerização radicalar. Enquanto estes últimos apresentam alto grau de ramificação e baixa densidade (PEBD), o polietileno Ziegler-Natta é essencialmente linear, apresentando alta densidade (PEAD) e alto teor de cristalinidade e resistência mecânica [3]. No entanto, um

material semelhante ao PEBD também pode ser preparado através de catálise Ziegler-Natta utilizando  $\alpha$ -olefinas como comonômeros na polimerização de etileno. Desta forma, a cadeia polimérica apresenta ramificações que diminuem o grau de cristalinidade e a densidade do material. Este polímero é chamado polietileno linear de baixa densidade (PELBD).

Além de permitir o preparo de novos tipos de polietileno linear, o uso industrial da polimerização por coordenação também possibilitou a produção em escala comercial de polipropileno, uma vez que a polimerização por via radicalar de  $\alpha$ -olefinas dá origem a uma série de reações laterais que impedem a produção de polímero de alto peso molecular [8].

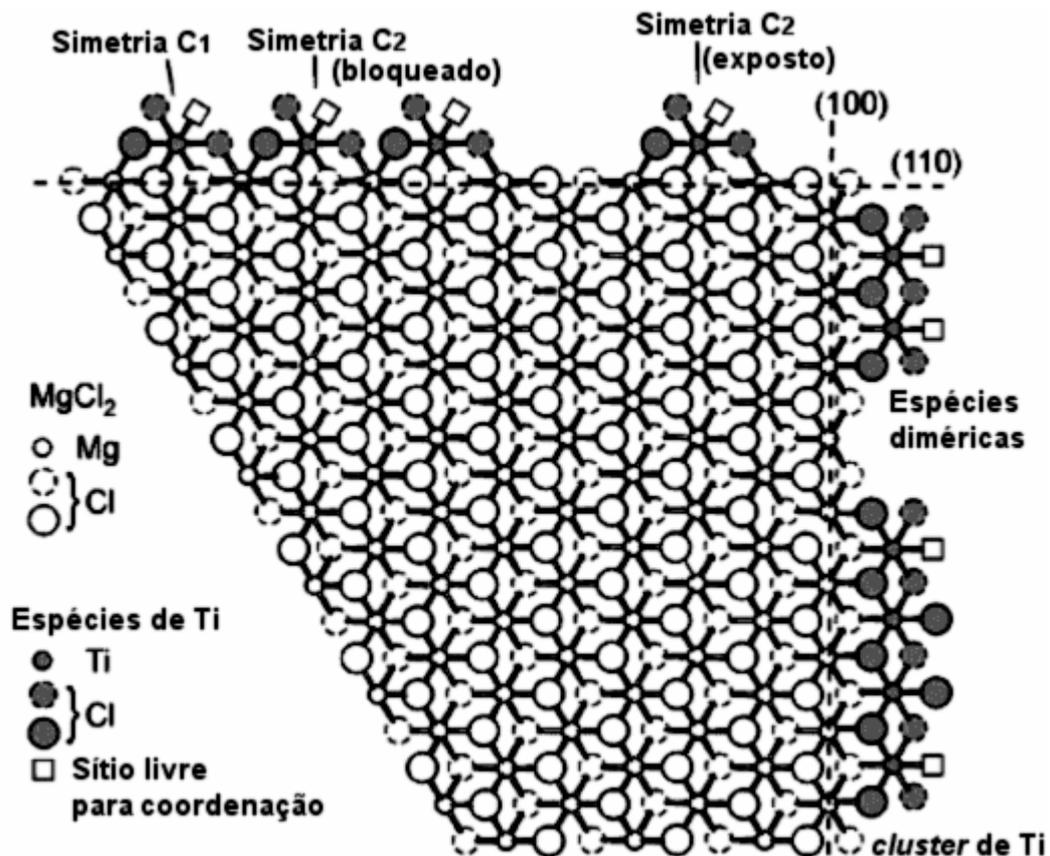


Figura 1: Estrutura de um catalisador Ziegler-Natta suportado em MgCl<sub>2</sub>

O fato de este tipo de catalisador ser cristalino ou, no caso de desenvolvimentos ("gerações") mais recentes, suportado em espécies microcristalinas, leva à inequivalência dos sítios catalíticos. Esta diferença nos

ambientes químicos é freqüentemente associada ao hábito cristalino dos catalisadores ou de seus suportes, embora esteja também ligada a efeitos de superfície, anisotropia do estado sólido, etc... A Figura 1 ilustra a estrutura do catalisador  $TiCl_3$  suportado em um cristal de  $MgCl_2$  [9]. Como conseqüência, as cadeias poliméricas preparadas com este tipo de catalisador apresentam valores elevados de dispersão de pesos moleculares (PDI) e, no caso de copolimerizações, diferentes teores de incorporação de comonômero (Figura 2) [9].

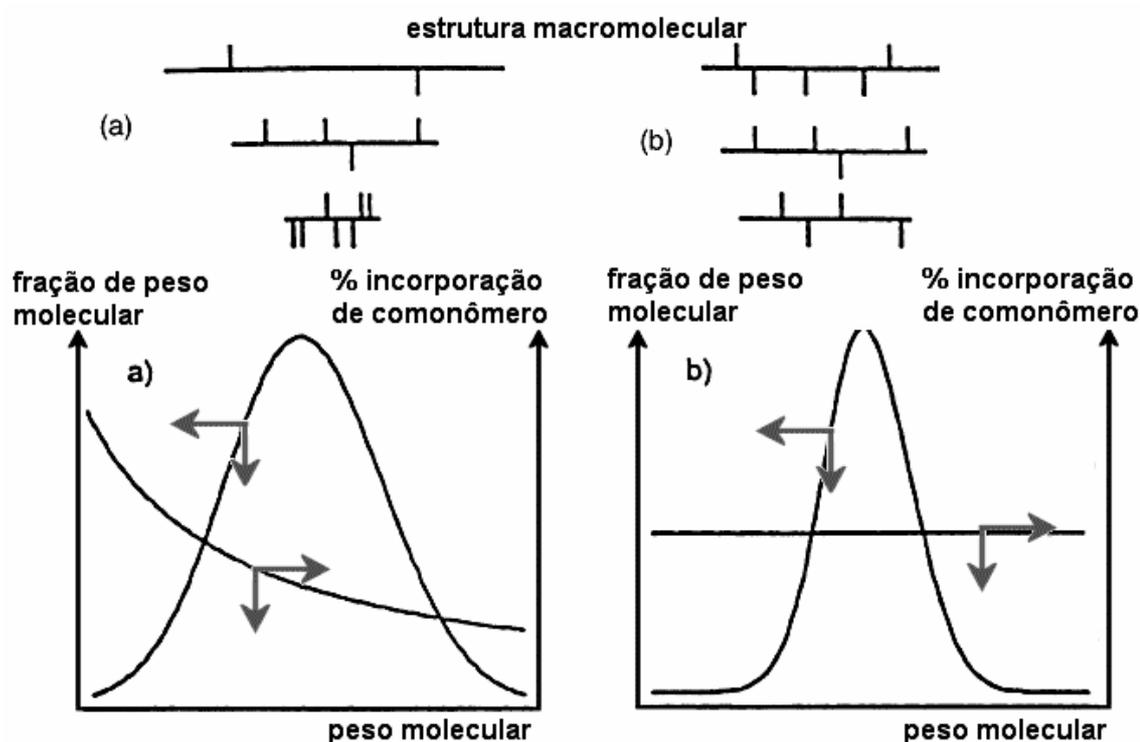


Figura 2: Diferenças entre polímeros preparados por catálise Ziegler-Natta convencional (a) e por metallocenos (b)

## 2.2 - CATALISADORES METALOCÊNICOS

As dificuldades de estudo dos processos catalíticos em mais de uma fase levaram ao estudo de compostos-modelo solúveis dos catalisadores Ziegler-Natta, que vieram a ser os primeiros compostos metalocênicos estudados neste contexto. Esses primeiros metallocenos estudados na polimerização de olefinas foram titanocenos com fórmula geral  $Cp_2TiX_2$ , onde Cp é o ânion ciclopentadienila e X é cloro, etila ou fenila [10]. Desde os primeiros estudos, os catalisadores metalocênicos se mostraram promissores, produzindo polímeros com maior

linearidade e cristalinidade [11]. Contudo, o uso deste tipo de catalisador só se difundiu após o desenvolvimento de cocatalisadores mais eficientes. O principal ativador para catalisadores metalocênicos é o metilaluminoxano (MAO), desenvolvido por Kaminsky no início dos anos 1980 [12].

Esse organometálico é oligomérico e possui uma estrutura em forma de gaiola (*cage structure*). A sua fórmula é  $(\text{CH}_3\text{AlO})_n$ , sendo que o valor de  $n$  pode variar com o método de preparação (geralmente hidrolítico) e outros alquilalumínios podem estar presentes, como  $\text{Me}_3\text{Al}$  não hidrolisado ou  $i\text{Bu}_3\text{Al}$  usado como aditivo para aumentar a solubilidade do material [13,14].

No entanto, outros ativadores e outros métodos de ativação já são conhecidos hoje. A Figura 3 ilustra a ativação de catalisadores metalocênicos com MAO e  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Dependendo das condições de reação, como a polaridade do solvente, os pares iônicos formados encontram-se com diferentes graus de dissociação, podendo interferir na atividade catalítica e na estrutura do polímero formado [15].

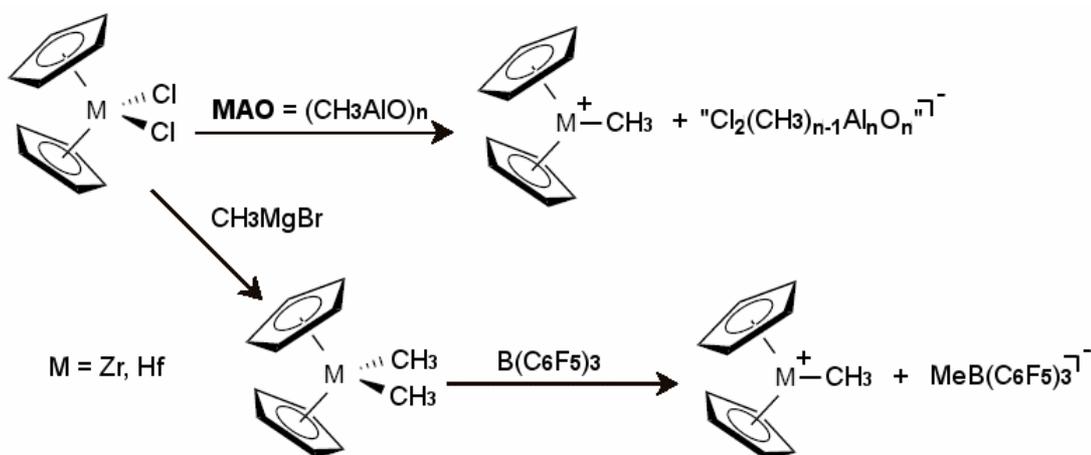


Figura 3: Ativação de catalisadores metalocênicos com MAO e  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Uma vez que esses catalisadores são espécies moleculares, discretas, e freqüentemente empregados em solução, não estão sujeitos aos efeitos de anisotropia no estado sólido e da inequivalência de sítios típica dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais. Por isto, eles são considerados "catalisadores de sítio único" (*single-site catalysts*). Assim, eles possibilitam o controle de estereorregularidade, peso molecular e incorporação de comonômeros [16,17], sendo considerados uma revolução na produção de poliolefinas "sob medida" (*tailor*

made) [18,19] (Figura 2).

Além do seu caráter molecular, ou ainda em decorrência dele, a modificação estrutural dos compostos metallocênicos expandiu o leque de possibilidades em termos de controle da estrutura do polímero. Uma das principais relações entre a estrutura do catalisador e a estrutura do polímero é a simetria do sítio catalítico e o modo de inserção do monômero (Figura 4) [9]. Catalisadores com simetria  $C_2$  são capazes de polimerizar propileno especificamente na forma meso (todos os centros quirais de mesma configuração), gerando um polímero isotático, enquanto que catalisadores com simetria  $C_s$  são específicos para polimerização sindiotática, produzindo unidades racêmicas (configuração alternada) [17].

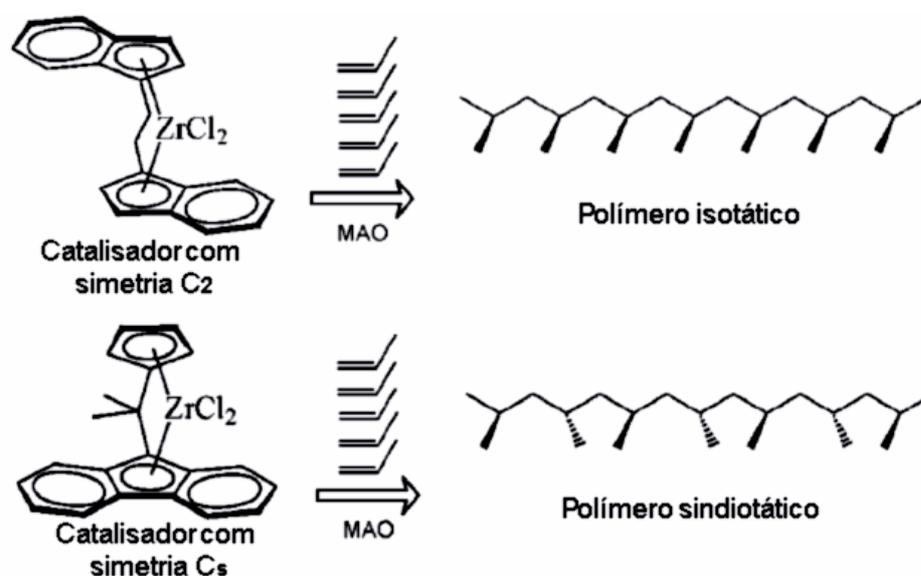


Figura 4: Relação entre a simetria do metaloceno e a estrutura do PP produzido

Em 1995 Waymouth e Coates desenvolveram um catalisador especial com uma estrutura oscilante, capaz de assumir alternadamente configurações de simetria  $C_{2v}$  e  $C_s$  (Figura 5) [20]. Este catalisador é capaz de preparar polipropileno em estereoblocos, gerando um material termoplástico com propriedades elastoméricas (ver seção 2.9 - p. 42). A fração de material isotático pode ser modificada através da variação de pressão de propileno. É importante ressaltar que os blocos possuem a mesma composição química e o material é um homopolímero, diferentemente do

PELBD e de elastômeros como EPDM (*ethylene-propylene-diene-monomer*)<sup>a</sup>. Apesar da relevância científica e tecnológica deste tipo de catalisador, ainda não existe consenso com relação ao seu mecanismo de oscilação [21].

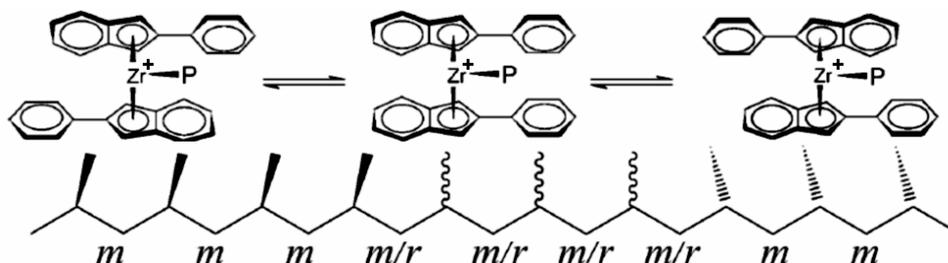


Figura 5: Estrutura de catalisador metalocênico oscilante e de PP em estereoblocos

A implantação industrial dos catalisadores metalocênicos (e o que alguns autores chamam de "campo minado de patentes" – *patent minefield* [22]) serviu como um estímulo na busca de novas espécies capazes de desempenhar um papel semelhante ao destes compostos, possivelmente abrindo um leque ainda maior de opções quanto aos controles de microestrutura e condições de reação. Esta busca levou à descoberta de outros complexos metálicos, de natureza diversa, chamados catalisadores pós-metalocênicos.

### 2.3 - CATALISADORES DE NÍQUEL E PALÁDIO

Enquanto os catalisadores metalocênicos são complexos de metais do início da série de transição, especialmente zircônio e háfnio, os catalisadores pós-metalocênicos exploram os metais do final da série de transição, como ferro, cobalto, níquel e paládio. As diferentes reatividades destes centros metálicos levam a processos catalíticos com características distintas daquelas dos metalocenos.

Os metais do início na série de transição de um modo geral se apresentam em altos estados de oxidação, resultando em uma alta combinação de acidez de Lewis e dureza de Pearson [23]. Estes dois fatores juntos resultam em uma alta

<sup>a</sup> No presente trabalho optou-se por utilizar as siglas em português (PEAD, PEBD, etc...), no entanto, nos casos em que não existe uma tradução usual, EPDM por exemplo, foi utilizada a sigla em inglês.

oxofilia, termo empregado para descrever elementos que tendem a formar oxocompostos. Este conjunto de propriedades não é encontrado nos metais do final da série de transição, que se caracterizam por baixos valores de oxidação e uma tendência à maciez na escala de Pearson. Desta forma, é de se esperar que os catalisadores contendo este último tipo de metal tenham uma maior tolerância à presença de grupos funcionais nos monômeros olefínicos, permitindo a formação de copolímeros olefínicos com comonômeros polares.

Na metade da década de 1990 foram publicados na literatura científica os primeiros resultados de obtenção de polímeros de alto peso molecular com complexos de níquel e paládio, dos quais até então só se conheciam processos que resultavam na produção de dímeros e oligômeros. Os pioneiros nestes novos trabalhos foram os grupos de Maurice Brookhart, na University of North Carolina (EUA), e de Steven Ittel e Lynda Johnson na empresa DuPont (EUA), que realizaram um trabalho conjunto [24]. A partir de então a busca por novos catalisadores e o estudo deste tipo de sistema vêm crescendo cada vez mais, dado o interesse de outros grupos de pesquisa, ao redor do mundo.

Neste relativamente curto intervalo de tempo, estes catalisadores pós-metalocênicos já foram alvo de diversas revisões científicas e patentes, explorados nesta Tese. A DuPont comercializa este tipo de processo com o nome Versipol, cujo principal objetivo é obter copolímeros plásticos e elastoméricos. No meio acadêmico, estes catalisadores contendo níquel ou paládio são freqüentemente chamados de "catalisadores de Brookhart", em homenagem à sua origem [25].

### **2.3.1 - Catalisadores de níquel e paládio até a década de 1990**

Desde o início do séc. XX até o início da década de 1990 houve uma intensa aplicação industrial de complexos de níquel em catálise homogênea [26], porém os processos conhecidos para olefinas levavam à sua funcionalização ou oligomerização. Dentre os principais catalisadores podem ser citados os complexos de níquel e  $\beta$ -dicetonas, como  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (onde acac é o ânion acetilacetato), ativos para a ciclooligomerização de olefinas e butadieno [27], compostos organoníquel com grupos  $\pi$ -alila [28], e complexos com ligantes O,P-quelantes (fosfinoenolatos ou fosfinocarboxilatos), como aqueles usados no processo SHOP (Shell Higher Olefin Process) [29].

Os catalisadores do tipo ( $\pi$ -alil)níquel são ativos principalmente na dimerização de propileno, produzindo diversas olefinas isoméricas, cuja proporção pode ser controlada pela adição de outros ligantes, tais como fosfinas [30]. Enquanto o catalisador  $[(\pi\text{-alil})\text{Ni}]\text{AlBr}_4$  produz sozinho 73% de 2-metilpenteno, a adição de  $(i\text{Pr})_3\text{P}$  ao sistema leva à produção de 68% de 2,3-dimetilbutano.

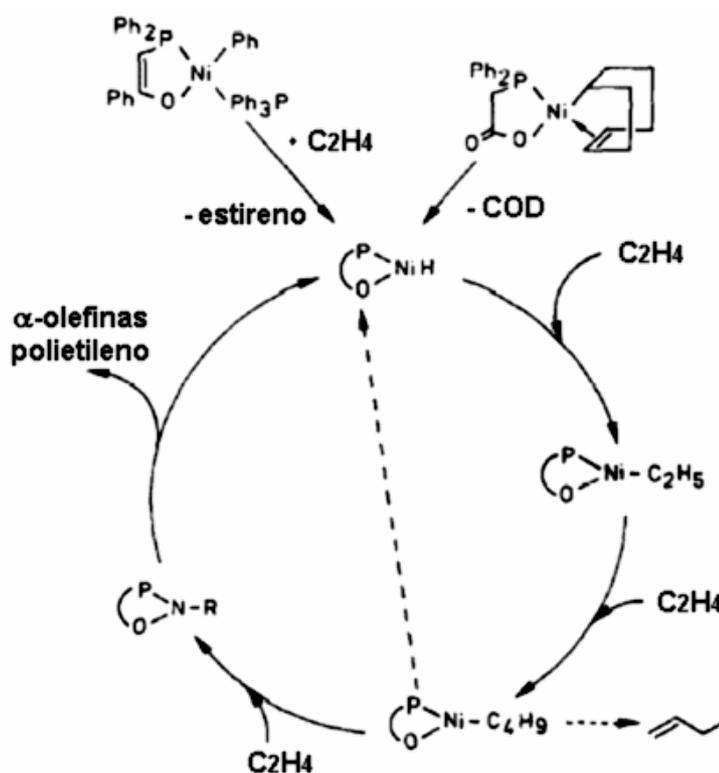


Figura 6. Ciclo catalítico para oligomerização pelo processo Shell (SHOP)

Através do processo SHOP de oligomerização é possível obter  $\alpha$ -olefinas contendo de 8 a 20 átomos de carbono ( $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{20}$ ), insumos fundamentais para a produção industrial de detergentes, lubrificantes e aditivos, entre outros [31]. Até a década de 1990, dentre os processos industriais de oligomerização, este processo industrial da Shell era o mais sofisticado, podendo utilizar como precursores diferentes complexos de níquel, a maioria deles com ligantes quelantes do tipo  $\text{O}^-\text{P}$  que geram no meio da reação espécies catalíticas eletricamente neutras e forçam a olefina e a cadeia crescente a ocuparem posições adjacentes, o que possibilita a inserção de monômero. O ciclo catalítico deste processo é composto por sucessivas etapas de coordenação e inserção de etileno, havendo terminação da cadeia por abstração de hidrogênio  $\beta$  (Figura 6). O grau de polimerização depende da estrutura

do catalisador e da pressão de etileno, porém em geral  $X_n$  não ultrapassa 20 e o teor de  $\alpha$ -olefinas lineares é superior a 99%.

O processo da Shell na realidade combina as etapas de oligomerização com outras de isomerização e metátese, de forma a maximizar o rendimento das  $\alpha$ -olefinas de maior interesse [32]. Após a oligomerização é realizado um fracionamento para obtenção da fração de C10 a C14 e em seqüência etapas nas quais  $\alpha$ -olefinas com cadeias maiores que o desejado (C16 e superiores) sofrem isomerização, gerando olefinas internas que, após metátese com etileno, produzem as  $\alpha$ -olefinas do tamanho desejado.

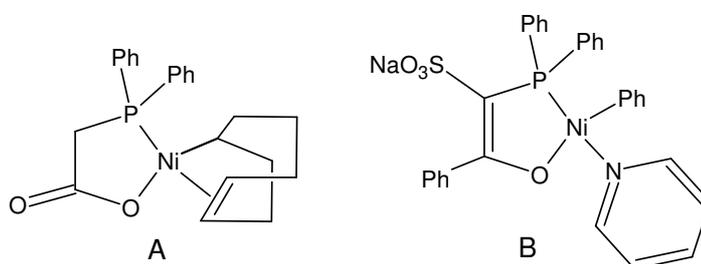


Figura 7. Estruturas para dois pré-catalisadores do tipo SHOP

A relação entre as velocidades das reações de inserção da olefina na cadeia crescente e a eliminação  $\beta$  com terminação de cadeia ditam a proporção na qual os oligômeros vão ser obtidos. Para uma série de reações empregando um catalisador derivado do ácido 2-difenilfosfinoacético (Figura 7A) foi observado que aumentando-se a concentração de etileno no meio é possível favorecer a formação de olefinas de cadeia curta [33], conforme a distribuição de Schulz-Flory, ilustrada na Figura 8.

Os catalisadores de níquel com os ligantes O,P-quelantes também podem produzir polímeros, além de oligômeros pesados [34]. A estrutura do catalisador pode ser modificada de forma a se maximizar a obtenção de polímeros em relação a  $\alpha$ -olefinas. A introdução de grupos sulfonato (Figura 7B) pode levar à obtenção de polietileno com  $M_w=363.000$  e  $PDI=25$ , em um processo tolerante à adição de substâncias polares, com uma atividade de até  $1370 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  [35,36].

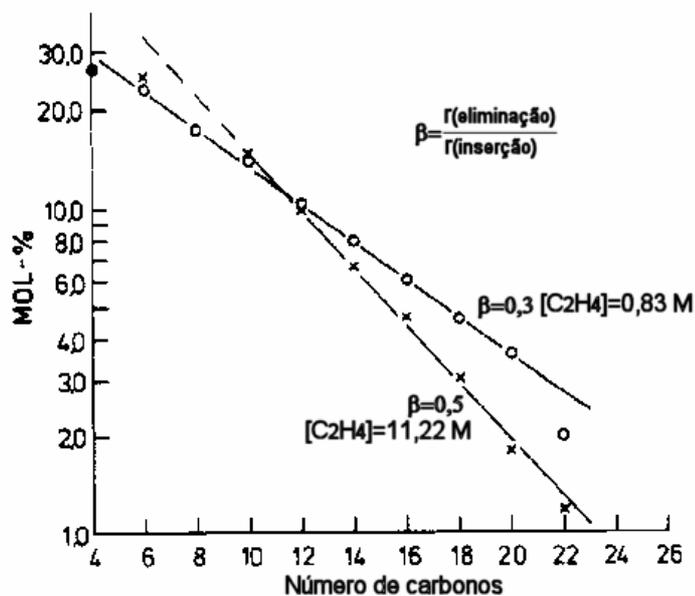


Figura 8. Distribuição Schulz-Flory de oligômeros produzidos com catalisador SHOP

Também na década de 1980 outros sistemas, menos usuais, com catalisadores contendo níquel coordenado a iminofosforanos, foram aplicados na polimerização de etileno [37] e  $\alpha$ -olefinas de C3 a C20 (olefinas internas ou do tipo vinilideno se mostraram inertes) [38]. Neste último caso, observou-se uma inserção do tipo 2- $\omega$ , produzindo polímeros apenas com ramificações metila, independente do monômero utilizado. A estrutura do polímero foi explicada postulando-se uma migração do centro ativo metálico pela cadeia, através de sucessivas etapas de adição e eliminação de hidrogênio  $\beta$ . Complexos similares com ligantes fosforados (1,3-difosfa-alila) também apresentaram altas atividades para polimerização de etileno, fornecendo produtos lineares de alto peso ( $M_n=800.000$ ), porém com baixa atividade ( $28 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) [39].

Apesar de não ser utilizado para oligomerização de olefinas, o paládio possui diversas aplicações na química orgânica, sendo muito freqüentes as referências à "reação de Heck", catalisada por complexos de paládio(0), que consiste na formação de ligações carbono-carbono entre haletos orgânicos e compostos insaturados [40]. Com relação a reações de polimerização, catalisadores de paládio são usados desde a década de 1980 para a produção de policetonas pela copolimerização alternada de olefinas e monóxido de carbono [41,42]. Complexos de monóxido de carbono são abundantes na química inorgânica e o ligante CO é caracterizado por

sua "acidez  $\pi$ ", sendo capaz de atrair para si elétrons do metal [43]. A polimerização alternada de CO/olefina necessita inicialmente a presença de um complexo alquil-Pd, ocorrendo em seqüência a coordenação de monóxido de carbono ao metal, a inserção do monóxido na ligação carbono-metal, a coordenação de olefina ao metal e a inserção da olefina na ligação metal-carbono (Figura 9A).

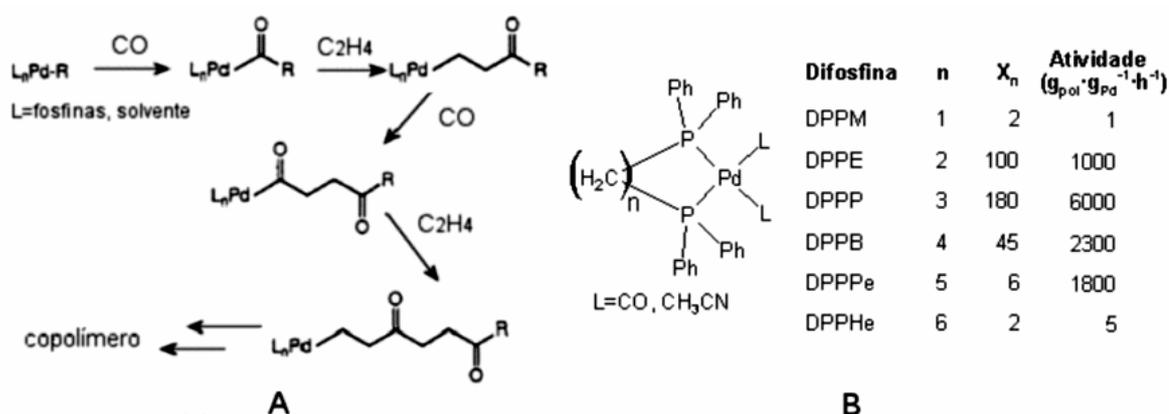


Figura 9: Reação de copolimerização de CO/eteno via catalisador de paládio (A) e comparação da atividade do catalisador com a estrutura molecular (B)

Complexos de paládio com ligantes do tipo difosfina apresentam diferentes reatividades que podem ser relacionadas ao tipo de anel quelato formado (Figura 9B). O número de membros do anel formado está relacionado com a tensão estrutural e afeta as propriedades químicas do complexo [44]. Em estudos de copolimerização de CO/etileno (4,5 MPa e 84° C), catalisadores com anéis menos tensionados (entre 5 e 7 membros) apresentam as maiores atividades e graus de polimerização ( $X_n$  medido por NMR através de análise de grupo terminal) [45].

A copolimerização alternada ocorre uma vez que o monóxido de carbono possui um caráter  $\pi$ -ácido e, em geral, olefinas apresentam um caráter  $\pi$ -básico (também podendo apresentar acidez  $\pi$ ). A energia de ativação para a inserção de CO na ligação alquil-Pd, catalisada por um complexo de paládio com fosfinas, foi medida por NMR, situando-se na faixa 13-15  $kcal \cdot mol^{-1}$ , enquanto as reações de inserção de olefina em ligações acil-Pd possuem energias de ativação da ordem de 12  $kcal \cdot mol^{-1}$ . No mesmo estudo também foi observada a dimerização de eteno (energia de ativação igual a 16,6  $kcal \cdot mol^{-1}$ ) [46]. Alguns catalisadores do tipo SHOP também apresentam atividade para a copolimerização de CO/etileno [47].

### 2.3.2 - Primeiros Estudos com Catalisadores de Brookhart

Em 1995 Brookhart e colaboradores publicaram seu artigo pioneiro relatando o uso de novos complexos de níquel e paládio para a polimerização de olefinas, com obtenção de polímeros de alto peso molecular [48]. Neste trabalho foram utilizados como precursores complexos de níquel e paládio ligados a uma diimina, que é um ligante bidentado (Figura 10)<sup>a</sup>. Ligantes monodentados completam a esfera de coordenação do metal, podendo ser grupos metila (exemplo A) ou átomos de bromo (exemplo B). Estes ligantes monodentados são removidos por cocatalisadores, como MAO ou  $H^+(OEt_2)BAR_4^-$ , produzindo espécies catiônicas que atuam como catalisadores, com números de *turnover* variando de 1600 (Pd) a 200.000 (Ni) [49].

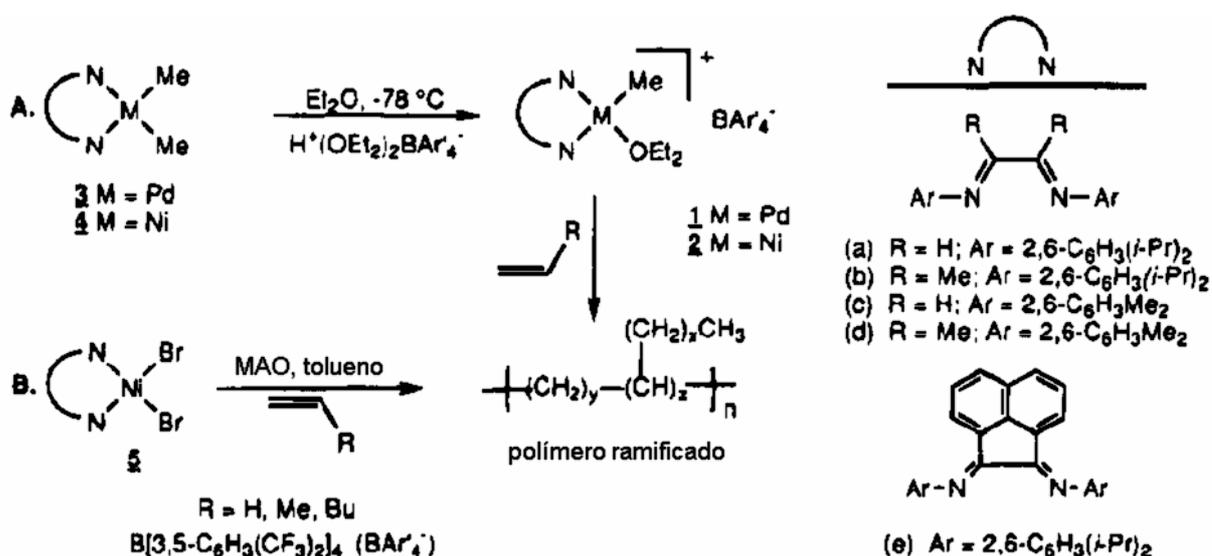


Figura 10. Reações de polimerização com catalisadores de Brookhart

Os ligantes diimínicos são fundamentais para o funcionamento deste processo pois, além da configuração N,N-quelante, as diiminas apresentam grupos arila com substituintes volumosos de forma a criar um impedimento estereoquímico ao redor do centro metálico. Quanto maior o impedimento estereoquímico maior o peso molecular do polímero obtido. A microestrutura do polímero também depende dos ligantes; neste caso quanto mais impedido estiver o metal mais ramificada é a cadeia obtida. Os catalisadores de paládio produzem materiais amorfos e altamente

<sup>a</sup> As  $\alpha$ -diiminas também são chamadas de 1,4-diazabutadieno ou pelas abreviações DAB e DAD.

ramificados e são menos ativos que os complexos de níquel. Estes, por sua vez, são mais sensíveis às condições de reação, podendo produzir materiais lineares ou ramificados (Tabela 1)

Os principais aspectos dos catalisadores de Brookhart foram descritos como sendo i) a presença de um centro metálico eletrofílico catiônico, ii) o uso de  $\alpha$ -diiminas (ligantes com grupos volumosos) e iii) o emprego de contra-íons não coordenantes, dos quais apenas o último parece ser essencial [50].

A premissa da necessidade de se ter um impedimento estereoquímico em torno do centro metálico foi testada experimentalmente; verificou-se que complexos com diiminas menos volumosas levam à produção de oligômeros quando ativados com MAO e em presença de etileno [51]. Com a redução do impedimento estereoquímico no acesso ao metal, a barreira energética para o deslocamento associativo é reduzida, favorecendo reações de terminação de cadeia (Figura 11). Nestes sistemas a frequência de *turnover* chega a  $110.000 \text{ h}^{-1}$  ( $2640 \text{ kg}_{\text{produto}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) e a seletividade para  $\alpha$ -olefinas com 25 carbonos ou menos é superior a 94%.

Tabela 1: Reações de polimerização com catalisadores de Brookhart

Cat. (Figura 10)	Monômero	Ativ. <sup>a</sup>	Mn	PDI	%o br <sup>b</sup>	DSC (°C)	
						Tm	Tg
<b>1b</b>	etileno	19	29.000	3,9	103	-	-85
<b>1b</b>	propileno	75	15.000	4,3	213	-	-43
<b>1b</b>	1-hexeno, 10%	17	31.000	2,5	88	-	-42
<b>5e/MAO</b>	etileno	530	650.000	2,4	24	112	-
<b>5e/MAO</b>	etileno, 25°	4340	190.000	2,2	71	39	-
<b>5e/MAO</b>	etileno, 4 atm	5060	610.000	2,3	5	122	-
<b>5a/MAO</b>	etileno	10820	31.000	2,5	38	95	-
<b>5a/MAO</b>	propileno	126	74.000	2,0	275	-	-
<b>5c/MAO</b>	etileno	400	43.000	2,5	1,2	132	-
<b>5b/MAO</b>	etileno	3000	520.000	1,6	48	109	-

Exceto quando explicitado, reações a 1 atm e 0°C. a) Em  $\text{kg}_{\text{polim}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ; b) em  $\text{CH}_3/1000\text{C}$ .

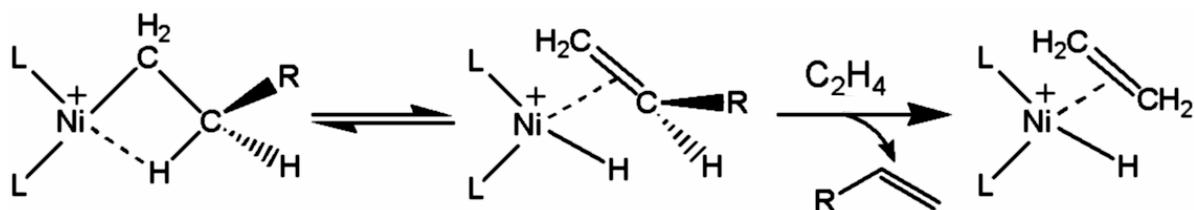


Figura 11: Complexo  $\beta$ -agóstico e reação de deslocamento associativo (transferência de cadeia para o monômero)

A formação de um complexo  $\beta$ -agóstico [52,53] é essencial para os processos de terminação e migração da cadeia e também contribui na estabilização do intermediário alquilado, conforme observado em sistemas com outros metais [54].

A polimerização de propileno com estes catalisadores produz materiais com estrutura diferente dos PP isotáticos e atáticos convencionais. Os materiais obtidos apresentam menores valores de  $T_g$  ( $-43^\circ$  contra  $-5^\circ$  C do PP convencional, Tabela 1). Estes valores são condizentes com aqueles encontrados para EPR (*ethylene-propylene rubber*), o que implica inserção 1,3 do propileno e formação de seqüências de 6 ou 7 carbonos metilênicos [50]. O modo de inserção observado na realidade é uma combinação de inserções 1,2 ou 2,1 seguidas de isomerização da cadeia polimérica por um processo de migração do catalisador. O grau de ramificações nestes polímeros também é reduzido, observando-se cerca de 160 a 270 ramificações metila por 1000 carbonos, contra 333 esperadas [48,55].

Um estudo cinético da polimerização de 1-hexeno (com o catalisador 1b, Figura 20 – p. 29) realizado por dilatometria e espectroscopia UV-visível indicou que a atividade catalítica é maior em clorobenzeno do que em tolueno (solvente menos polar), o que condiz com espécies eletricamente carregadas. Também se observou que a atividade do MAO como co-catalisador atinge um limite com a razão de 50:1 em relação ao níquel; em concentrações maiores a cinética apresenta uma não dependência (ordem 0) em relação ao alquilalumínio [56]. Neste mesmo trabalho observou-se espectroscopicamente a formação de um sistema vivo (2.4 - p. 26) a baixas temperaturas e concentrações de monômero ( $-10^\circ$  C,  $<1M$ ), conforme observado anteriormente [51]. Concentrações altas de monômero facilitam os processos de transferência de cadeia e dificultam processos de migração que, no caso de  $\alpha$ -olefinas, tendem a diminuir o grau de ramificação.

Um outro trabalho observou uma dependência negativa da concentração de monômero com a velocidade de polimerização, postulando que a olefina em grande excesso causa uma desativação reversível ("latenciação") de alguns sítios catalíticos, formando complexos do tipo bis-olefina [57]. Posteriormente outros estudos compararam a atividade destes catalisadores com catalisadores contendo ferro e cobalto [58]. Estudos com complexos contendo pseudo-haletos (como isotiocianato) indicam que a natureza do ligante lábil nos catalisadores de Brookhart afeta o produto obtido, sugerindo que o contra-íon formado pelo MAO atua em um par iônico íntimo e não tem apenas um papel espectador [59,60].

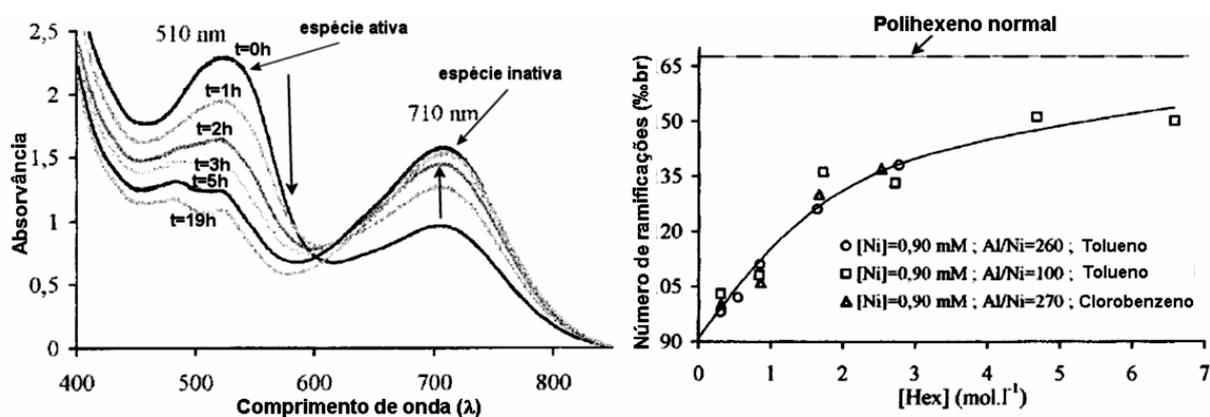


Figura 12: Espectro da espécie catalítica e sua desativação a 20 ° C (A) e variação do grau de ramificação com a concentração de monômero

Outros estudos confirmam a necessidade de menor quantidade de alquilalumínio em relação aos catalisadores metallocênicos, indicando boas atividades com co-catalisadores TMA e TiBA [61], embora produzindo materiais mais ramificados e de menor peso molecular, devido a um aumento em reações de transferência de cadeia [62].

A polimerização de olefinas cíclicas também é possível utilizando catalisadores de Brookhart. Monômeros tensionados como ciclopropeno podem ser polimerizados sem abertura do anel, obtendo-se polímeros de cadeia rígida [63]. A polimerização de ciclopenteno também é possível, observando-se uma rápida inserção da cicloolefina na ligação M—C (M = Ni, Pd), obtendo-se um complexo *cis*- $\beta$ -agóstico estável (Figura 13), resultando em baixa atividade porém produzindo materiais com  $M_w$  entre 40.000 e 250.000 [64]. Para este tipo de polimerização,

catalisadores baseados em níquel e paládio mostraram-se mais ativos do que catalisadores metallocênicos [65]. Alquil-cicloolefinas, como 4-metilciclopenteno, sofrem isomerização e inserção no carbono primário, alternando unidades ciclopentano e metileno na cadeia polimérica [50,66].

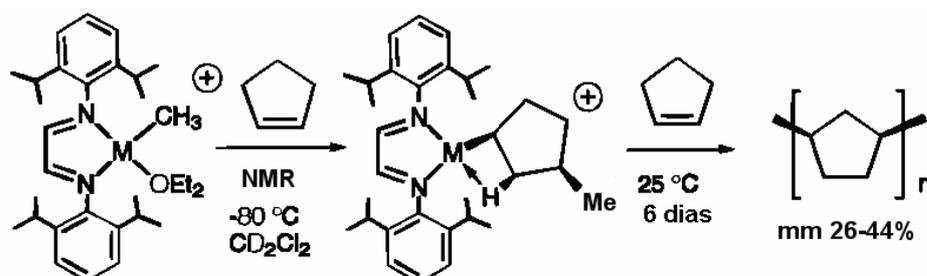


Figura 13: Policiclopentenos via catalisadores de Brookhart

### 2.3.3 - Monômeros polares

Os catalisadores de Brookhart possuem boa tolerância para monômeros funcionalizados, não formando com estes espécies inativas, tornando possível a obtenção de copolímeros de etileno com monômeros acrílicos [67]. Nestes estudos foram utilizados complexos de paládio, resultando em copolímeros com uma dependência linear da incorporação de acrilato com a concentração do monômero no meio de reação. As atividades da copolimerização são reduzidas em relação à homopolimerização de olefinas, observando-se a formação do complexo intermediário com ligação Pd-O através de inserção 2,1 do monômero acrílico e rearranjo da cadeia em crescimento (Figura 14A).

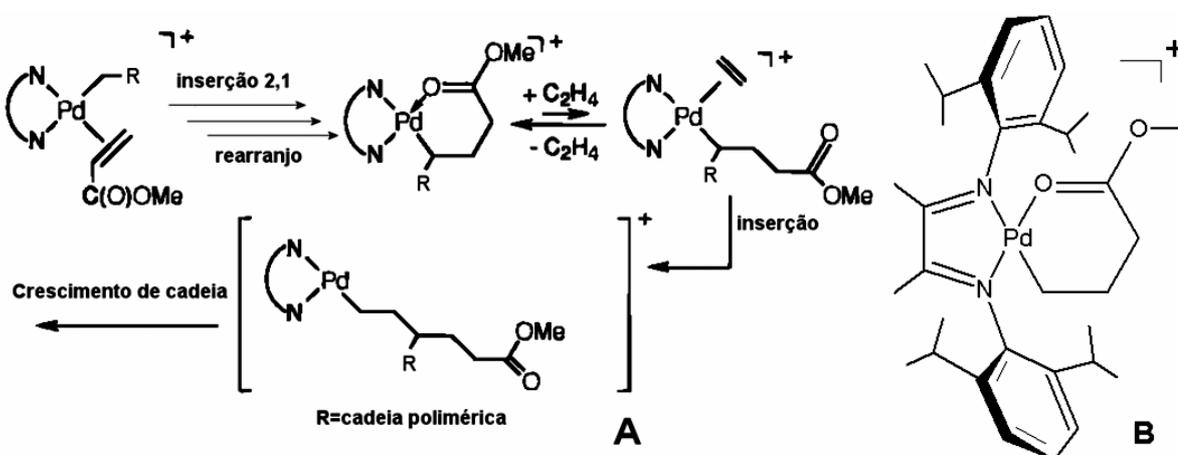


Figura 14: Copolimerização de acrilatos com etileno (A) e a estrutura de uma espécie catalítica (B)

O complexo éster-Pd da Figura 14B é estável e sua decomposição com coordenação da olefina se torna a etapa lenta do processo [68]. A caracterização do copolímero por NMR indica que os grupos éster se localizam nas terminações de cada ramificação e não como grupos pendentes da cadeia principal [55].

A inatividade de compostos de níquel para este tipo de copolimerização foi abordada em um estudo teórico por modelagem computacional [69]. Neste estudo concluiu-se que as diiminas volumosas atuam desestabilizando o anel formado pela ligação Pd-O e facilitando a inserção de olefina. Para os compostos de níquel a ligação Ni-O é mais estável do que a Ni-olefina por cerca de 5 kcal·mol<sup>-1</sup>, inviabilizando a catálise.

Tabela 2: Resultados de polimerização com o catalisador da Figura 14B

Monômero	Condições <sup>a</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> )	Mn	PDI	Comonômero Incorporado
<b>E</b>	-	E: 2007	384.000	3,1	-
<b>E/MA</b>	5,8M MA	E: 192 MA: 8	42.000	1,8	4%
<b>E/MVK</b>	3,0M MVK	E: 34 MVK: 0,4	7.000	1,5	1,3%
<b>P/MA</b>	0,6M MA	P: 37 MA: 0,7	37.000	1,8	1,1%

a) Reações a 6 atm, 35° C; E=etileno, MA: acrilato de metila, MVK: metilvinilcetona

Em meados da década de 1990 foram concedidas diversas patentes de autoria dos grupos de Brookhart, Ittel e Johnson à DuPont<sup>a</sup>, cobrindo uma vasta gama de ligantes diimínicos e outros semelhantes, de polímeros produzidos e a produção de alguns artefatos a partir destes polímeros. Os diferentes tipos de catalisadores patenteados incluem praticamente qualquer  $\alpha$ -diimina ou  $\beta$ -diimina não funcionalizada (incluindo oxazolinás) e diversos metais além de Ni e Pd, embora estes sejam os principais e tenham apresentado maiores reatividades nos exemplos citados [70]. Também se registrou em patente a eficiência do uso de hidrogênio, e outros agentes de transferência de cadeia, no controle do peso molecular [71].

<sup>a</sup> Para um resumo de seus conteúdos, ver ref. 50.

### 2.3.4 - Mecanismos de reação e *chain walking*

O grupo de Brookhart também estudou os mecanismos de reação por NMR, sendo possível a observação de sinais referentes ao estado de repouso do catalisador, que consiste em um complexo catiônico com metal coordenado a um grupo alquila e uma olefina (Figura 11). Esta observação foi feita a temperaturas da ordem de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois mesmo a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  já se observa por NMR a polimerização de olefinas. Através da dinâmica dos sinais de NMR foi possível obter constantes de velocidade para cada etapa do processo de polimerização (Figura 15) [48,72].

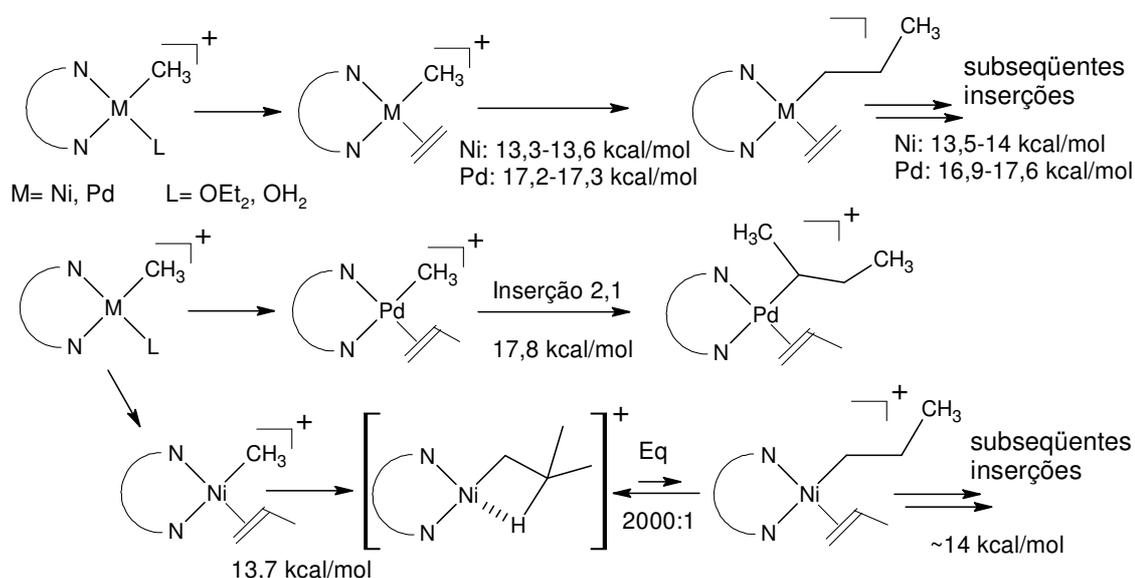


Figura 15: Cinética das reações de crescimento de cadeia em presença de monômero

As barreiras energéticas para as inserções são  $4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  maiores para o paládio do que para o níquel, o que está de acordo com as frequências de *turnover* observadas (Tabela 1). Há pouca diferença entre as barreiras para a primeira inserção e para inserções subsequentes. A diferente reatividade do níquel para o paládio também se reflete nas polimerizações de propileno, observando-se experimentalmente a formação de complexo  $\beta$ -agóstico com o níquel (a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e na presença de 19 equivalentes de propileno), que existe na proporção de 2000:1 em relação ao complexo de alquila e olefina. Para o paládio, nas mesmas condições, estima-se que o complexo de alquila e olefina exista em excesso de 20:1 [73].

Estudos de NMR a baixa temperatura dos complexos agósticos isolados de

paládio [74] e níquel [75] indicaram as barreiras energéticas para a isomerização da cadeia. Para os complexos de paládio as energias de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ) para eliminação- $\beta$  e rotação da ligação Pd-C são 7,2 e 9,6 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que para os complexos de níquel são 14 e 9,5 kcal·mol<sup>-1</sup>. Logo, as etapas lentas para a formação de ramificação nas polimerizações com níquel e paládio são de natureza diferente, sendo que para o paládio a isomerização é mais favorável do que a propagação da cadeia, o que está de acordo com observações experimentais [48].

Com os resultados obtidos por NMR e informações das reações de polimerização foi possível propor um mecanismo para estas reações, ilustrado na Figura 16. Neste esquema, o estado de repouso do catalisador está representado inicialmente pela Estrutura 10; a inserção do monômero na cadeia polimérica leva à Estrutura 11 e nova coordenação de monômero ao centro metálico retorna o catalisador ao estado de repouso.

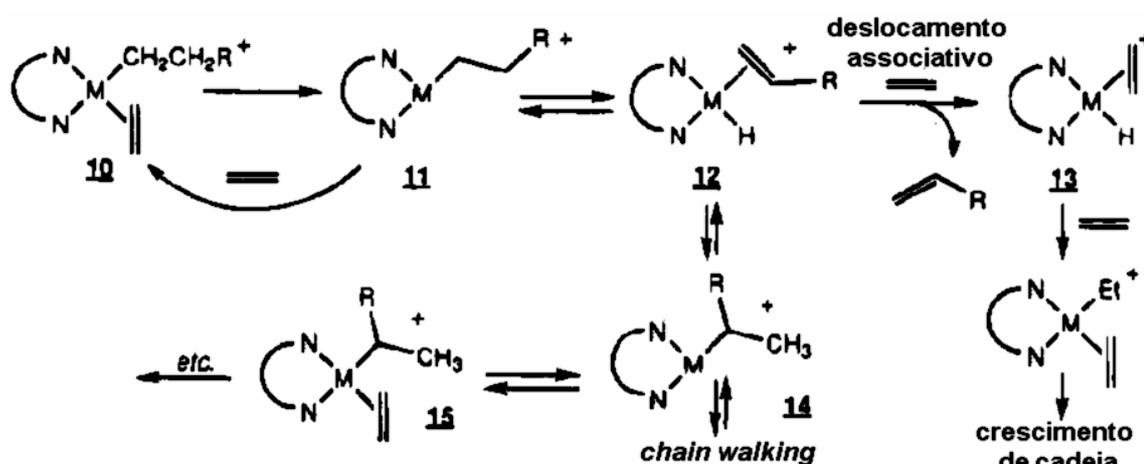


Figura 16. Mecanismo de polimerização com catalisadores de Brookhart (M = Ni ou Pd)

Além deste ciclo catalítico, há processos laterais responsáveis pelas reações de terminação e formação de ramificações. A principal reação lateral é a abstração de hidrogênio  $\beta$ , que produz um complexo de olefina e hidreto (Estrutura 12). Este intermediário pode levar à eliminação da olefina já formada (terminação de cadeia), ocorrendo o deslocamento da cadeia olefínica pela coordenação de nova molécula de monômero (Estrutura 13) ou a formação de ramificações por um processo de migração de cadeia (Estrutura 14). Esta migração de cadeia também é chamada em

inglês de *chain migration*, *chain walking* ou *chain running*. O processo de migração de cadeia pode também reduzir o número de ramificações em poli- $\alpha$ -olefinas (menos de 33% em polipropileno ou 20% em poli-1-hexeno; ver Tabela 1).

O impedimento estereoquímico imposto pelas diiminas ligadas ao metal dificulta a coordenação de novas moléculas de monômero, prejudicando a etapa de regeneração do estado de repouso (11  $\rightarrow$  10), facilitando a abstração de hidrogênio  $\beta$  e a formação de ramificações. Por outro lado, este impedimento estereoquímico também dificulta a terminação de cadeia por deslocamento associativo (12 $\rightarrow$ 13). Esta combinação, conforme observado experimentalmente, leva a um polímero ramificado de alto peso molecular.

### 2.3.5 - Modelos estudados por cristalografia

A observação por NMR dos complexos alquilelefina e seu papel como estado de repouso do catalisador é substanciada pela obtenção de estruturas moleculares por XRD em monocristal (Figura 17). O primeiro destes complexos a ser isolado e ter sua estrutura elucidada foi um complexo de platina(II) com diiminas [76]. Alguns anos depois foi obtida a estrutura molecular para um complexo equivalente de paládio com uma fosfinocetona [77]. É importante notar que complexos de platina [78] e fosfinocetonas de paládio [77] são muito pouco ativos, o que possibilita seu isolamento. Também se relata na literatura um complexo de platina com metacrilato de metila coordenado pela ligação dupla [79]. Neste último complexo observa-se em solução a inserção do metacrilato na ligação Pt-CH<sub>3</sub>.

Nestes complexos a olefina se orienta perpendicularmente ao plano do anel quelato (e *trans* ao fósforo no complexo de paládio), enquanto os substituintes na posição orto no anel aromático da diimina bloqueiam o acesso aos sítios axiais do metal; é possível observar, através das distâncias de ligação, que a platina se liga mais fortemente à olefina, dificultando os processos de inserção.

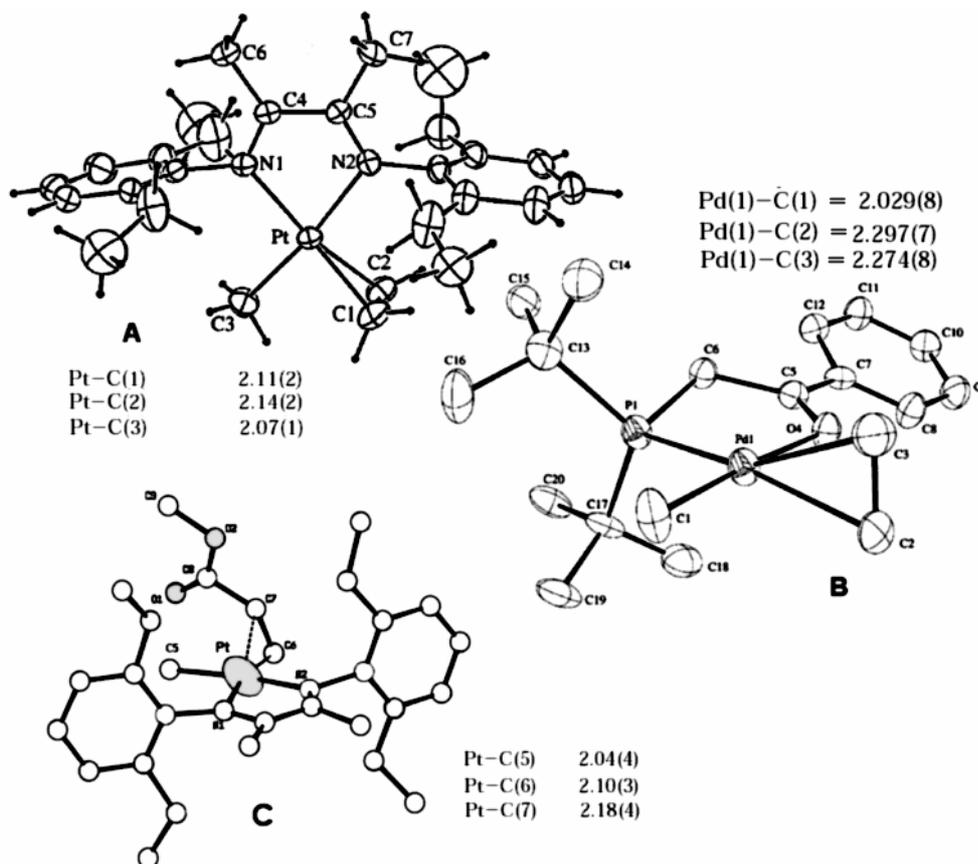


Figura 17: Estruturas moleculares para dois compostos-modelo do estado de repouso do catalisador, Pt-diimina (A) e Pd-fosfinocetona (B), e um complexo Pt-metacrilato (C)

### 2.3.6 - Modelagem computacional do catalisador

A modelagem teórica desses sistemas, através de cálculos computacionais de mecânica quântica, se correlaciona bem com as medidas experimentais. Utilizando-se diiminas não substituídas, os cálculos indicaram barreiras enérgicas crescentes para terminação, isomerização e propagação (9,7, 12,8 e 16,8 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente) [80]. Entretanto, quando um sistema real com uma diimina volumosa foi utilizado obtiveram-se resultados mais próximos aos experimentais, observando-se grande variação nas energias de ativação para cada etapa, com a propagação mais favorecida, seguida da isomerização e terminação (13,2, 15,3 e 18,6 kcal·mol<sup>-1</sup>) [81]. Observou-se através deste estudo que os ligantes volumosos desestabilizam o estado de repouso do catalisador, comprimindo os ligantes no sítio ativo e favorecendo a inserção da olefina, que ocorre por um mecanismo fora do



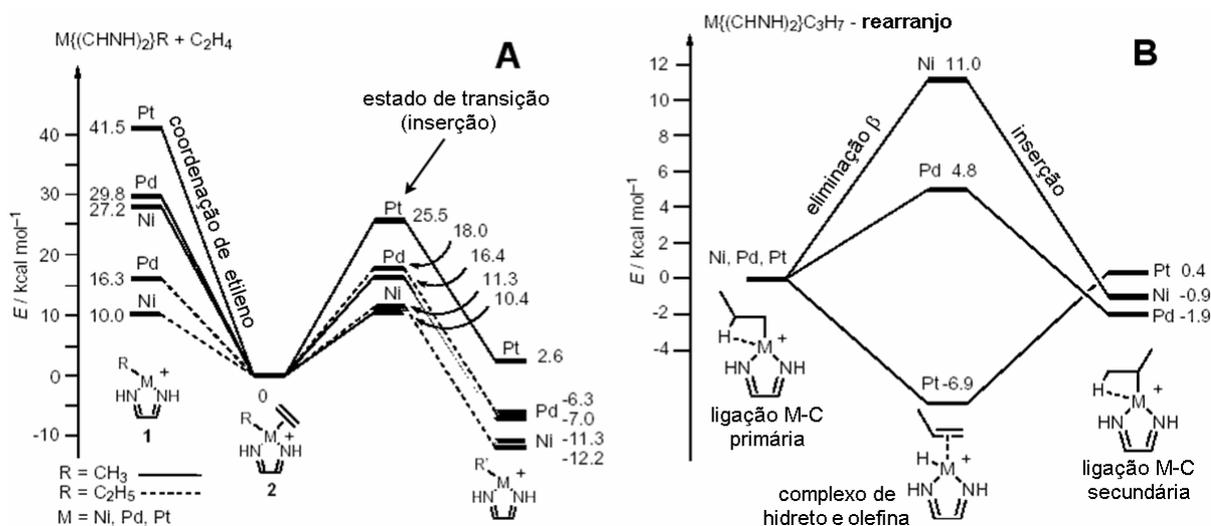


Figura 19: Diagramas de energia para processos de inserção (A) e isomerização (B) com catalisadores de Ni, Pd e Pt

Outros estudos por modelagem molecular revelaram que a captura de monômero pelo catalisador possui entalpia favorável, porém o impedimento estereoquímico e a perda de entropia criam uma barreira energética [83]. Esta barreira energética para a captura do monômero, de origem estrutural, e a energia de estabilização após complexação da olefina foram correlacionadas com a atividade e o grau de ramificação exibidos por três catalisadores diferentes (5a, 5b e 5e, conforme a Figura 10 e Tabela 1) [84]. Catalisadores com diiminas obtidas da condensação da 2,3-butanodiona teriam um maior impedimento estereoquímico no acesso da olefina ao metal, dificultando as etapas de polimerização e deslocamento associativo, o que possibilita uma maior migração de cadeia (*chain walking*) e resulta em ramificações.

Um outro estudo computacional comparando diferentes tipos de complexo com diiminas indicou que os efeitos *trans* e de rigidez do anel quelato tornam os complexos de bipyridina pouco ativos, enquanto para complexos de fosfinas substituintes volumosos e eletronegativos podem superar o efeito *trans* e a alta basicidade, tornando-os catalisadores viáveis [85].

## 2.4 - POLIMERIZAÇÃO VIVA COM CATALISADORES DE Ni E Pd

A expressão "polimerização viva" foi criada em referência à polimerização por adição aniônica realizada na ausência de eventos de interrupção de crescimento de cadeia <sup>a</sup>, como reações de terminação ou transferência [86]. Conforme a sua definição original, uma polimerização pode ser classificada como "viva" se as cadeias poliméricas mantêm a mesma reatividade (capacidade de incorporar unidades de monômero), mesmo após consumir todo o monômero presente no meio de reação [87].

Evidentemente, este tipo de polimerização atraiu grande atenção pela possibilidade de produzir diferentes tipos de polímeros, em especial copolímeros em bloco, com grande controle sobre as propriedades macromoleculares. Como conseqüência, "polimerização viva" deixou de ser uma forma de descrever a polimerização aniônica e passou a ser quase uma meta a ser alcançada no desenvolvimento de outros sistemas de polimerização, em geral bem mais complexos do que a polimerização aniônica. Isto levou ao aparecimento de vários outros termos como *quasi-vivo*, controlado e imortal, entre outros. Estes termos foram listados e comentados por Iván [86].

Entre a descoberta da polimerização aniônica e o início da década de 1990 diferentes sistemas de polimerização foram desenvolvidos, como por exemplo catalisadores de sítio único, polimerização radicalar controlada, abertura de anel, etc. Cada um destes sistemas apresenta diferentes tempos de vida para as espécies ativas e condições diferentes de transferência ou terminação de cadeia. Como conseqüência, numerosas foram as tentativas de propor ou adaptar definições para "polimerização viva". Algumas delas estão reunidas na Tabela 3.

As definições de polimerização viva e polimerização controlada elaboradas por Matyjaszewski e Müller [88] são particularmente interessantes. Estes dois pesquisadores visaram justamente dissociar as características que seriam desejadas hoje em novas áreas de pesquisa, como a arquitetura macromolecular, de uma visão

---

<sup>a</sup> Na literatura científica em inglês é frequente o uso do termo "chain break" para se referir a uma interrupção do crescimento da cadeia. A tradução "quebra de cadeia" não foi empregada para evitar ambigüidade.

mais tradicionalista. Tais condições seriam satisfeitas por polimerizações controladas, não necessariamente vivas.

A adaptação do conceito tradicional de polimerização viva (conservação da funcionalidade na cadeia polimérica) à catálise por complexos metálicos, equivale a dizer que o sítio catalítico (complexo após ativação) permanece ligado a uma mesma molécula de polímero durante toda a polimerização (ausência de transferência de cadeia), não sofrendo qualquer tipo de desativação, o que levaria à terminação da cadeia. É importante observar que, de um ponto de vista rigoroso, sob estas condições o catalisador se comporta como um iniciador, isto é, equivale estequiometricamente ao número de cadeias formadas <sup>a</sup>.

No entanto, conforme o modelo de Matyjaszewski e Müller, uma reação de polimerização catalisada pode ser considerada controlada se (i) a ativação do catalisador e iniciação da polimerização forem rápidas com relação à propagação (controle do peso molecular), (ii) a propagação for rápida com relação à transferência de cadeia de forma que esta transferência seja desprezível (possibilidade de preparar blocos) e (iii) durante um tempo de reação razoável (adequado para o objetivo sintético) não se observarem reações de terminação. Caso seja observada transferência de cadeia com posterior reinserção desta cadeia (como um macromonômero), pode-se utilizar a terminologia de Iván e classificá-la como polimerização *quasi*-viva de transferência.

O principal obstáculo para a polimerização viva utilizando catalisadores de níquel é a transferência de cadeia, que ocorre principalmente por deslocamento da cadeia polimérica crescente por uma molécula de monômero. O uso de baixa temperatura (-10 °C), baixa pressão ou concentração de monômero (1 atm ou <1 M) e catalisadores com diiminas volumosas (Figura 20, estruturas **1a** e **1b**) conferem um caráter *vivo* à polimerização [89]. Em uma monitoração dos pesos moleculares ao longo das polimerizações utilizando-se GPC foi observado que  $M_n$  aumenta linearmente com o tempo e PDI é aproximadamente constante e igual a 1, obtendo-se um material com peso molecular de 200.000. Também foram obtidos copolímeros em

---

<sup>a</sup> Mesmo sob estas condições, o termo "catalisador" será empregado neste trabalho, seguindo a tendência da literatura científica, de forma a enfatizar o processo de inserção do monômero.

bloco com  $\alpha$ -olefinas utilizando-se o pré-catalisador **1a** e obtendo-se poli(propileno-*b*-hexeno) com  $M_n=160.000$  e  $PDI=1,11$ .

Tabela 3: Diferentes critérios e definições para polimerização viva

<b>Quirk e Lee [90]</b>	Requisitos para que uma polimerização possa ser considerada viva:
	1) a polimerização prossegue até consumo total do monômero, e o crescimento das cadeias se reinicia com adição de mais monômero;
	2) o peso molecular numérico médio aumenta linearmente em função da conversão;
	3) o número de centros ativos permanece constante durante a polimerização;
	4) o peso molecular dos polímeros pode ser controlado precisamente pela estequiometria;
	5) os polímeros apresentam dispersão de pesos moleculares estreita, descrita por $M_w/M_n \approx 1$ ;
	6) copolímeros em bloco podem ser preparados pela adição seqüencial de monômeros distintos;
7) polímeros com terminais de cadeia funcionalizados pode ser produzidos.	
<b>Matyjaszewski e Müller [88]</b>	Definição de polimerização viva:
	1) Polimerização viva é uma polimerização em cadeia sem reações irreversíveis de quebra, <i>i.e.</i> terminação e transferência;
	2) Polimerizações vivas podem incluir iniciação lenta, transferência reversível ou a formação reversível de espécies inativas ou de reatividades diferentes;
3) Polimerizações vivas não podem incluir terminação ou transferência irreversíveis.	
Definição de polimerização controlada:	
1) Polimerização controlada é um método sintético para a preparação de polímeros bem definidos com relação a topologia (linear, estrela, dendrítico, etc...), funcionalidade terminal, composição e distribuição de comonômeros (estatística, bloco, gradiente, etc...), e peso molecular (monodisperso, determinado pela razão molar monômero/iniciador);	
2) Polimerização controlada pode incluir transferência e terminação porém em uma proporção baixa o suficiente para não afetar o controle molecular descrito acima (velocidade de propagação superior às de terminação ou transferência de forma a atingir o objetivo sintético).	
<b>Iván [86]</b>	Definição de polimerização <i>quasi</i> -viva:
	Polimerização que envolve uma etapa de iniciação seguida de uma etapa de propagação durante a qual as espécies ativas estão em equilíbrio reversível com espécies inativas, na ausência de reações irreversíveis de terminação ou transferência;
Subtipos de polimerização <i>quasi</i> -viva: agregativa, terminativa, "transferativa" e polimerização viva ideal (na ausência de espécies inativas, mesmo em equilíbrio).	

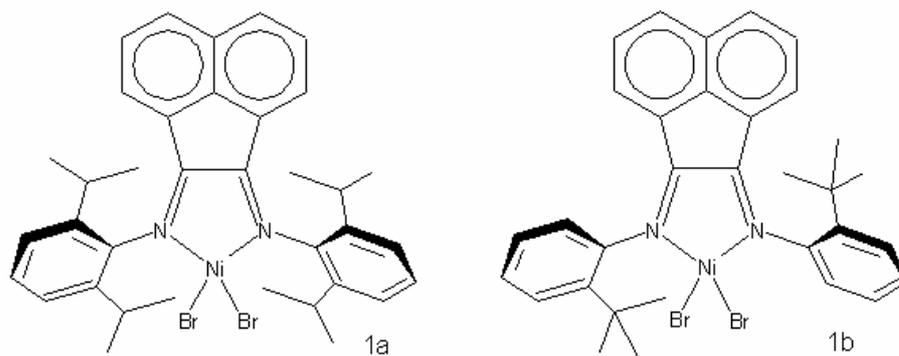


Figura 20. Pré-catalisadores utilizados para a polimerização viva de olefinas

Recentemente Coates, Brookhart *et al* fizeram uma revisão dos métodos de polimerização de olefinas que podem ser considerados vivos [91], utilizando como critério de seleção as reações de polimerização que seguem "a maioria" dos requisitos de Quirk e Lee (Tabela 3). Uma das principais observações deste trabalho é que os métodos de polimerização de olefinas não conseguiram igualar os avanços das vias de polimerização aniônica, catiônica ou radicalar no que concerne ao caráter vivo da polimerização, mas que, no entanto, o controle das condições de reação (principalmente a temperatura) pode produzir espécies com tempo de vida longo e baixos níveis de transferência de cadeia.

## 2.5 - NMR DE POLIETILENOS RAMIFICADOS

Desde a década de 1970 alguns estudos sobre o espectro de NMR de parafinas ramificadas já indicava que alterações consideráveis no deslocamento químico de alguns sinais ocorriam dependendo da presença e do tipo das ramificações [92]. Estes estudos deram origem a cálculos semiempíricos para a previsão do deslocamento químico de hidrocarbonetos, incluindo polímeros [93,94]. Algumas atribuições, contudo, são problemáticas, como a diferenciação de ramificações com cinco carbonos ou mais [95].

Na década de 1980, com a popularização da  $^{13}\text{C}$ -NMR, vários trabalhos já haviam sido dedicados à atribuição dos sinais de NMR de amostras de polietileno ramificado. Em 1984 Usami e Takayama realizaram um estudo por  $^{13}\text{C}$ -NMR utilizando amostras de PELBD (copolímeros de etileno com diferentes  $\alpha$ -olefinas)

preparadas com catalisadores Ziegler-Natta [96]. Em seu trabalho, Usami e Takayama também propuseram uma nomenclatura para se referir aos diferentes carbonos de cada tipo de ramificação (Figura 21).

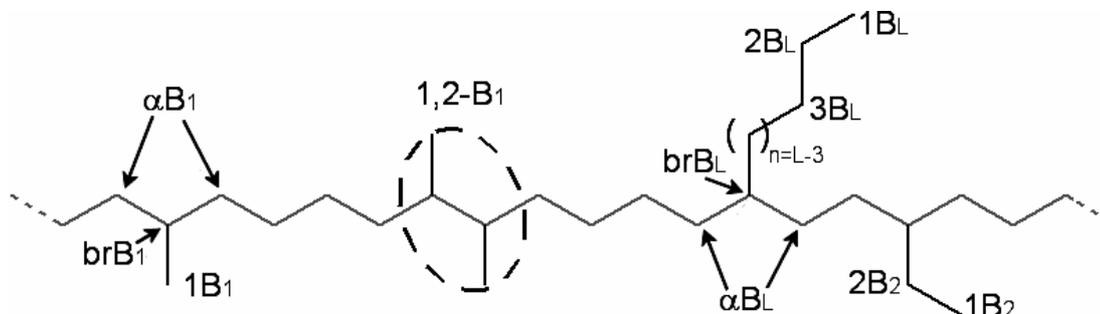


Figura 21: Nomenclatura utilizada na atribuição dos espectros de NMR

Finalmente, em 1999 dois grupos publicaram seus resultados de análise dos espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR de polietilenos ramificados preparados com complexos de níquel [97,98]. Diferentemente dos PEBD e PELBD tradicionais, a maior densidade de ramificação desse novo tipo de polietileno resulta em um espectro mais complexo e também em ramificações vicinais, por exemplo do tipo 1,2 e 1,4.

As principais atribuições de sinais para polietilenos ramificados e hiper-ramificados, colhidas de diferentes referências, estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Atribuição de sinais de  $^{13}\text{C}$ -NMR para polietilenos ramificados

Ramif.	C	Tipo	$\delta$ (ppm)	Refs.	Ramif.	C	Tipo	$\delta$ (ppm)	Refs.	
<b>metila</b>	1B <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	19,97	a	<b>longa</b>	1B <sub>L</sub>	CH <sub>3</sub>	14,17	a	
			20,04	b				14,09	b,c	
			19,90	e				14,01	f	
	brB <sub>1</sub>	CH	33,22	a		brB <sub>L</sub>	CH	38,24	a,f	
			33,04	b				37,59	b	
	$\alpha$ B <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub>	37,51	a				37,63	c	
			$\beta$ B <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub>				27,43	a	37,99
$\gamma$ B <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub>	30,36	e	2B <sub>L</sub>				CH <sub>2</sub>	22,89	a
						22,92	b			
<b>etila</b>	1B <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	11,10-11,18 a,c,e,f			3B <sub>L</sub>	CH <sub>2</sub>	22,87	c,f	
			26,51	e				32,22	a	
	2B <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	26,77	f		32,23	b			
			$\beta$ B <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>		27,20	e	32,16	e	
	27,34	f				32,17	f			
	brB <sub>2</sub>	CH	39,44	e	4B <sub>L</sub>	CH <sub>2</sub>	29,59	e		
			39,74	f			$\alpha$ B <sub>L</sub>	CH <sub>2</sub>	33,96	b
	$\alpha$ B <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	33,83	e	34,40-34,94	d				
34,12			f	34,61	f					
<b>butila</b>	1B <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	14,21	a	<b>propila</b>	1B <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	14,60	a	
			14,16	c				14,65	c	
			14,12	e		2B <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	20,30	e	
			14,07	f				brB <sub>3</sub>	CH	37,80
	brB <sub>4</sub>	CH	38,13	a		$\alpha$ B <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>			34,39
			38,07	c				<b>amila</b>	2B <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>
			38,20	f		3B <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>			
	2B <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub>	23,37	a,e		<b>1,4-dimetila</b>	1,4-1B <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	19,99	e
			23,39	c,f					1,4-brB <sub>1</sub>	CH
	3B <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub>	29,51	a		<b>cadeia principal</b>	$\delta+\delta+$	CH <sub>2</sub>		
			29,38	e					30,00	e
	4B <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub>	34,13	a						
			33,94	e						
34,20			f							

a) ref. [99]; b) ref. [100]; c) ref. [101]; d) ref. [60]; e) ref. [97]; f) ref [98]

## 2.6 - ALGUMAS TENDÊNCIAS RECENTES

Os trabalhos pioneiros de Brookhart [48] apontaram complexos com diiminas derivadas do glicoxal como mais ativos do que aqueles preparados a partir das dicetonas 2,3-butanodiona e acenaftoquinona (Figura 10). Uma posterior comparação entre complexos derivados da 2,3-butanodiona ou do glicoxal (Figura 22A, R=CH<sub>3</sub> ou R=H, respectivamente; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=i-Pr) comprovou a importância da estrutura da dicetona (que já havia sido alvo de cálculos teóricos [84]), apesar de esta não interagir diretamente com o sítio ativo da catálise [102]. Para polymerizações a baixas pressões de monômero os catalisadores derivados do glicoxal apresentaram maior atividade, porém esta decresce rapidamente com o aumento da pressão, obtendo-se um máximo de atividade a 1,5 bar (2700 kg<sub>PE</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>; M<sub>n</sub>=56.300, T<sub>m</sub>=122 °C). Já para o complexo derivado da 2,3-butanodiona a diminuição de atividade com aumento da pressão é mais suave, obtendo-se um máximo de atividade a 4,6 bar (3080 kg<sub>PE</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>; M<sub>n</sub>>10<sup>7</sup>, T<sub>m</sub>=86 °C).

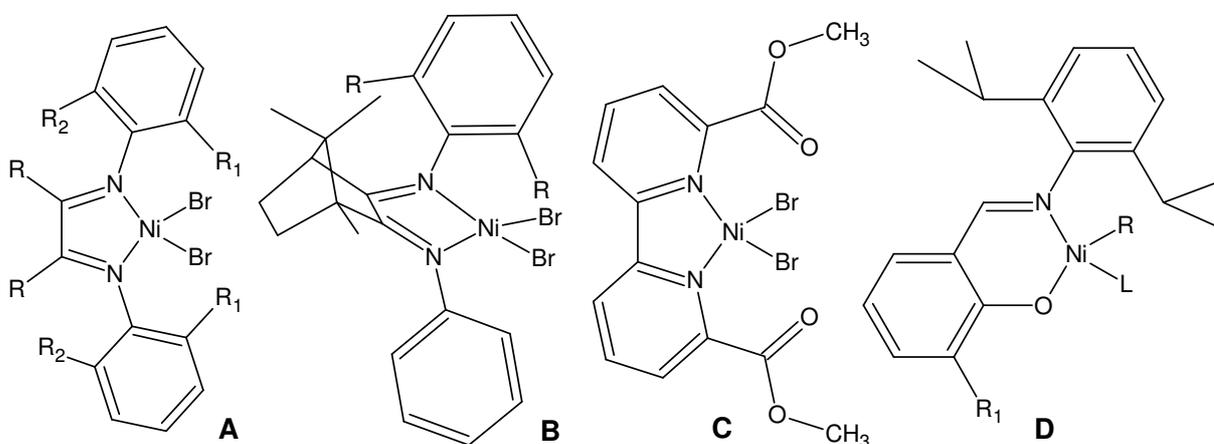


Figura 22: Estruturas para novos catalisadores de Brookhart

Também foram preparados catalisadores com diiminas derivadas da canforquinona (Figura 22B), que devem apresentar uma maior barreira estereoquímica do que os complexos derivados da 2,3-butanodiona. A 1,5 atm foram observadas atividades de até 3703 kg<sub>PE</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> e 79 ramificações/1000 carbonos [103]. O aumento da pressão leva à redução da atividade do catalisador e do M<sub>n</sub> e à

redução do grau de ramificação do polímero.

Em um outro trabalho foram sintetizados complexos de níquel contendo diiminas halogenadas e sua atividade catalítica foi testada. De um modo geral, estes complexos produzem uma mistura de oligômeros e polímero, sendo que as maiores atividades foram observadas com os átomos de halogênio na posição orto e o teor de polímeros cresce conforme a relação  $F < Br < Cl < I$  [104]. O complexo mais ativo, derivado da 2-iodoanilina (Figura 22A,  $R=CH_3$ ,  $R_1=I$ ,  $R_2=H$ ), apresentou uma alta atividade,  $4000 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Complexos tradicionais da química inorgânica, semelhantes aos complexos diimínicos, contendo os ligantes nitrogenados bipyridina, biquinolina ou fenantrolina, também tiveram sua atividade catalítica avaliada [105]. Estes complexos têm ligantes mais básicos que diiminas e com menor impedimento estereoquímico. Como esperado (ver p. 25), eles apresentaram uma baixa atividade, que era ligeiramente aumentada quando foram inseridos grupos éster na posição 2 (Figura 22C). Com estes substituintes retiradores de elétrons obteve-se uma atividade de  $2,65 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Apesar das baixas atividades, os polímeros produzidos foram caracterizados por DSC e espectroscopia como sendo principalmente PE linear com  $T_m$  entre  $127^\circ$  e  $137^\circ \text{C}$ .

A descoberta da atividade catalítica dos complexos de diiminas (catiônicos) também revitalizou a pesquisa em catalisadores do tipo SHOP (neutros), especialmente em relação à importância da baixa oxofilia e do impedimento estereoquímico ao redor do centro metálico. Além do fato de a espécie cataliticamente ativa ser eletricamente neutra, a substituição do átomo de fósforo por um de nitrogênio nestes catalisadores, isto é, de uma base macia por uma base dura na escala de Pearson [23], também contribui para a redução da oxofilia e o aumento da estabilidade dos complexos, especialmente frente a monômeros vinílicos funcionalizados [106].

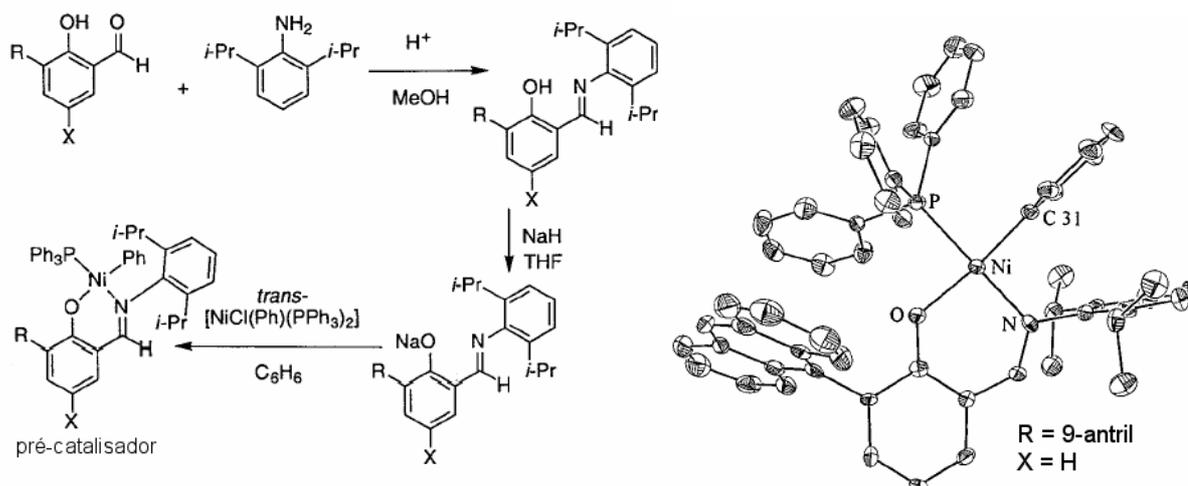


Figura 23: Exemplos de síntese e estrutura molecular (XRD em monocristal) para catalisadores do tipo iminofenolato

Complexos de níquel contendo ligantes do tipo N,O-bidentados (iminofenolatos, Figura 22D e Figura 23, R=fenila ou metila, R<sub>1</sub>=fenila, antracila ou fenantrila, L=Ph<sub>3</sub>P ou CH<sub>3</sub>CN) com substituintes volumosos no nitrogênio e na posição orto ao oxigênio apresentam altas atividades para a homopolimerização de etileno quanto para a copolimerização de etileno com monóxido de carbono ou norbornenos funcionalizados [107]. Quando combinados com cocatalisadores seqüestradores (*scavengers*) de fosfinas, tais como Ni(COD)<sub>2</sub> ou B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, as atividades destes catalisadores chegam a 380 kg<sub>PE</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, em polimerizações sob 14 atm de pressão de etileno e sem controle térmico, produzindo um polímero linear com M<sub>w</sub> = 360.000 e PDI superior a 12 [108]. Já com os catalisadores isentos de fosfinas, nos quais uma molécula de acetonitrila completa a coordenação do níquel, é possível obter sem cocatalisador atividades de até 6400 kg<sub>PE</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, produzindo materiais com M<sub>w</sub> entre 11.300 e 532.000, T<sub>m</sub> de 120 a 136 °C e polidispersões entre 1,6 e 3,0. Estes catalisadores também produzem polímeros com M<sub>w</sub> > 10<sup>5</sup> e T<sub>m</sub> > 128 °C na presença de aditivos polares como água, acetona e éteres. A tentativa de polimerizar cloreto de vinila, no entanto, levou à abstração de cloreto pelo metal e inativação do catalisador [109].

Outros catalisadores neutros foram obtidos a partir de iminocarboxilatos ativados com ânions π-alila ou π-benzila. As atividades observadas foram altas, chegando a 4000 kg<sub>PE</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, produzindo, porém, um material de baixo peso

molecular ( $M_w=12.000$ ) [110].  $\beta$ -Diiminas também podem se comportar como ligantes aniônicos após desprotonação e seus complexos de níquel e paládio apresentam atividade catalítica [111], embora sejam menos ativos que catalisadores com  $\alpha$ -diiminas.

Outras pesquisas, com maior enfoque tecnológico, referem-se à heterogeneização dos catalisadores através da incorporação de grupos funcionais nas diiminas e posterior graftização em um suporte (polímero reticulado [112] ou sílica [113], Figura 24) e avaliação de técnicas de polimerização por coordenação em emulsão, explorando principalmente variantes dos catalisadores SHOP [114,115].

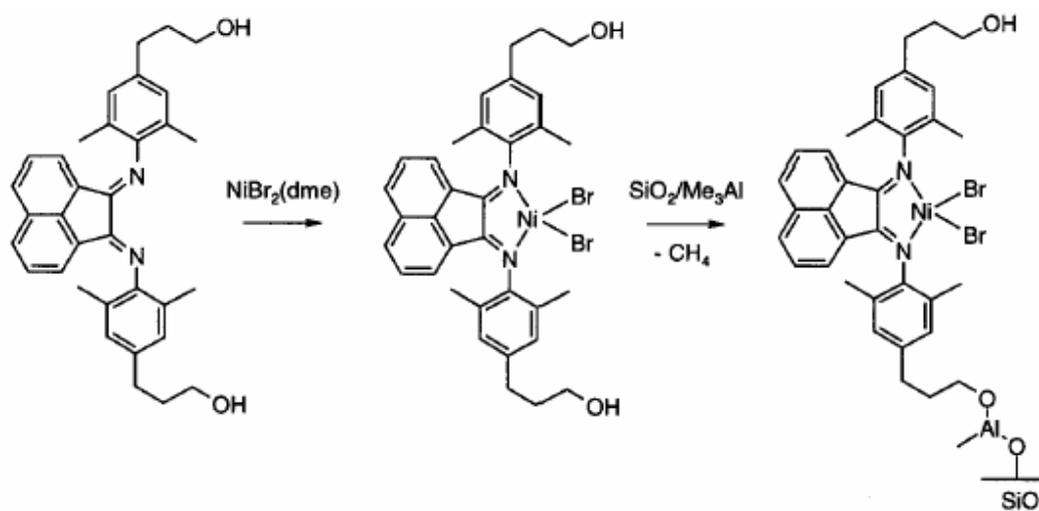


Figura 24: Seqüência de reações para produção de catalisador de Brookhart suportado em sílica

## 2.7 - OUTROS CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Desde o final de década de 1990 foi desenvolvido um grande número de novas famílias de catalisadores metálicos. Estas famílias se distribuem por boa parte da tabela periódica e, a exemplo dos catalisadores de níquel e paládio, apresentam algumas particularidades, sobretudo relacionadas à natureza do metal.

Em 1999 a equipe de Gibson publicou um artigo relatando a atividade catalítica de complexos de ferro(II) e cobalto(II) com ligantes nitrogenados tridentados para a polimerização de etileno [116]. De estrutura semelhante às

diiminas utilizadas por Brookhart, estes ligantes são provenientes da condensação de anilinas com dicarboxipiridina ou diacetilpiridina. Os complexos de ferro(II) com diiminopiridinas, mais ativos que os de cobalto, podem ser ativados com quantidades de MAO muito menores do que aquelas utilizadas para os catalisadores metalocênicos ou de níquel, e produzem polietilenos altamente lineares. No entanto, esses catalisadores não são ativos na polimerização de  $\alpha$ -olefinas.

Apesar dos avanços no desenvolvimento dos catalisadores baseados em níquel, ferro e outros metais do final da série de transição, desde o final dos anos 1990 novos catalisadores têm sido relatados utilizando metais da família 4 da tabela periódica. Em 2000 um grupo de pesquisa israelense divulgou a síntese de complexos amino- e diamino-bis(fenolato) de titânio(IV) e zircônio(IV) e a sua atividade na polimerização de 1-hexeno [117]. Uma arquitetura molecular semelhante foi utilizada pelo grupo de Fujita na Mitsui Chemicals (Japão). Esta equipe desenvolveu catalisadores bis(fenoxi-imina) de zircônio(IV) e titânio(IV) com altas atividades para a polimerização de etileno a 1 bar e 25° C, chegando a 500  $\text{ton}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  [118].

Foge ao escopo deste trabalho uma revisão completa dos diferentes tipos de catalisadores para a polimerização de olefinas. Ao leitor interessado são indicadas as revisões de Ittel, Johnson e Brookhart sobre catalisadores de metais do final da série de transição [50], Gibson e Spitzmesser sobre catalisadores não metalocênicos [22], Coates *et al.* sobre catalisadores para a polimerização viva de olefinas [119], Coates, Brookhart *et al.* sobre arquiteturas moleculares de poliolefinas obtidas através de polimerização viva [91] e finalmente o trabalho de Imanishi e Naga que inclui também iniciadores metálicos para polimerizações por mecanismos catiônico e radicalar [120].

## 2.8 - POLIOLEFINAS NO ESTADO SÓLIDO

### 2.8.1 - Estrutura cristalina

As poliolefinas podem se apresentar como polímeros amorfos ou semicristalinos. Para os primeiros, uma transição vítrea é comumente observada a baixa temperatura, enquanto os polímeros semicristalinos apresentam transições de

fusão e cristalização.

Existem dois tipos principais de cristais poliolefínicos: os de polietileno (do tipo parafínico, formados pelo emparelhamento de cadeias em lamelas) e aqueles de poli( $\alpha$ -olefinas). Uma vez que este último tipo de molécula apresenta grupos pendentés à cadeia principal não é possível o emparelhamento de cadeias, porém ele é capaz de formar estruturas helicoidais com os grupos voltados ao lado exterior [121]. Contudo, neste trabalho serão enfocados somente cristais parafínicos do tipo lamelar. A Figura 25 ilustra a estrutura cristalina do polietileno prevista por modelagem computacional [122] e determinada por difração de raios-X (XRD) em monocristal [123].

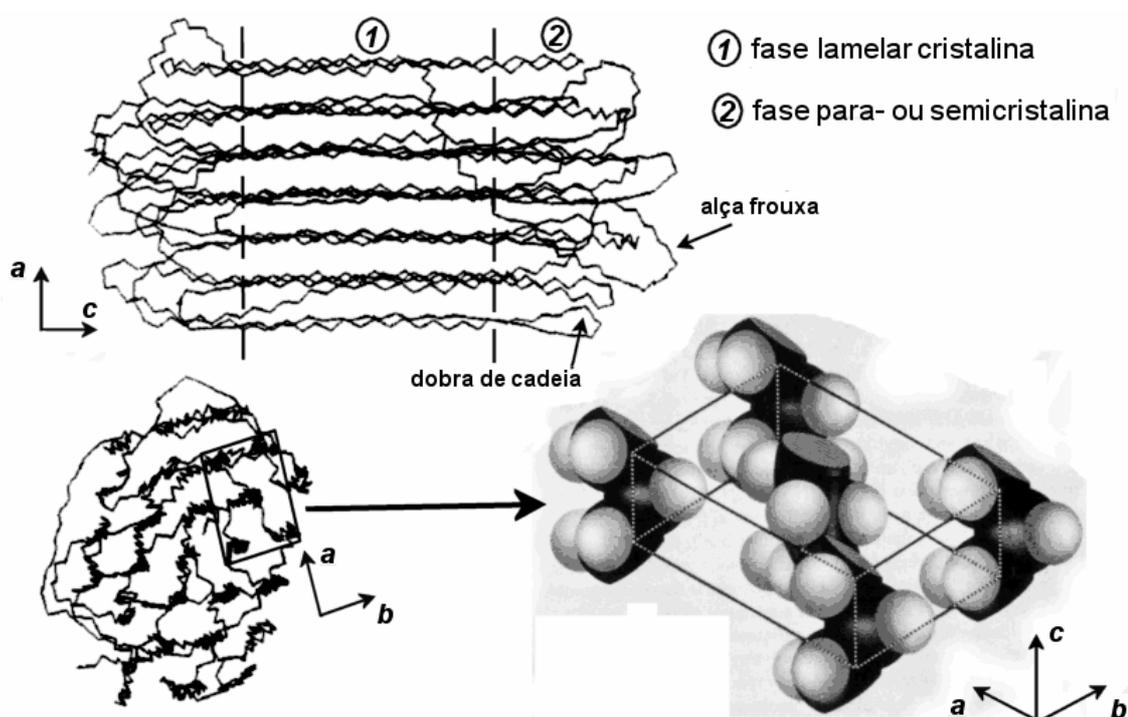


Figura 25: Estrutura cristalina do polietileno: modelo computacional e a estrutura ortorrômbica determinada por XRD em monocristal (à direita)

A estrutura das poliolefinas no estado sólido é comumente descrita segundo um modelo de duas fases, com cristalitos dispersos em uma matriz amorfa [124]. Os cristais parafínicos, altamente organizados no nível molecular, são formados pelo emparelhamento de cadeias estendidas, podendo incluir também as dobras de seqüências suficientemente longas, formando estruturas lamelares [125].

A relação entre a espessura lamelar ( $L$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) é dada

pela equação de Gibbs-Thomson (Figura 26) [126]. Esta equação envolve a energia superficial do cristal ( $\sigma_e = 0,09 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ), a entalpia de fusão molar das unidades monoméricas ( $\Delta H_v = 273 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e a temperatura de fusão de um cristal ideal de espessura infinita ( $T_m^\circ$ ). Os valores de  $T_m^\circ$  na literatura científica variam de  $141,4^\circ$  a  $145,8^\circ \text{ C}$  (este último foi utilizado para o gráfico da Figura 26) [127].

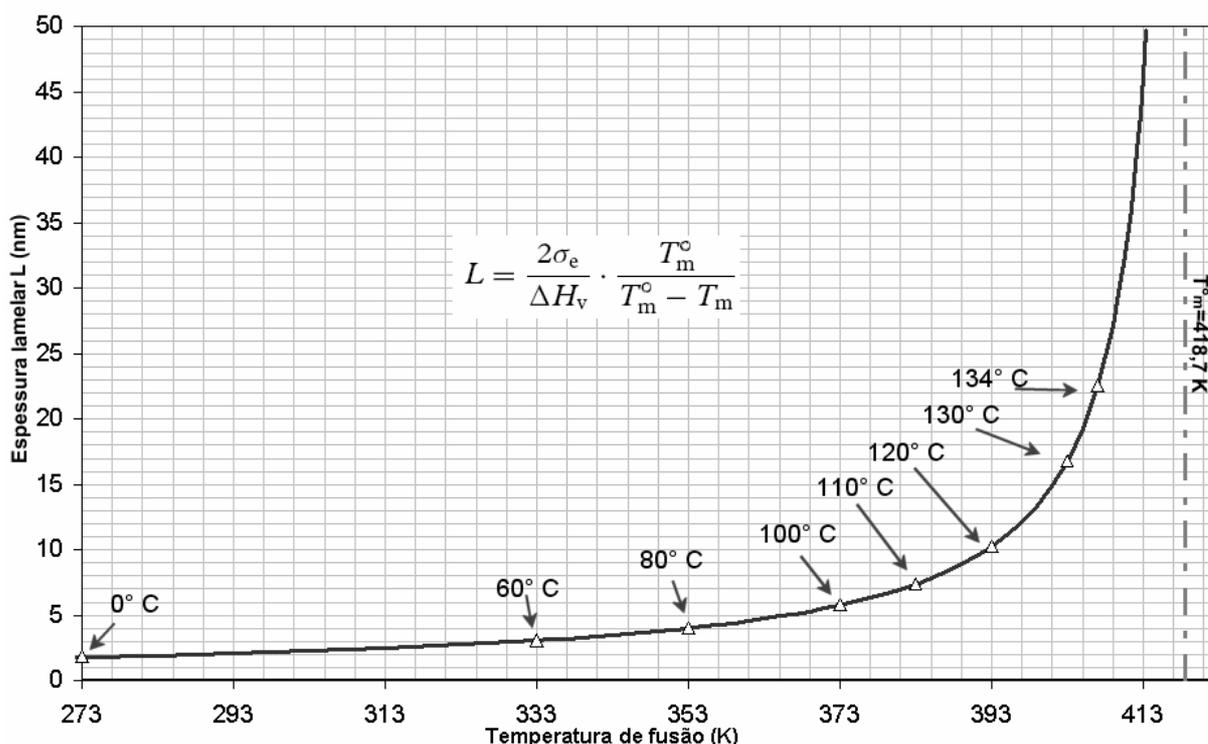


Figura 26: Gráfico da espessura lamelar contra a temperatura de fusão do polietileno e a equação de Gibbs-Thomson

Os grupos terminais das cadeias, com maior liberdade de movimento, fariam parte principalmente das regiões amorfas, de estrutura semelhante àquela do polímero no estado fundido. No nível molecular, estas diferenças dependem da presença de seqüências polimetilênicas suficientemente longas para a formação de cristais parafínicos. A Figura 27 ilustra a relação entre a fração molar de  $\text{CH}_2$  e a temperatura de fusão de n-alcenos e HDPE [128].

Esse modelo de duas fases é considerado insuficiente por boa parte da comunidade científica, embora na ausência de resultados conclusivos o debate continue. Um dos modelos alternativos inclui a existência de uma terceira fase intermediária entre os domínios cristalino e amorfo. Um modelo proposto por Vile

descreve uma fase paracristalina envolvendo o núcleo cristalino composto por lamelas [129].

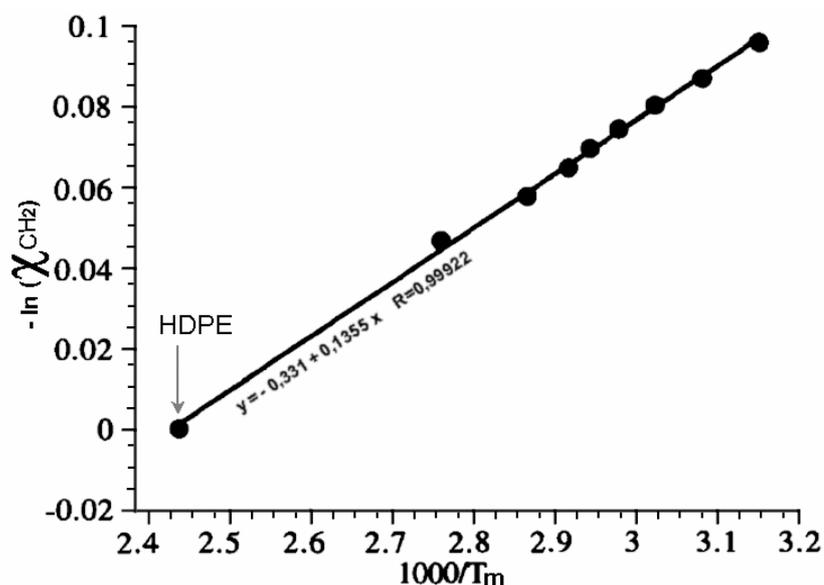


Figura 27: Relação entre fração molar de CH<sub>2</sub> e temperatura de fusão para n-alcanos e HDPE

Como os cristais parafínicos são formados por seqüências polimetilências, a presença de ramificações no polímero diminui a fração cristalina. Os grupos pendentes e os carbonos terciários (pontos de ramificação; *branch points*) formam então uma fase amorfa, de alta mobilidade. Polímeros com menor grau de cristalinidade apresentam menor rigidez e maior transparência, entre outras propriedades, sendo mais indicados para determinadas aplicações [130]. Polietilenos ramificados podem ser obtidos através de homopolimerização por via radicalar (PEBD) ou através de copolimerização por via catalítica, utilizando-se  $\alpha$ -olefinas (especialmente 1-buteno e 1-octeno) como comonômeros (PELBD) [3].

A Figura 28 exemplifica os tipos de estrutura e morfologia que podem ser obtidos para o polietileno e seus copolímeros com  $\alpha$ -olefinas (EO) ou estireno (ES) [131]. Nos quadros "a" e "b" desta figura é possível observar que dobras e terminais de cadeia, ramificações e alças frouxas (*loose loops*) compõem a fase amorfa. Moléculas de ligação que atuam como pontes entre cristalitos diferentes também atravessam esta região amorfa.

Os termos "plastômero" e "glastômero" presentes na figura são relativamente

recentes na literatura científica. Glastômero é um material que pode apresentar comportamento vítreo ou elastomérico dependendo da velocidade do esforço mecânico aplicado [132]. Plastômeros são materiais que apresentam propriedades intermediárias entre termoplásticos e elastômeros, sendo menos densos do que PELBD, e utilizados como aditivos para aumentar a resistência ao impacto do polipropileno [133].

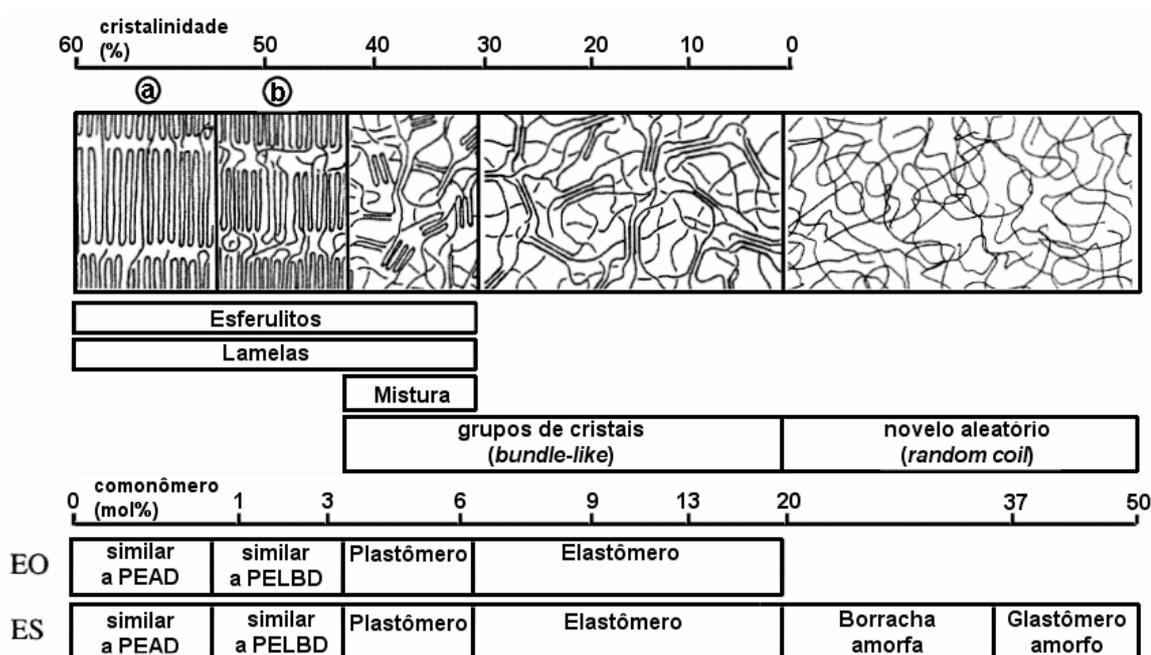


Figura 28: Estrutura e morfologia de diferentes tipos de PE e copolímeros

### 2.8.2 - Transição vítrea do polietileno

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é aquela que, durante o aquecimento de um polímero, marca a passagem reversível de um estado vítreo a um estado borrachoso. No nível molecular, isto representa que a esta temperatura as cadeias do polímero possuem energia suficiente para se movimentarem umas em relação às outras. Esta transição é associada à parte amorfa do polímero. Em materiais poliméricos altamente cristalinos os fenômenos relacionados à transição vítrea podem ser difíceis de detectar [134].

Como a transição vítrea está intimamente associada a polímeros amorfos, e polietileno é um polímero em geral cristalino, a determinação da  $T_g$  do polietileno é

problemática. Há mais de 30 anos não há consenso sobre "qual é a  $T_g$  do polietileno". Esta questão apresenta dificuldades adicionais, uma vez que são observadas ao menos três transições de segunda ordem para o polietileno. Estas transições são denominadas  $\alpha$  (entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão),  $\beta$  (de 200 a 280 K) e  $\gamma$  (em torno de 140-150 K) [135,136]. Como a transição  $\alpha$  é observada por DMA (análise dinâmico-mecânica) para vários polímeros cristalinos, ela é considerada um processo de relaxamento de cadeias dentro da fase cristalina.

Utilizando amostras de polietileno com  $M_n$  de  $1 \cdot 10^4$  a  $5 \cdot 10^4$  e ramificações até 30 %, Tanaka elaborou uma relação empírica entre o teor de ramificações curtas e a  $T_g$  do polímero [137]. Ele observou que acima de  $2 \cdot 10^4$  o peso molecular exerce pouca ou nenhuma influência na  $T_g$ , embora abaixo deste valor a temperatura de transição seja mais baixa para cadeias mais curtas, indicando um efeito dos terminais de cadeia na mobilidade do polímero.

Recentemente, Boyanova e Fakirov fizeram uma pequena revisão das diferentes atribuições de  $T_g$  para o polietileno nos últimos anos [138], indicando que os valores encontrados na literatura científica variam de  $-125^\circ \text{C}$  a  $-25^\circ \text{C}$ , ou seja, quase toda a faixa na qual são observadas as transições  $\beta$  e  $\gamma$ .

Boyer propôs um modelo para conciliar os muitos dados experimentais e as diferentes interpretações acerca da transição vítrea do polietileno [139]. Este modelo, ilustrado na Figura 29, prevê duas transições vítreas distintas para o polietileno. A mais alta,  $T_g(U)$  estaria relacionada a uma região de pouca mobilidade, fronteira aos domínios cristalinos, composta por moléculas de ligação e segmentos de cadeia que formam alças frouxas (*loose loops*). A transição de menor temperatura,  $T_g(L)$ , estaria relacionada à fase amorfa propriamente dita, com moléculas excluídas dos cristais. A extrapolação de diversos dados experimentais feita por Boyer (Figura 29) indica uma  $T_g$  igual a 195 K,  $-78^\circ \text{C}$ , para uma amostra completamente amorfa.

A variação dos valores de  $T_g$  com o grau de cristalinidade está de acordo com as observações de Tanaka [137], uma vez que o aumento do número de ramificações também reduz a cristalinidade.

A transição de mais baixa temperatura, identificada como  $T_{\gamma}$ , em torno de 148

K (-125° C), estaria relacionada ao movimento de seqüências lineares curtas, de cerca de 4 unidades metilênicas, não podendo corresponder à transição vítrea, que prevê a mobilidade de seqüências longas.

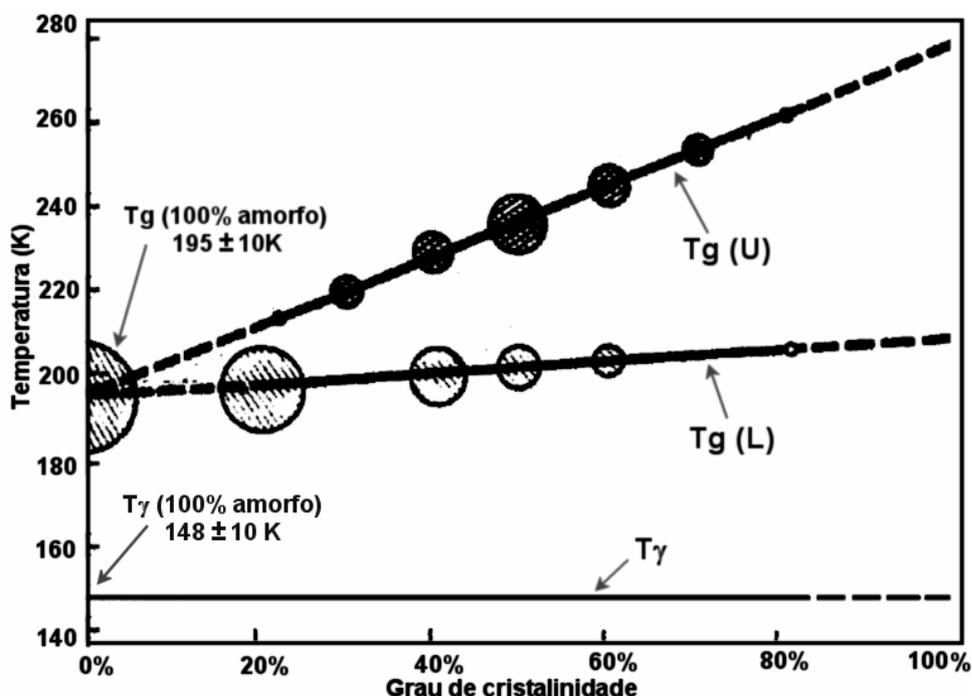


Figura 29: Temperaturas de transição vítrea para PE segundo modelo de Boyer <sup>a</sup>

Gaur e Wunderlich publicaram em 1980 um artigo concordando com a interpretação de Boyer, com resultados indicando que o movimento molecular de larga escala em polietilenos semicristalinos cessa a 237 K (-36° C). Entre 220 e 120 K (-53° e -153° C) se observa uma outra transição, porém esta é relacionada ao equilíbrio conformacional *trans-gauche*, que envolve seqüências metilênicas curtas [140].

## 2.9 - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

O termo elastômero é aplicado a materiais macromoleculares que apresentam baixo módulo e uma larga faixa de elasticidade à temperatura ambiente [141]. As

<sup>a</sup> Referência [139]. Os círculos sugerem a intensidade da transição.

propriedades mecânicas dos elastômeros são melhoradas através de reticulação (vulcanização), gerando ligações covalentes entre as cadeias do polímero. Desta forma, os principais elastômeros comerciais, como a borracha vulcanizada, são materiais termorrígidos, o que gera problemas de processamento [142] e reciclagem [143].

No entanto, copolímeros em bloco que apresentam domínios rígidos e elastoméricos também apresentam propriedades elastoméricas. O principal exemplo deste tipo de polímero é o poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno), também chamado de SBS. Neste material os domínios rígidos formados pelos blocos de poliestireno atuam como reticulação física (ou "não covalente"), enquanto os segmentos de polibutadieno formam uma fase elastomérica, de alta mobilidade [144].

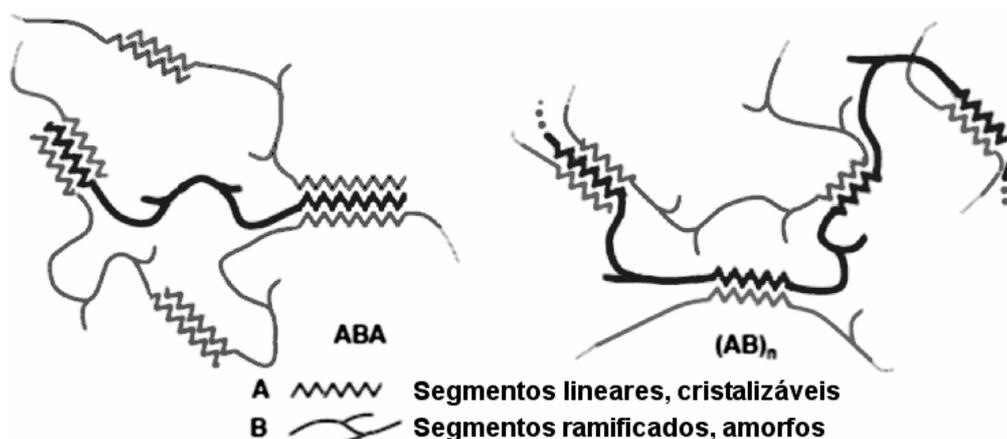


Figura 30: Modelos de elastômeros termoplásticos

A formação de ligações cruzadas pelo processo de vulcanização é irreversível. Porém, em materiais como o SBS, as ligações intermoleculares que formam os domínios rígidos podem ser quebradas reversivelmente através de aquecimento ou pela ação de solventes adequados. Logo, estes copolímeros podem ser fundidos ou dissolvidos e solidificados novamente, apresentando ao mesmo tempo propriedades de termoplásticos e de elastômeros. Para esta classe de materiais foi criado o termo "elastômero termoplástico" [145]. A Figura 30 representa a estrutura de termoplásticos semicristalinos do tipo ABA e (AB)<sub>n</sub>.

### 3 - OBJETIVOS

O objetivo geral desta Tese foi investigar a atividade catalítica para a polimerização de etileno e olefinas com complexos de níquel do tipo (DAD)NiX<sub>2</sub> (onde DAD é um ligante contendo uma unidade diazadieno e X é um haleto ou pseudo-haleto) ativados por metilaluminoxano (MAO).

Os objetivos específicos desta Tese foram:

1. Estudar a polimerização de  $\alpha$ -olefinas e de etileno e estabelecer a relação entre as condições de polimerização e as estruturas dos polímeros obtidos;
2. Comparar essas condições de polimerização para catalisadores de estruturas diferentes;
3. Estabelecer condições de reação para a obtenção de polímeros com estruturas cristalinas e amorfas mantendo um caráter de polimerização viva ou controlada;
4. Desenvolver uma metodologia que permita preparar um PE homopolímero em blocos contendo seqüências lineares e ramificadas.
5. Caracterizar os materiais produzidos quanto à estrutura e às propriedades físicas.

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 - LISTA DOS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS

Ácido acético (Vetec PA ou Aldrich 99%), ácido clorídrico (solução 37%, Merck PA ou Aldrich "grau reagente"), hidreto de cálcio (em pó ou em pedaços, Aldrich 90-95%), sódio (pedaços em querosene, Aldrich 99%), benzofenona (Aldrich >99%), estireno (Aldrich >99%), *sec*-butil-lítio (Aldrich, 1,0 M em ciclo-hexano), isododecano (doação BASF) e acetona (Vetec PA) foram utilizados sem purificação.

Nitrogênio (procedência Air Liquide) foi purificado passando por colunas de cobre ativado, peneira molecular e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Monômeros: 1-hexeno (97%), 1-octeno (99+%), 1-deceno (95%) e 1-dodeceno (93-95%) foram destilados a partir de CaH<sub>2</sub> em vácuo. 1-Hexadeceno (92%) e 1-octadeceno (90%) foram agitados com CaH<sub>2</sub> e filtrados em vidro sinterizado sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Todas as  $\alpha$ -olefinas foram de procedência Acros. O etileno utilizado foi de procedência Air Liquide, de alta pureza, e purificado adicionalmente passando por colunas de cobre ativado e peneira molecular (mistura 3A e 13X).

O tolueno utilizado no IMA/UFRJ foi doado pela Ipiranga petroquímica enquanto aquele utilizado no LCPO/ENSCP/B foi de origem comercial (Aldrich >99%). Este solvente seco foi preparado por dois métodos diferentes: a) destilado com sódio e benzofenona e utilizado prontamente ou armazenado em frasco Schlenk sobre peneira molecular ativada em atmosfera de N<sub>2</sub>; b) destilado a partir de CaH<sub>2</sub> e armazenado sob N<sub>2</sub> após tratamento com estireno e *sec*butil-lítio, sendo novamente destilado sob N<sub>2</sub> antes de ser utilizado.

Tetra-hidrofurano (Aldrich >99%), diclorometano (Vetec PA ou Aldrich 99,6%), clorofórmio (Vetec PA ou Aldrich 99,8%), clorobenzeno (Aldrich 99%) e acetonitrila (Vetec PA ou Aldrich 99%) foram tratados com CaH<sub>2</sub> para remoção de umidade e estabilizadores e em seguida destilados sob vácuo ou atmosfera controlada. 1,2,4-Triclorobenzeno utilizado em cromatografia foi filtrado em terra diatomácea e vidro sinterizado antes de ser utilizado.

Acenaftenoquinona (grau técnico), butanodiona (97%), glioxal (solução 40% em H<sub>2</sub>O), 2,6-di*is*opropilanilina (97%), 2-*terc*-butilanilina (99%), 2,6-dimetilanilina (99%), 2-trifluorometilanilina (99%), dibromo(dimetoxietano)níquel(II) (97%) foram de

procedência Aldrich e usados sem purificação.

O metilaluminoxano (MAO, solução a 10% em tolueno) utilizado no IMA/UFRJ foi de procedência Akzo-Nobel; aquele utilizado no LCPO/ENSCPБ era de procedência Aldrich.

Os demais materiais utilizados foram de origem comercial e utilizados sem tratamento ou purificação.

#### 4.2 - LISTA DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além da aparelhagem convencional de laboratório, incluindo vidrarias diversas e linhas de vácuo e nitrogênio para manipulações em atmosfera controlada, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- » Espectrômetro de NMR Varian Inova 300 <sup>a</sup>
- » Espectrômetro de NMR Bruker <sup>b</sup>
- » Espectrofotômetro de infravermelho Nicolet Magna <sup>c</sup>
- » Calorímetro TA Instruments Q100 DSC <sup>b</sup>
- » Difratorômetro de raios-X Rigaku Miniflex <sup>a</sup>
- » Difratorômetro de raios-X Bruker AXS CCD <sup>d</sup>
- » Sistema cromatográfico Varian 5500 <sup>b</sup>
- » Sistema cromatográfico Waters <sup>a</sup>
- » Sistema cromatográfico Waters Alliance GPCV2000 <sup>b</sup>
- » Máquina de ensaios mecânicos Instron 2340 <sup>b</sup>
- » Reator de aço inoxidável (projetado no LCPO/ENSCPБ)<sup>b</sup>

a) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ;

b) Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCPБ (França);

c) Instituto de Química, UFRJ;

d) Laboratório de Difração de raios-X, UFF.

### 4.3 - DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 4.3.1 - Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Foram utilizados dois espectrômetros diferentes neste trabalho.

No LCPO/ENSCP/B foi utilizado um instrumento Bruker operando em 400 MHz para espectros de hidrogênio e 100 MHz para espectros de carbono usando soluções em  $\text{CDCl}_3$  e tubos de 5 mm de diâmetro. Neste sistema também foram realizados espectros bidimensionais HSQC de correlação  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  [146].

No IMA/UFRJ foi utilizado um espectrômetro Varian Inova operando a 300 MHz para hidrogênio (utilizando-se soluções em  $\text{CDCl}_3$  e tubos de 5 mm de diâmetro) ou 75 MHz para carbono (utilizando-se soluções em  $\text{CHCl}_3$  ou TCE e tubos de 10 mm de diâmetro contendo um capilar com  $\text{CDCl}_3$ ). Os polímeros mais cristalinos foram dissolvidos em TCE com aquecimento e as análises efetuadas a  $90^\circ\text{C}$ . Neste espectrômetro foram realizados espectros quantitativos de carbono utilizando a técnica de *inverse gated decoupling* (NMR/IG) [147].

Para os espectros de hidrogênio, a referência utilizada foi o pico de  $\text{CHCl}_3$  residual, observado a 7,26 ppm [148]. Para os espectros de carbono, foi utilizado o pico central dos grupos metilênicos, observado a 30,00 ppm. O número total de ramificações foi calculado através da equação da Figura 31. Sinais residuais de solventes foram identificados por comparação com dados da literatura [148] e, quando necessário, subtraídos da integração dos sinais do polímero.

$$br = 1000 \times \frac{2(I_{CH_3})}{3(I_{CH_2+CH} - I_{CH_3})}$$

Figura 31: Equação para cálculo de ramificações por  $^1\text{H}$ -NMR

A nomenclatura de Usami e Takayama [96] foi utilizada para se referir às ramificações observadas por NMR, e está exemplificada na Figura 21.

#### 4.3.2 - Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR das diiminas e dos complexos de níquel foram obtidos no laboratório de análises do DQI/IQ/UFRJ, utilizando-se um espectrofotômetro Nicolet

Magna. Para as análises na região de média frequência (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) as amostras foram preparadas como pastilhas de KBr, enquanto na região de baixa frequência (600 a 50  $\text{cm}^{-1}$ ) utilizaram-se emulsões em óleo mineral entre janelas de polietileno.

### 4.3.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises térmicas por DSC foram feitas no LCPO/ENSCP, utilizando um sistema TA Instruments Q100 DSC. As amostras, cerca de 10 mg, foram pesadas e seladas em cápsulas de alumínio. Todas as amostras sofreram um primeiro aquecimento para apagar a memória térmica do material, passando a seguir por resfriamento e novo aquecimento com aquisição de dados, usando uma taxa de 10°  $\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Visando diminuir o tempo de análise e minimizar o risco de decomposição térmica, para as amostras menos cristalinas foi utilizada a faixa de -100 ° a 100 ° C, enquanto que para as amostras com maior cristalinidade utilizou-se a faixa de -100° a 150° C.

Os valores de  $T_g$ ,  $T_m$  e  $\Delta H_m$  foram obtidos a partir da segunda curva de aquecimento, enquanto os valores de  $T_c$  foram obtidos na primeira curva de resfriamento. A fração cristalina ( $X_c$ ) foi calculada utilizando o valor de  $\Delta H_m = 273 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  para uma amostra de PE 100% cristalina [149].

Para algumas amostras foram conduzidos ensaios de autonucleação e recozimento sucessivos (SSA). Estes ensaios consistem em uma série de aquecimentos e resfriamentos visando o fracionamento das cadeias (ou seqüências cristalizáveis) em cristais de espessura / temperatura de fusão decrescente. A Figura 32 ilustra este experimento [150].

As temperaturas de fracionamento foram selecionadas após uma análise de rotina de DSC de modo que  $T_1$  fosse superior à máxima do pico de fusão ( $T_m$ ) porém inferior ao limite máximo deste pico, que a cada etapa de fracionamento a temperatura fosse cerca de 5° C inferior à anterior e que a temperatura final de fracionamento  $T_n$  fosse próxima do limite inferior do pico de fusão. Os experimentos estão descritos em maiores detalhes na seção de resultados.

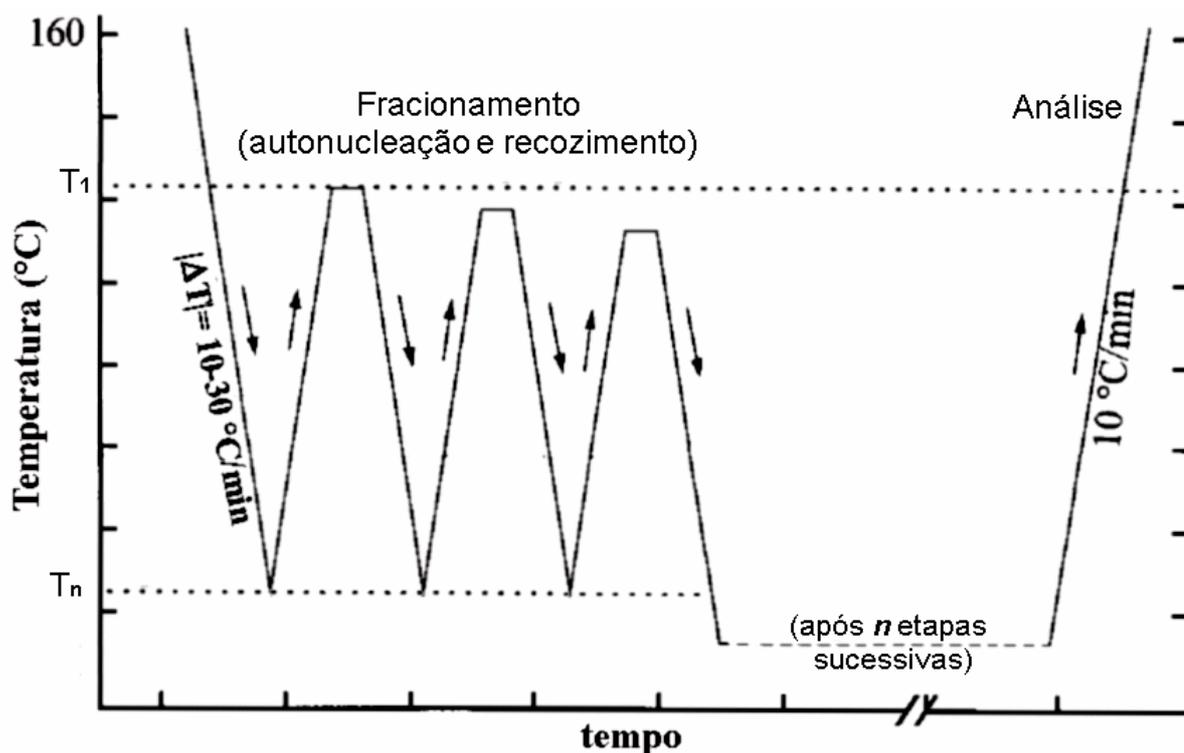


Figura 32: Fracionamento por autonucleação e recozimento sucessivos (SSA)

#### 4.3.4 - Espalhamento de raios-X em alto ângulo (WAXS)

Os ensaios de WAXS foram realizados em um aparelho Rigaku Miniflex pertencente ao IMA/UFRJ. As análises foram feitas à temperatura ambiente, utilizando-se uma varredura em  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $50^\circ$ . As amostras foram preparadas como filmes finos, utilizando-se uma prensa a  $150^\circ\text{C}$ . Após prensagem os filmes foram resfriados ao ar.

Os dados de WAXS foram tratados matematicamente utilizando o programa FitYK 0.7.6 [151]. Os sinais (picos e halo amorfo) foram ajustados como funções gaussianas. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras foi calculado através da relação entre a área dos picos e a área total do perfil de espalhamento.

#### 4.3.5 - Difração de raios-X em monocristal (XRD)

A lenta evaporação de uma solução do composto  $(\text{F}_3\text{CPh})_2\text{BIBN}$  em  $\text{CHCl}_3$  forneceu um monocristal adequado para estudos de difração de raios-X. Um monocristal é um cristal que não apresenta defeitos, permitindo, através do tratamento matemático dos dados de difração, a determinação das estruturas

cristalina e molecular [152].

A coleta de dados do experimento de XRD foi efetuada no laboratório de cristalografia LDRX da Universidade Federal Fluminense. O equipamento utilizado foi um difratômetro Enraf Nonius Kappa CCD com detector plano fabricado pela Bruker AXS, com radiação Mo K $\alpha$  ( $\lambda=0,71073$  Å) e operando a 25° C.

Foram utilizados os programas de computador: COLLECT [153], para coleta de dados; PhiChi [154], para refinamento de cela cristalina; DIRAX [155], para redução de dados; SHELXS-97 [156], para resolução da estrutura; e SHELXL-97 [157], para o refino da estrutura. Os gráficos foram preparados utilizando-se os programas ORTEP-3 [158] e rotinas WinGX [159].

#### **4.3.6 - Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)**

Foram utilizados três sistemas distintos de cromatografia.

As análises em CHCl<sub>3</sub> foram realizadas em um equipamento pertencente ao IMA/UFRJ. Foi utilizado um sistema Waters operando a 40° C equipado com um detector de índice de refração Waters 510 e operando com uma vazão de 1,0 ml·min<sup>-1</sup>. A calibração foi feita com padrões monodispersos de PS.

As análises em THF foram realizadas em um equipamento pertencente ao LCPO/ENSCP. Foi utilizado um sistema Varian operando à temperatura ambiente equipado com um detector de índice de refração Varian RI4 e operando com uma vazão de 0,7 ml·min<sup>-1</sup>. A calibração foi feita com padrões monodispersos de PS.

As análises em TCB foram realizadas em um equipamento pertencente ao LCPO/ENSCP. Foi utilizado um sistema Waters Alliance GPCV2000 operando a 150° C equipado com detectores de índice de refração e viscosimétrico Waters operando com uma vazão de 0,7 ml·min<sup>-1</sup>. A calibração foi feita com padrões monodispersos de PS.

#### **4.3.7 - Ensaios de tração**

Os ensaios de tração foram realizados em uma Instron 2340 pertencente ao LCPO/ENSCP. Os polímeros testados foram prensados a 150° C na forma de filmes de 0,5 mm de espessura e os corpos de prova foram cortados no formato de 8×1 cm. As análises foram realizadas à temperatura ambiente e à velocidade

constante de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  em séries de cinco repetições para cada amostra de polímero.

#### 4.4 - SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES E SEUS PRECURSORES

Os pré-catalisadores utilizados neste trabalho de tese, 6 complexos de níquel e um complexo de ferro, foram preparados conforme descrito pelas equações (8)-(14). Também estão descritas aqui as sínteses do isotiocianato de níquel, equação (1); de 5 ligantes diimínicos, equações (2) a (6); e de um ligante do tipo diiminopiridina, equação (7).

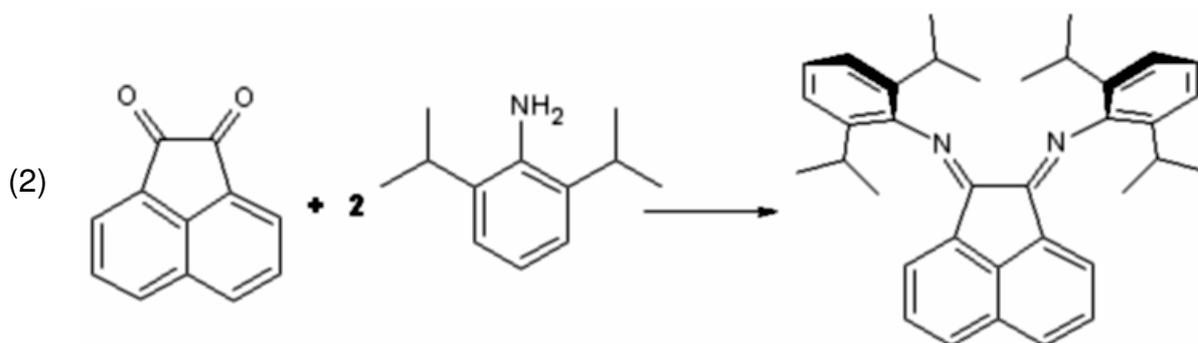
##### 4.4.1 - Síntese do isotiocianato de níquel $\text{Ni}(\text{NCS})_2$



$\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (10 g, 40 mmol) foi dissolvido em 100 ml de ácido acético e, à parte,  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (7,6 g, 100 mmol) foi dissolvido em 30 ml de ácido acético (em ambos os casos são necessários aquecimento moderado e agitação vigorosa). As duas soluções foram reunidas observando-se a formação de um precipitado amarelo escuro. Esta mistura permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 2h, sendo em seguida filtrada obtendo-se um sólido amarelo, lavado com várias porções de acetona e THF para remover resíduos de ácido, e seco *in vacuo*. Rendimento: 5,7 g (83%). O espectro FTIR indica um composto puro e anidro, não apresentando sinais de água de cristalização, ácido acético ou acetato [160].

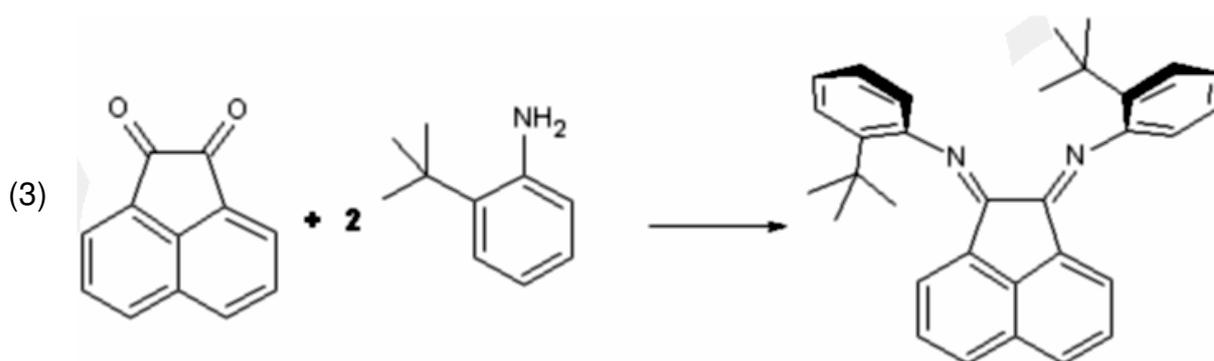
Diferentemente dos haletos de níquel, como  $\text{NiBr}_2$  e  $\text{NiCl}_2$ , o  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$  não é higroscópico ou deliquescente, embora tenha sido armazenado em dessecador por segurança.

#### 4.4.2 - Síntese da diimina (*i*Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN



2,6-Diisopropilanilina (4,6 ml, 2,76 mmol) foi adicionada lentamente a uma dispersão de acenafteñoquina (2,0 g, 11 mmol) em 20 ml de AcOH. A mistura em seguida foi aquecida ao refluxo, observando-se uma mudança de cor (o meio torna-se marrom escuro) e a formação de um precipitado amarelado. Após 2 h o meio de reação foi resfriado e um sólido amarelo foi isolado por filtração, sendo lavado com pequenas porções de MeOH e seco *in vacuo*. Rendimento: 4,85 g (9,7 mmol; 88%). P.f. 287-291 ° C. O sólido foi caracterizado como sendo a diimina (*i*Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN pelo seu espectro de NMR ( $\delta$  in ppm): 0,98 (d, 12H); 1,24 (d, 12H); 3,03 (m, 4H); 6,63 (d, 2H); 7,36 (dd, 2H); 7,87 (d, 2H). Parte dos sinais foi encoberta pelo sinal residual do solvente, mas as observações estão de acordo com resultados publicados [161].

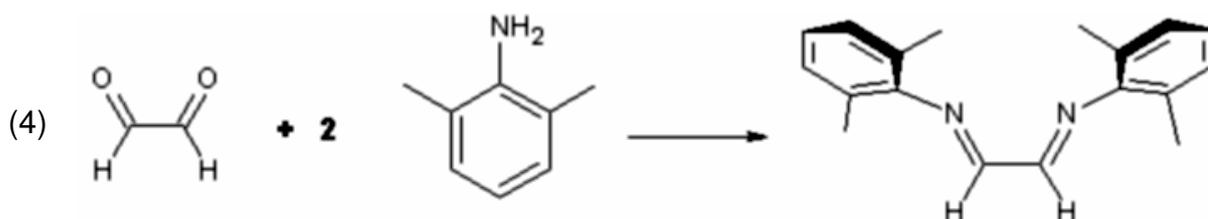
#### 4.4.3 - Síntese da diimina (*t*BuPh)<sub>2</sub>BIAN



2-*Terc*-butilanilina (4,0 ml, 2,78 mmol) foi adicionada lentamente a uma dispersão de acenafteñoquina (2,0 g, 11 mmol) em 20 ml de AcOH. A mistura em seguida foi aquecida ao refluxo, observando-se uma mudança de cor (o meio torna-se marrom escuro) e a formação de um precipitado. Após 2 h o meio de reação foi resfriado e um sólido alaranjado foi isolado por filtração, sendo lavado com

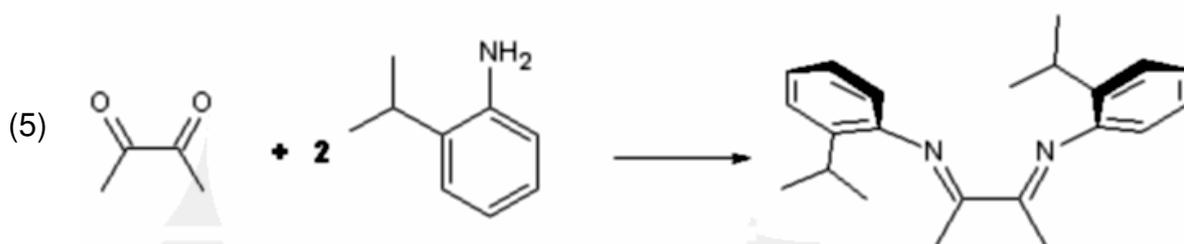
pequenas porções de MeOH e seco *in vacuo*. Rendimento: 2,67 g (6,0 mmol; 55%). P.f. 197-201 ° C. O sólido foi caracterizado como sendo a diimina (tBuPh)<sub>2</sub>BIAN pelo seu espectro de NMR ( $\delta$  in ppm): 1,40 (s, 18H); 6,84 (d, 2H); 6,94 (m, 2H); 7,22 (m, 4H); 7,37 (dd, 2H); 7,54 (m, 2H); 7,87 (d, 2H).

#### 4.4.4 - Síntese da diimina (Me<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIEN



Foi adicionado 1,0ml de solução aquosa de Glioxal (comercial a 40% p/p, 6,9 mmol) a 15ml de MeOH e 0,1mL AcOH. Em seguida, 2,6-dimetilanilina (2,2mL, 18 mmol) foi adicionada lentamente e a mistura aquecida ao refluxo por 30 min, observando-se o aparecimento de uma coloração amarela no meio, que vai se tornando mais intensa até a formação de um precipitado amarelo com sobrenadante laranja. O meio foi resfriado e o sólido separado por filtração, lavado com pequenas porções de MeOH e seco sob vácuo. Rendimento: 1,62 g (6,1 mmol; 89%). P.f. 115-118 ° C. O sólido foi caracterizado como sendo a diimina (Me<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIEN pelo seu espectro de NMR ( $\delta$  in ppm): 2,20 (s, 12H); 7,09 (d, 4H); 7,12 (dd, 2H); 8,12 (s, 2H).

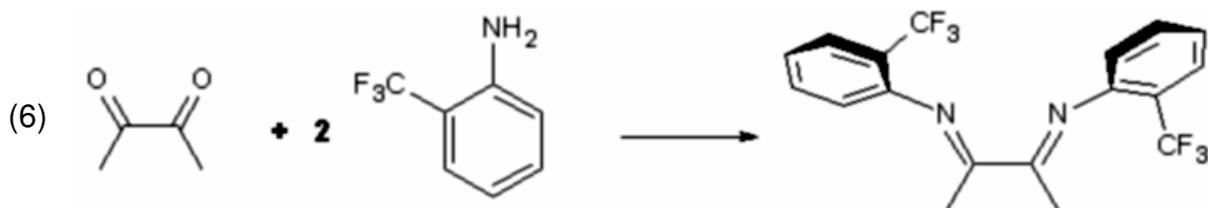
#### 4.4.5 - Síntese da diimina (iPrPh)<sub>2</sub>BIBN



Este composto foi preparado conforme a reação (5), fazendo parte de um estudo anterior [162].

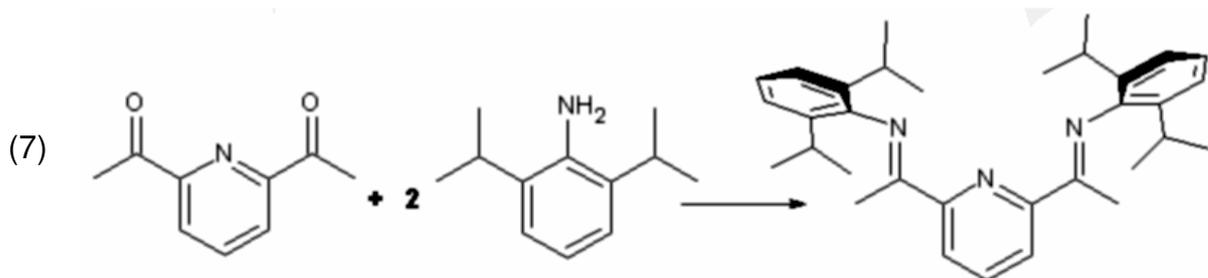
O sólido foi caracterizado como sendo a diimina (iPrPh)<sub>2</sub>BIBN pelo seu espectro de NMR ( $\delta$  in ppm): 1,20 (d, 12H); 2,16 (s, 6H); 2,96 (m, 2H); 6,61 (dd 2H); 7,15 (m, 4H); 7,32 (dd, 2H).

#### 4.4.6 - Síntese da diimina (F<sub>3</sub>CPh)<sub>2</sub>BIBN



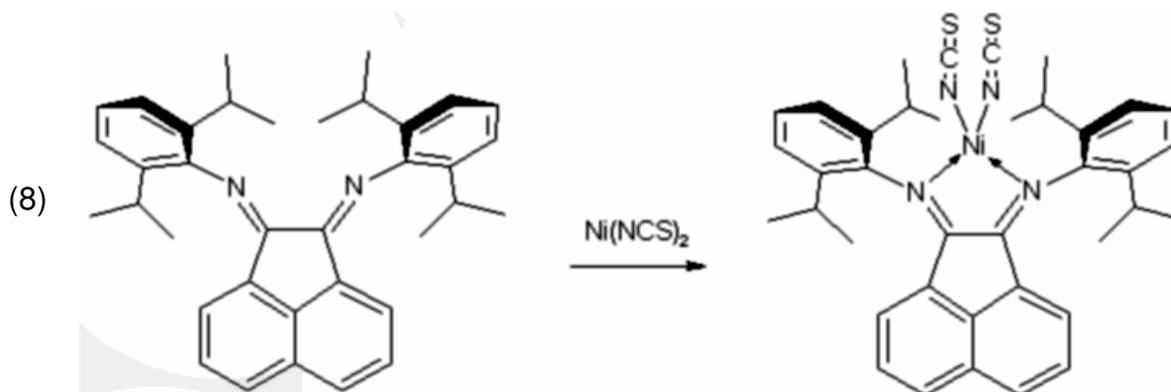
2-(Trifluorometil)anilina (0,6 ml, 4,8 mmol) foi adicionada lentamente a uma solução de 2,3-butanodiona (0,2 ml, 2,3 mmol) em 15 ml de tolueno. Após a adição de 0,1 ml de ácido acético, a mistura foi aquecida ao refluxo por 2 h. Parte do solvente foi evaporada em linha de vácuo e um sólido amarelo foi isolado por filtração, sendo lavado com pequenas porções de MeOH e seco *in vacuo*. Rendimento: 0,30 g (35%). P.f. 159° C. O sólido foi caracterizado como sendo a diimina (F<sub>3</sub>CPh)<sub>2</sub>BIBN pelo seu espectro de NMR ( $\delta$  in ppm): 2.12 (s, 6H); 6.77 (d, 2H); 7.20 (dd, 2H); 7.53 (dd, 2H); 7.68 (d, 2H). Monocristais deste composto foram obtidos após a lenta evaporação de uma solução em CHCl<sub>3</sub>, o que permitiu que um estudo cristalográfico fosse realizado.

#### 4.4.7 - Síntese do ligante (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIDPY



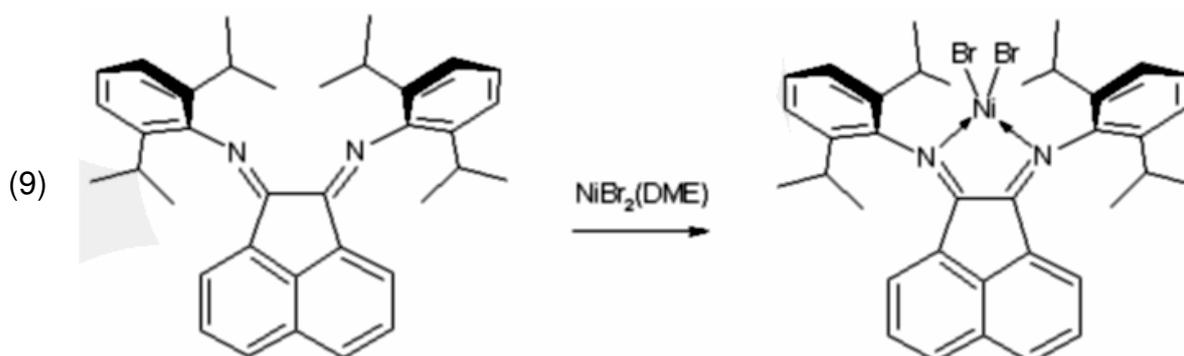
2,6-Diacetilpiridina (1,5 g, 9,2 mmol) foi dissolvida em 25 ml de EtOH seco. A esta solução foi adicionada lentamente 2,6-diisopropilanilina (3,5 ml), e gotas de ácido acético (catalisador). A mistura foi aquecida ao refluxo por 20h, obtendo-se um sólido amarelo claro. A análise de NMR deste sólido indicou se tratar de uma mistura da diiminopiridina com um intermediário (ceto-iminopiridina). O sólido foi ressuspenso em EtOH seco e mais 2 ml da anilina foram adicionados, e esta nova mistura aquecida ao refluxo por 10h. Ao final obteve-se o produto (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIDPY como um sólido de cor amarela intensa. Rendimento: 3,0 g (67% em relação à diacetilpiridina).

#### 4.4.8 - Síntese do complexo $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$



$Ni(NCS)_2$  (250 mg, 1,44 mmol) e  $(iPr_2Ph)_2BIAN$  (700 mg, 1,4 mmol) foram suspensos em 30 ml de MeCN e a mistura aquecida ao refluxo, produzindo uma solução escura. Após 2 h o aquecimento foi interrompido e a mistura resfriada e filtrada, obtendo-se um sólido marrom. O sólido foi recristalizado em MeCN obtendo-se o complexo  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$ . Rendimento: 700 mg (1,04 mmol, 72%). Análise elementar <sup>a</sup> (calculado para  $C_{38}H_{40}N_4NiS_2$ ): C 67.56% (67.10%), H 5.97% (5.92%), N 8.29% (8.58%).

#### 4.4.9 - Síntese do complexo $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$



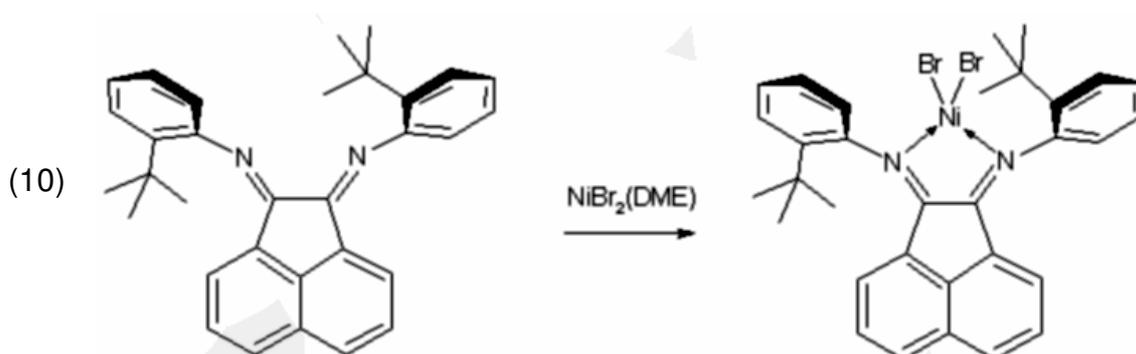
$NiBr_2(DME)$  (150 mg, 0,48 mmol) e  $(iPr_2Ph)_2BIAN$  (250 mg, 0,5 mmol) foram adicionados a 15 ml de  $CH_2Cl_2$ , formando-se uma solução castanho-avermelhada e um sólido amarelo. A mistura foi mantida em agitação à temperatura ambiente por

---

a) análise gentilmente realizada pelo Dr. José Manuel Laza da Euskal Herriko Unibertsitatea (Bilbao, Espanha)

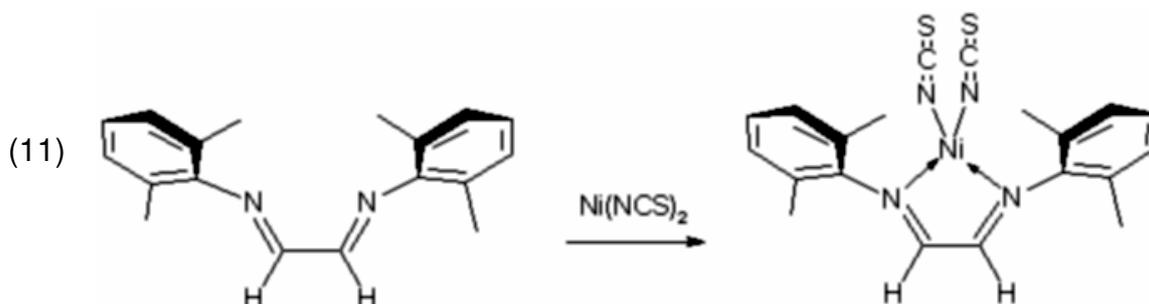
16 h, produzindo uma solução marrom. Em seguida, o solvente foi parcialmente evaporado em linha de vácuo obtendo-se um óleo marrom. Após a adição de 15 ml de ciclo-hexano observou-se a formação de um sólido castanho, que foi separado por filtração e seco *in vacuo*. Rendimento: 210 mg (0,30 mmol, 61%).

#### 4.4.10 - Síntese do complexo $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$



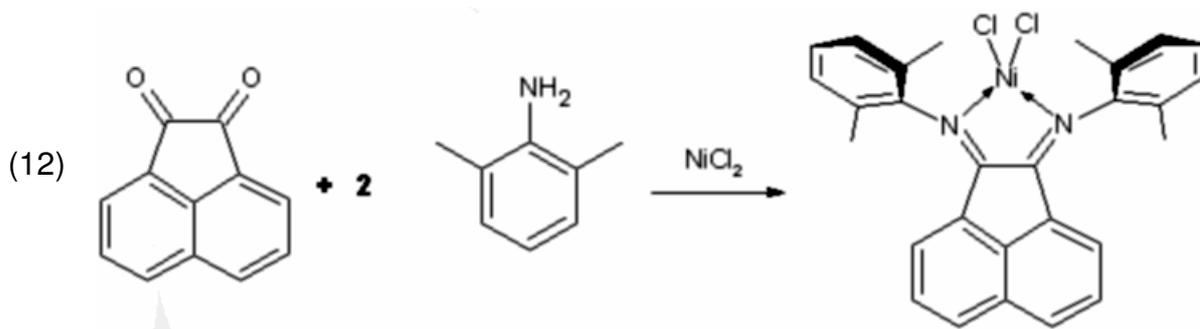
$\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (307 mg, 0,99 mmol) e  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}$  (400 mg, 0,9 mmol) foram suspensos em 8 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e a mistura foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 18 h, produzindo um sólido marrom. Este sólido foi filtrado e lavado com pequenas porções de ciclo-hexano, e a seguir seco *in vacuo*. Rendimento: 530 mg (0,80 mmol, 89%).

#### 4.4.11 - Síntese do complexo $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIEN}\cdot\text{Ni}(\text{NCS})_2$



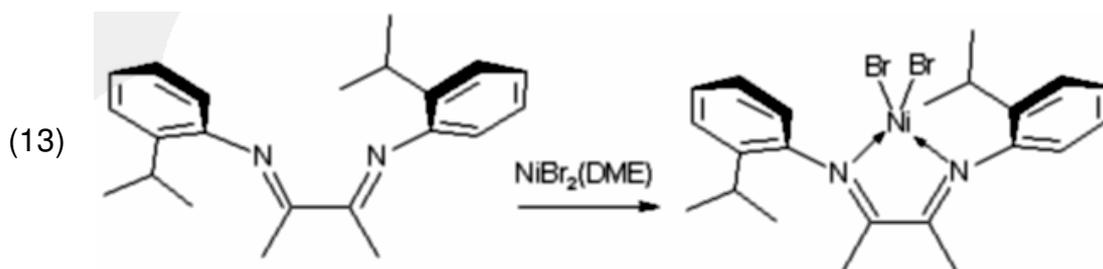
$\text{Ni}(\text{NCS})_2$  (200 mg, 1,15 mmol) e  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIEN}$  (300 mg, 1,14 mmol) foram suspensos em 30 ml de MeCN e a mistura aquecida ao refluxo, produzindo uma solução castanho-avermelhada. Após 2 h o solvente foi parcialmente evaporado e a mistura resfriada e filtrada, obtendo-se um sólido bege, lavado com MeCN frio. Rendimento: 390 mg (77%).

#### 4.4.12 - Síntese do complexo $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$



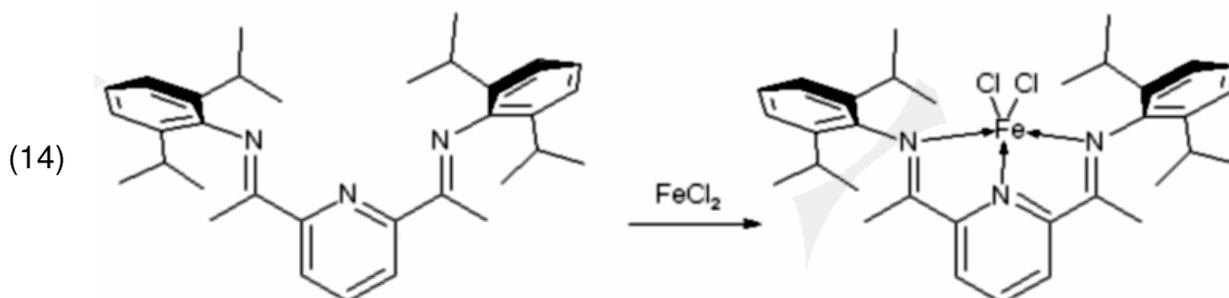
Este composto foi preparado conforme a reação (12), e fez parte de um estudo anterior [162].

#### 4.4.13 - Síntese do complexo $(i\text{PrPh})_2\text{BIBN}\cdot\text{NiBr}_2$



$\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (150 mg, 0,49 mmol) e  $(i\text{PrPh})_2\text{BIBN}$  (160 mg, 0,5 mmol) foram suspensos em 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e a mistura foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 18 h, produzindo um sólido marrom. Este material foi filtrado e lavado com pequenas porções de ciclo-hexano, e a seguir seco *in vacuo*, obtendo-se um sólido bege. Rendimento: 230 mg (0,42 mmol, 86%).

#### 4.4.14 - Síntese do complexo $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIDPY}\cdot\text{FeCl}_2$



Esta reação foi feita sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . 0,9 g da diiminopiridina  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIDPY}$  foi suspenso em 10 ml de BuOH seco. Esta mistura foi aquecida a

80° C e em seguida adicionou-se lentamente, via cânula, uma solução de 0,24 g de  $\text{FeCl}_2$  anidro em 20 ml de BuOH seco. Observou-se a formação de um precipitado azul escuro. Após o fim da adição o solvente foi parcialmente evaporado em linha de vácuo e 20 ml de  $\text{Et}_2\text{O}$  seco foram adicionados, resultando em um precipitado azul escuro e uma solução sobrenadante levemente amarelada. O sólido foi filtrado sob  $\text{N}_2$ , lavado com  $\text{Et}_2\text{O}$  seco e seco *in vacuo*. Rendimento: 0,98 g (86%). O nível de pureza do produto foi constatado através da sua atividade catalítica, comparável com aquela descrita na literatura científica [116].

Exposto ao ar, o sólido mantém sua coloração azul intensa por alguns dias, o que sugere uma certa estabilidade. Contudo, as soluções deste complexo em  $\text{CHCl}_3$  ou tolueno, quando expostas ao ar, mudam de cor em poucos instantes, tornando-se momentaneamente verdes e, por fim, amarelas.

## 4.5 - POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização foram realizadas utilizando-se três sistemas diferentes. A Figura 33 ilustra os sistemas de polimerização utilizados.

### 4.5.1 - Polimerização de $\alpha$ -olefinas em frasco Schlenk

As reações de polimerização de  $\alpha$ -olefinas foram realizadas em atmosfera controlada à pressão de 1 bar. Foi utilizada vidraria Schlenk armazenada em estufa a 150° C ou flambada sob vácuo. O complexo de níquel ( $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol), o solvente (10 - 100 ml) e o monômero (1 - 2 ml) foram transferidos sob  $\text{N}_2$ .

A polimerização foi iniciada com a adição de MAO (razão Al/Ni = 100 - 250). Esta razão Al/Ni foi escolhida de modo a: i) evitar desperdício deste reagente de alto custo, ii) minimizar efeitos colaterais de alquilalumínios, tais como transferência de cadeia [50], e iii) assegurar uma quantidade mínima para a ativação dos pré-catalisadores [56]. A temperatura foi controlada utilizando-se banhos termostáticos. Após o tempo desejado, as reações foram interrompidas adicionando-se uma solução de EtOH/HCl, observando-se a precipitação do polímero como um material branco ou incolor. Os polímeros foram lavados com EtOH e  $\text{Me}_2\text{CO}$  para remover resíduos de catalisador e monômero e secos a peso constante sob vácuo.

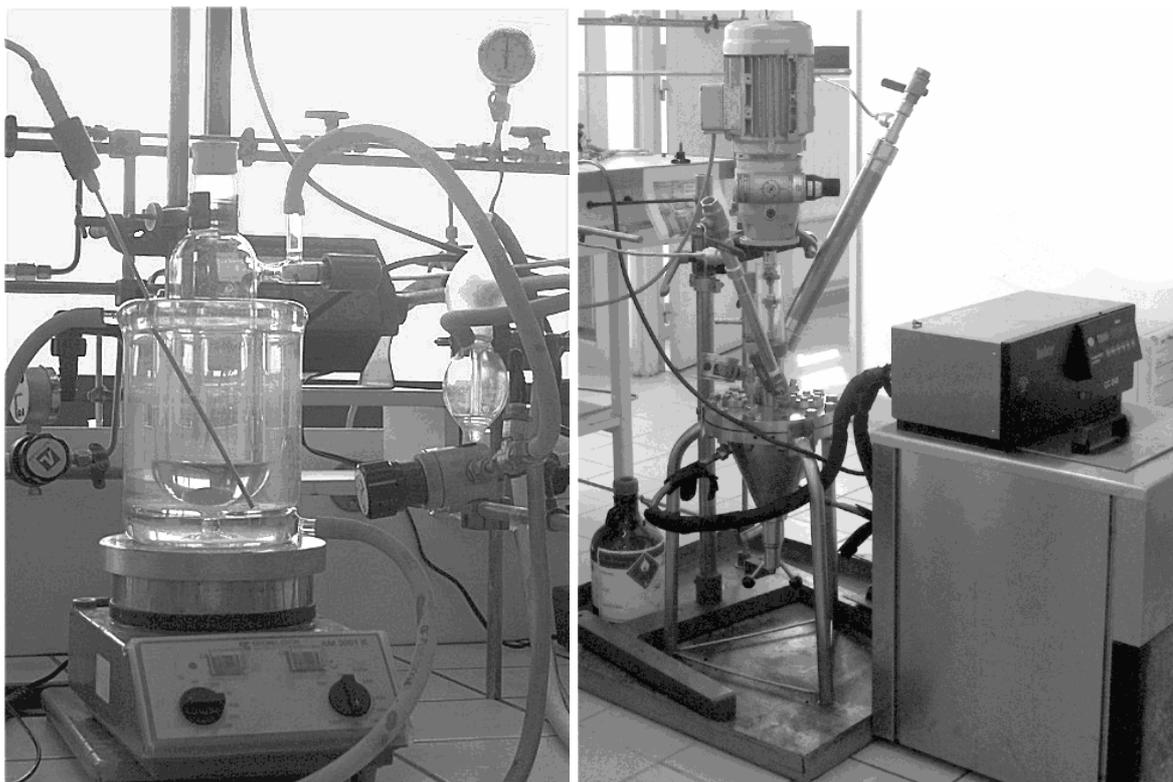


Figura 33: Sistemas de polimerização utilizados: frasco Schlenk e reator metálico

Para uma reação com ordem 1 para catalisador e monômero:

$$R_p = k \cdot [\text{cat}] \cdot [M] \quad \alpha = k \cdot [\text{cat}]_t$$

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_i} = \frac{-\Delta V}{V_i} \times \frac{1}{K} \quad K = 1 - \frac{D(M)}{D(P)}$$

$$f(t) = \ln\left(\frac{[M]_i}{[M]_t}\right) = \alpha \cdot t + b$$

$$\text{Atividade} = \alpha \cdot \frac{(60 \cdot 10^{-3} \cdot 84)}{([\text{cat}]_i \cdot [M]_i)}$$

Onde  $D(M)$  é a densidade da solução de monômero e  $D(P)$  é a densidade da solução de polímero. A atividade é expressa em  $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot (\text{mol}_{\text{cat}} \cdot \text{mol}_{\text{mon}} \cdot \text{h})^{-1}$ .

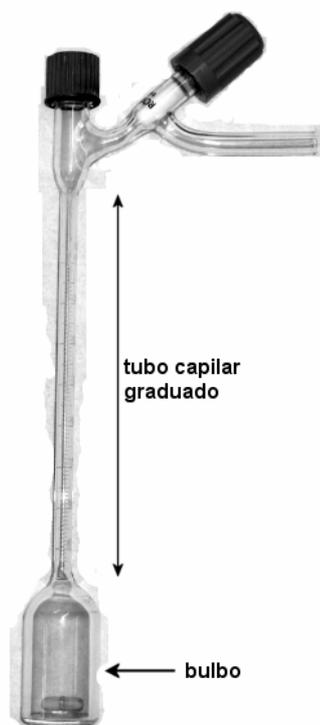


Figura 34: Foto de um dilatômetro utilizado para estudos cinéticos e equações que correlacionam a variação de volume com a atividade catalítica

#### 4.5.2 - Polimerização de 1-hexeno em dilatômetro

As polimerizações de 1-hexeno foram efetuadas sob atmosfera controlada em um dilatômetro tipo Schlenk com volume total de 16 ml ( Figura 34). A temperatura do sistema e dos reagentes foi controlada utilizando-se um banho termostático. Os reagentes foram introduzidos no bulbo do dilatômetro utilizando-se uma cânula, suficientemente longa e fina. Inicialmente foi introduzida uma solução em tolueno do pré-catalisador ( $4,5 \cdot 10^{-6}$  mol) e em seguida uma solução em tolueno contendo 1-hexeno (16 mmol) e MAO (1,0 mmol; Al/Ni = 220), iniciando-se a polimerização.

A cinética da reação de polimerização foi acompanhada observando-se a contração de volume no tubo capilar do dilatômetro. Após o tempo estipulado de 2h as reações foram interrompidas transferindo-se com uma cânula o conteúdo do dilatômetro para um béquer contendo uma solução de EtOH/HCl, observando-se a precipitação do polímero como um sólido incolor e amorfo. Os polímeros foram lavados com EtOH e Me<sub>2</sub>CO para remover resíduos de monômero e catalisador e secos sob vácuo a peso constante.

Os resultados de dilatometria foram tratados matematicamente, conforme as equações da Figura 34 [163].

#### 4.5.3 - Polimerização de etileno a 1 bar em frasco Schlenk

As reações de polimerização de etileno foram feitas em vidraria Schlenk flambada sob vácuo (Figura 33). O complexo pré-catalisador ( $1 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  mol) e o solvente foram introduzidos sob N<sub>2</sub> e em seguida o frasco foi purgado com fluxo de etileno (1 bar). A solução do pré-catalisador foi saturada com monômero sob agitação (ca. 15 min) e a polimerização foi iniciada com a adição de MAO (razão Al/Ni entre 100 e 250). A temperatura foi controlada através de banhos termostáticos. A reação foi terminada pela desativação do catalisador com uma solução de EtOH/HCl. O polímero foi obtido após precipitação em EtOH/Me<sub>2</sub>CO como uma massa incolor ou branca. Os polímeros foram lavados com EtOH e Me<sub>2</sub>CO em abundância para remover resíduos de catalisador e secos sob vácuo até peso constante.

#### 4.5.4 - Polimerização de etileno em reator de aço

As reações de polimerização sob pressão acima da ambiente (1 bar) foram

feitas em um reator de aço inoxidável localizado no LCPO/ENSCP (Figura 33) [164]. Primeiramente, o reator foi preparado através de aquecimento a  $150^{\circ}\text{C}$ , purgado com  $\text{N}_2$  a esta temperatura, e resfriado até a temperatura desejada em atmosfera controlada. Em seguida, o pré-catalisador ( $1 \cdot 10^{-5}$  mol) e o solvente (tolueno ou PhCl, 150 ml) foram adicionados sob  $\text{N}_2$ , e então o reator foi purgado com etileno. A solução do pré-catalisador foi saturada com etileno sob agitação (15 min). A polimerização foi iniciada através da adição de MAO (razão Al/Ni = 1500) sob etileno à pressão desejada para cada experimento (a partir do "cilindro de etileno para polimerização", Figura 35: A).

Neste sistema, a pressão de etileno pode ser controlada no decorrer da polimerização: reduzida através da abertura de um cilindro evacuado ("cilindro para controle de pressão", Figura 35: B), ou aumentada reabrindo-se o primeiro cilindro ou ajustando o manômetro principal (Figura 35: C).

As reações foram interrompidas adicionando-se uma solução de EtOH/AcOH e o polímero foi isolado por precipitação em EtOH. Os polímeros foram purificados dissolvendo-se em PhCl ou isododecano sob aquecimento e reprecipitando-se em EtOH. Depois de prensados entre folhas de papel de filtro para remover o excesso de solvente, os polímeros foram em seguida secados sob vácuo com aquecimento até peso constante.

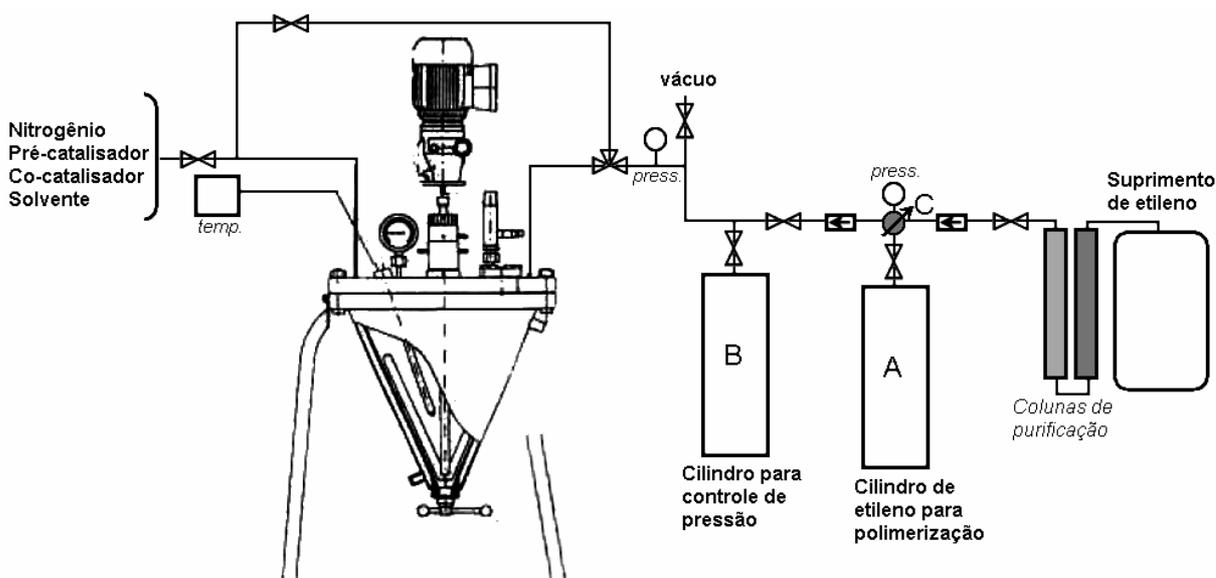


Figura 35: Esquema do sistema de polimerização em reator de aço

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - PRÉ-CATALISADORES

Uma série de ligantes do tipo  $\alpha$ -diimina foi sintetizada através de reações de condensação entre compostos dicarbonilados e anilinas substituídas. Estas diiminas formam compostos de coordenação (Figura 36) através de reações de troca de ligantes com sais de níquel, tais como  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  ou o aduto obtido dissolvendo-se  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$  em MeCN.

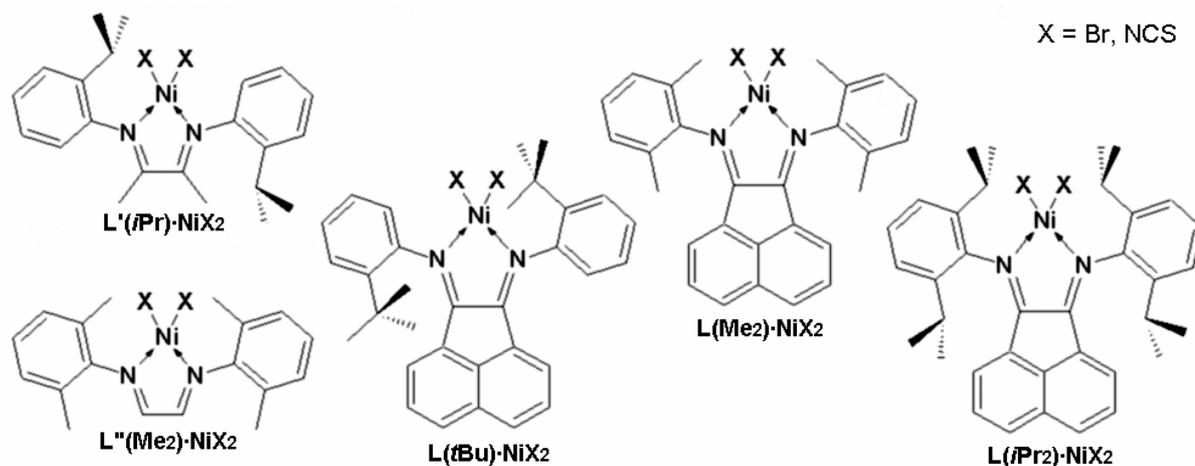


Figura 36: Estruturas dos complexos de níquel utilizados como pré-catalisadores.

#### 5.1.1 - Síntese e caracterização dos pré-catalisadores

As diiminas utilizadas para síntese dos pré-catalisadores foram preparadas através de reações de condensação entre compostos dicarbonilados e anilinas substituídas nas posições 2 e/ou 2 e 6. No complexo metálico, estes grupos substituintes vão se localizar acima e abaixo do plano do anel quelato que contém os átomos de níquel e nitrogênio (Figura 36), causando um impedimento estereoquímico no acesso ao centro metálico. A Figura 37 traz os espectros de  $^1\text{H}$ -NMR para as diiminas sintetizadas neste trabalho com atribuição dos sinais (baseada nos trabalhos dos grupos de Marder [165] e Elsevier [166]).

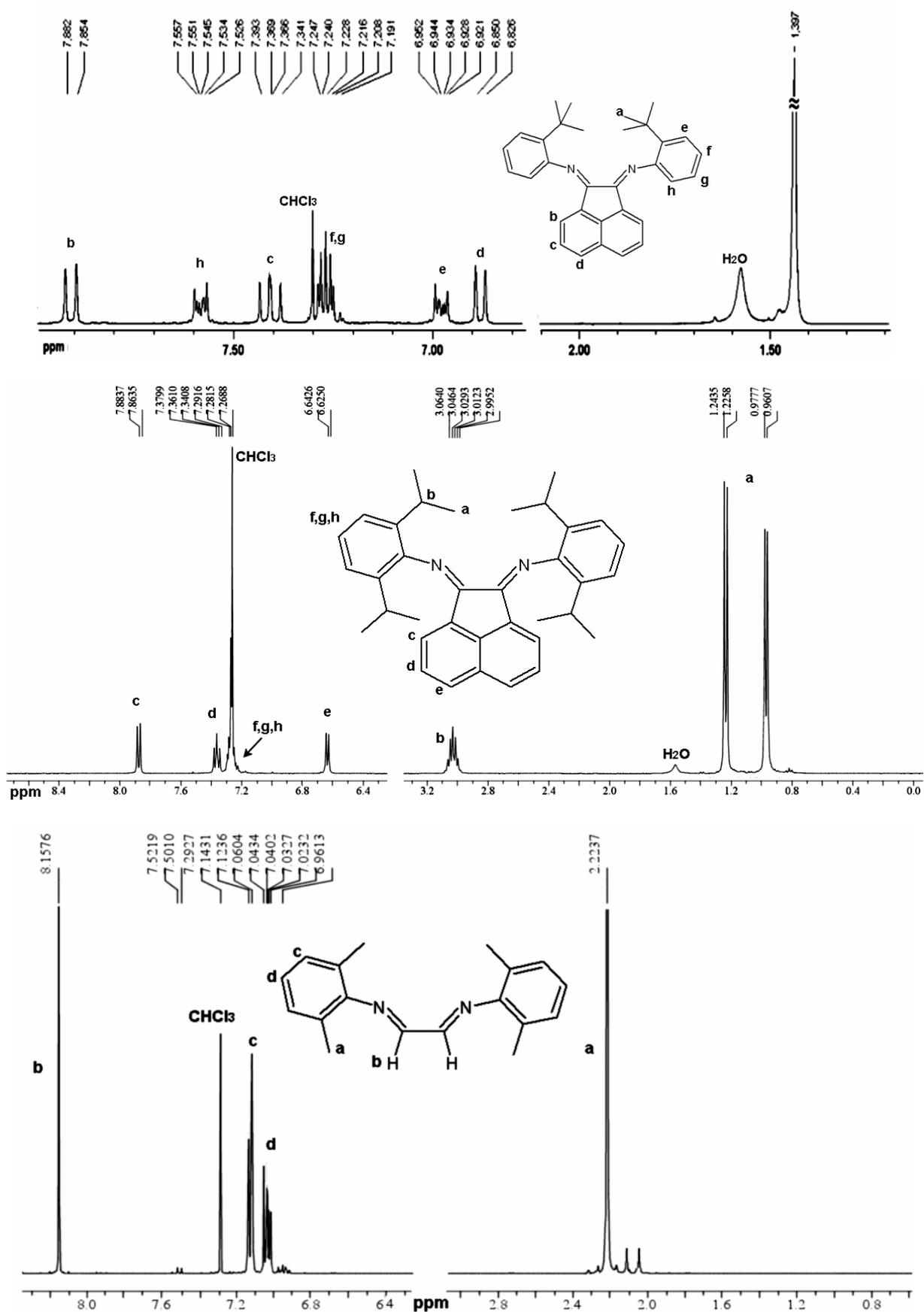


Figura 37: Espectros de  $^1\text{H-NMR}$  das diiminas  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}$ ,  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}$  e  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIEN}$

Na síntese dos pré-catalisadores, os precursores de níquel  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$  e  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot n\text{MeCN}$  produziram os respectivos complexos diimínicos em rendimentos semelhantes, superiores a 60% após purificação. Nestes complexos diimínicos o níquel assume uma geometria tetraédrica, correspondente a uma hibridação  $\text{sp}^3$  com dois elétrons desemparelhados. Assim, estes compostos são paramagnéticos, o que dificulta sua análise por NMR. Os complexos de níquel foram caracterizados por seus espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR). A Figura 38 traz os espectros da diimina  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}$  e de seus complexos com  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$  e  $\text{NiBr}_2$  com as principais atribuições de sinais.

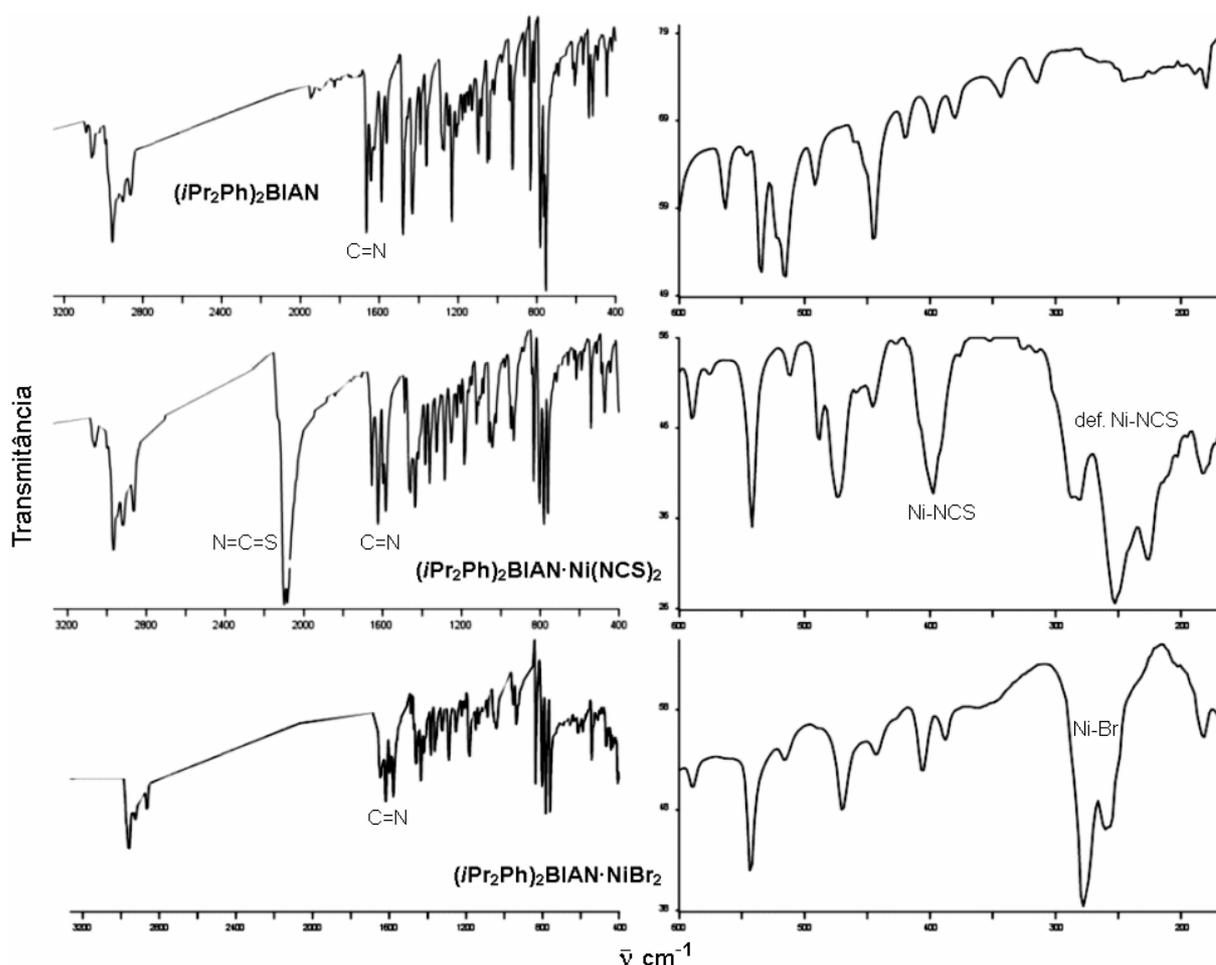


Figura 38: Espectros FTIR da diimina  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}$  e seus complexos em média e baixa frequência.

A diimina  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}$  possui uma estrutura complexa, com quatro anéis aromáticos, duas ligações  $\text{C}=\text{N}$  e quatro grupos isopropila, produzido um espectro com diversas vibrações do "esqueleto carbônico". Em relação ao ligante livre, os

complexos de níquel apresentam poucas variações no espectro vibracional na região de média frequência, com exceção do sinal a  $2105\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo tiocianato, presente no complexo  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{Ni}(\text{NCS})_2$ . A partir da frequência desta vibração é possível concluir que os grupos tiocianato se ligam ao níquel através de seus átomos de nitrogênio (*isotiocianato*) [167].

Os complexos diimínicos de níquel são pouco sensíveis ao ar, podendo ser manipulados no estado sólido expostos à atmosfera. Os complexos de  $\text{NiBr}_2$  mantiveram atividades comparáveis por mais de 6 meses expostos ao ar, enquanto o complexo  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{Ni}(\text{NCS})_2$  apresentou a mesma atividade após 2 anos nas mesmas condições. As soluções-estoque, no entanto, foram armazenadas em buretas do tipo Schlenk sob  $\text{N}_2$ .

### 5.1.2 - Estudo cristalográfico da diimina $(\text{F}_3\text{CPh})_2\text{BIBN}$

Através da lenta evaporação de uma solução do composto  $(\text{F}_3\text{CPh})_2\text{BIBN}$  em clorofórmio, foi obtido um monocristal adequado para estudos de difração de raios-X. Um monocristal é um cristal que não apresenta defeitos como inclusão ou maclação (*twinning*), e permite, através do tratamento matemático dos dados de difração, a determinação das estruturas cristalina e molecular.

A Figura 39 ilustra a estrutura molecular de  $(\text{F}_3\text{CPh})_2\text{BIBN}$  e a Tabela 5 lista seus parâmetros de ligação e aqueles de compostos semelhantes. De acordo com os resultados de XRD, a molécula apresenta um centro de simetria "localizado" entre os carbonos C8 e C8<sup>i</sup> (este último gerado matematicamente a partir do primeiro por operações de simetria e, portanto, marcado com o índice "i"). Este resultado experimental está de acordo com o esperado: uma estrutura "toda-trans" com respeito ao grupo diazadieno e aos substituintes dos anéis aromáticos, minimizando efeitos de repulsão estereoquímica intramolecular. O empacotamento cristalino está representado na Figura 40.

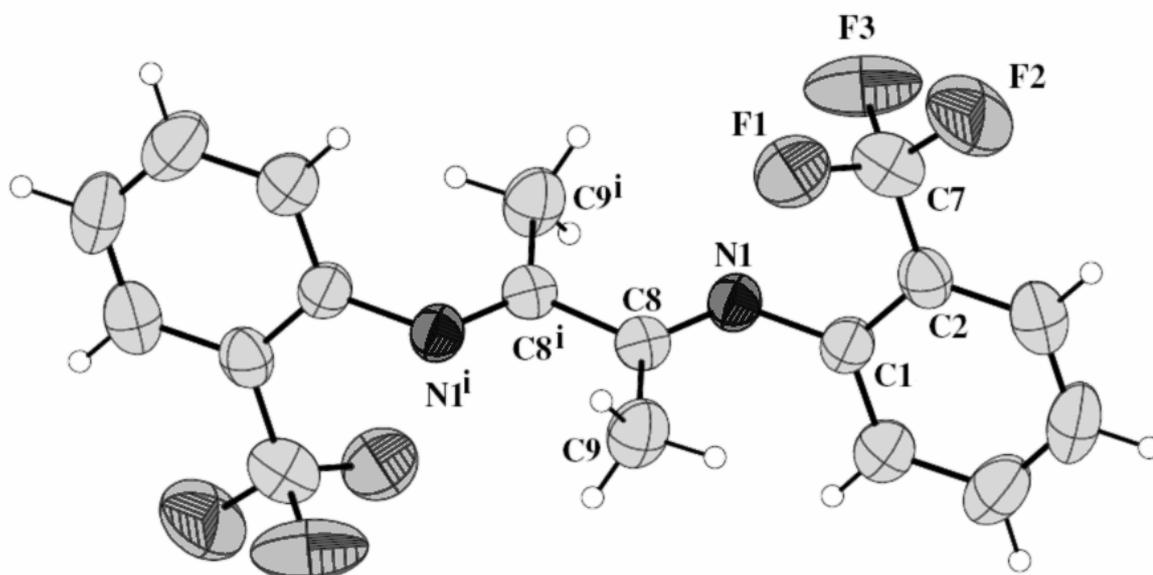


Figura 39: Diagrama ORTEP para  $(F_3CPh)_2BIBN$  e numeração atômica (elipsóides em 50% de probabilidade)

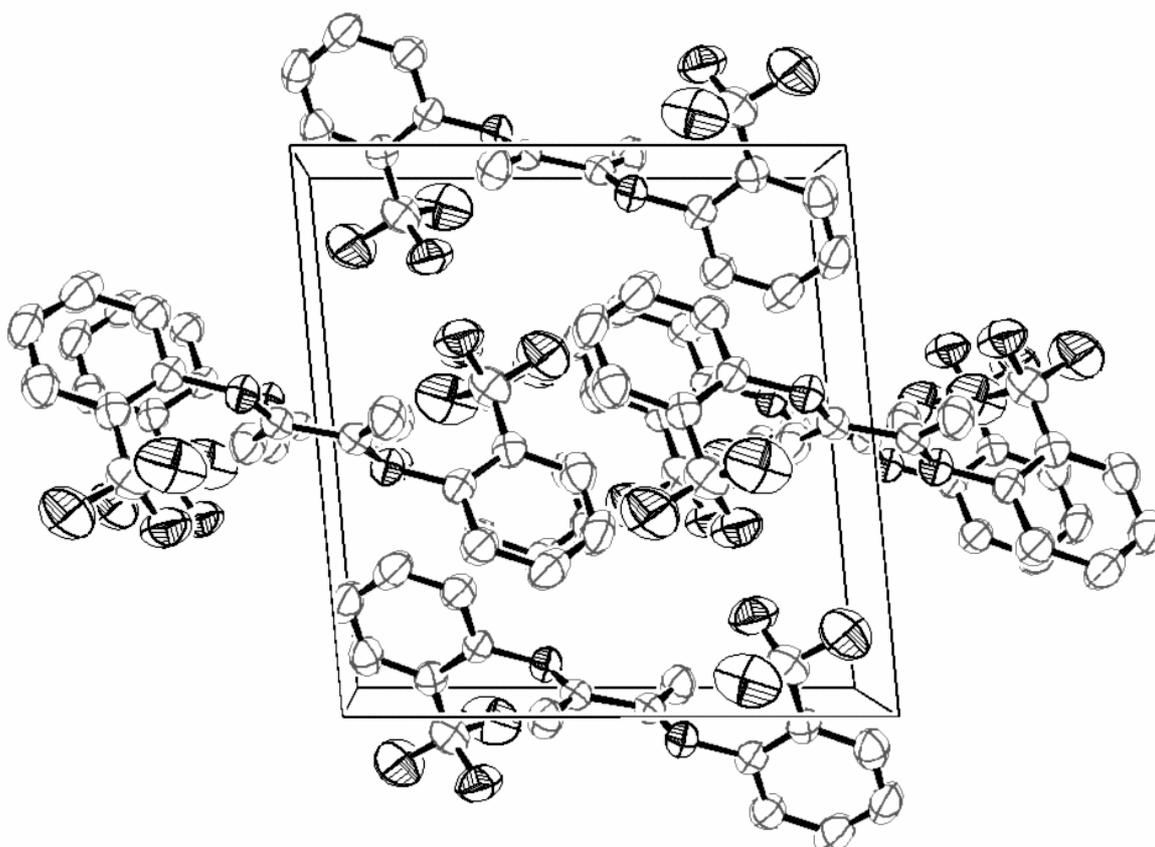


Figura 40: Diagrama ORTEP para o empacotamento cristalino de  $(F_3CPh)_2BIBN$  (elipsóides em 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio omitidos)

Os dois anéis benzênicos são planos e paralelos, enquanto que o grupo diazadieno  $N=C(CH_3)-C(CH_3)=N$  também é plano, mas perfaz um ângulo de torção de  $75^\circ$  com relação às extremidades aromáticas.

É interessante observar que eventuais efeitos eletrônicos causados pela presença dos átomos de flúor não são observados na análise dos comprimentos de ligação. Estes efeitos deveriam se manifestar, por exemplo, no encurtamento da ligação C-N e no alongamento da ligação C=N, o que não é observado quando se compara a estrutura com outras similares (Tabela 5). Este é um fato curioso, uma vez que já se atribui à presença de grupos retiradores de elétrons uma alta atividade para complexos de níquel com a diimina  $(F_3CPh)_2BIBN$  [168] e compostos de ferro e cobalto com a bis(imino)piridina análoga  $(F_3CPh)_2BIDPY$  [169].

Não foi possível isolar complexos metálicos após reações desta diimina com  $NiBr_2 \cdot DME$ ,  $Ni(NCS)_2 \cdot nMeCN$  ou  $PdCl_2(COD)$ . Mesmo a adição dos reagentes seguida da adição de monômero e MAO para a formação *in situ* do complexo e sua subsequente ativação não deram origem a atividade catalítica. Estas observações indicam que esta diimina é uma base fraca, com pouco poder de coordenação.

Tabela 5: Parâmetros de ligação para  $(F_3CPh)_2BIBN$  e compostos análogos

	C=N (Å)	C-N (Å)	C=N—C (°)	Ref.
<b><math>(F_3CPh)_2BIBN</math></b>	1,280 (3)	1,422 (3)	121,4 (2)	170 <sup>a</sup>
<b><math>(tBuPh)_2BIBN</math></b>	1,2772 (17)	1,4185 (17)	121,2	171
<b><math>(iPr_2Ph)MIPP</math></b>	1,2735 (19)	1,427	121,37 (13)	172
<b><math>(Naph)MIAN</math></b>	1,278	1,422	119,8	173

As informações sobre o monocristal utilizado, a cela unitária e o grupo espacial, bem como outros resultados da determinação estrutural, estão listadas na Tabela 6.

<sup>a</sup> A ref. 170 faz parte da divulgação deste trabalho de Tese (ver p. xiii)

Tabela 6: Resultados selecionados de XRD em monocristal

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	<b>Massa molar</b>	372,31
<b>Temperatura</b>	295 K	<b>Comprimento de onda</b>	MoK $\alpha$
<b>Dimensões do cristal</b>	0.30×0.25×0.20 mm	<b>Densidade Calculada</b>	1,417 g·cm <sup>-3</sup>
<b>Sistema Cristalino</b>	monoclínico	<b>Grupo Espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>Parâmetros de Cella</b>		<b>Volume calculado</b>	872,7(3) Å <sup>3</sup>
<b>a</b>	10,472(2) Å	<b>Z</b>	2
<b>b</b>	7,6884(15) Å		
<b>c</b>	10,885(2) Å		
<b><math>\beta</math></b>	95,26(3) °		
<b>Região de Varredura</b>	1,00° a 25,50°	<b>Integralidade da varredura</b>	99,4%
<b>Reflexões Coletadas</b>	5857	<b>Reflexões independentes</b>	1618
<b>Método de Refinamento</b>	Mínimos quadrados	<b>Correção de Absorção</b>	nenhuma
<b>R índices(todos os dados)</b>		<b>Reflexões, Restrições, Parâmetros Refinados</b>	1618 0 118
<b>R1 =</b>	0,052		
<b>wR2 =</b>	0,130		

## 5.2 - POLIMERIZAÇÃO DE $\alpha$ -OLEFINAS

Os estudos de polimerização deste trabalho de tese foram iniciados pela polimerização de  $\alpha$ -olefinas. Parte das observações descritas nesta seção sobre a ativação e desativação do catalisador e a caracterização dos polímeros por NMR também se aplicam à polimerização de etileno.

### 5.2.1 - Ativação e desativação do catalisador

Os complexos de níquel são intensamente coloridos tanto no estado sólido quanto em solução, variando do amarelo intenso ao carmim. A mistura dos complexos de níquel (pré-catalisadores) com as olefinas empregadas neste trabalho não acarreta mudança de cor, sugerindo que não há complexação ou troca de ligantes na esfera de coordenação do níquel. No entanto, a adição do cocatalisador MAO inicia uma seqüência de mudanças de cor, indicando que há uma série de modificações químicas no complexo de níquel. Inicialmente o sistema adquire uma coloração azulada que dura poucos segundos, assumindo depois uma cor violeta

que perdura durante toda a reação caso não se observe desativação do catalisador. Esta coloração pode ser atribuída à espécie ativa em solução. Por outro lado, nas reações realizadas acima de 30° C, de um modo geral, o meio de polimerização adquire uma coloração roxa escura, que pode ser relacionada a uma espécie inativa.

A mistura do complexo de níquel com o cocatalisador na ausência de monômero produz uma solução de cor verde. Após a adição de monômero a esta solução não se observa mudança de cor ou produção de polímero, indicando que o surgimento desta coloração está relacionado à formação de uma espécie inativa. Estas observações estão de acordo com aquelas feitas por Peruch *et al* [56,174].

Ao final do tempo estipulado as reações foram interrompidas através da adição de uma solução de EtOH/HCl em ligeiro excesso para decompor o catalisador e o MAO. Observa-se a formação de um gás (CH<sub>4</sub>, produzido pela hidrólise do MAO) e uma mudança de cor, inicialmente de violeta/roxo para verde e finalmente incolor ou levemente amarelado. Esta adição deve ser feita com agitação vigorosa, uma vez que ao final da polimerização o meio pode se apresentar viscoso e a adição da solução ácida pode causar uma precipitação parcial do polímero, encapsulando espécies contendo níquel e alumínio no interior da massa de polímero.

O polímero é precipitado em etanol após a adição da solução ácida. Idealmente se deve evitar a precipitação do polímero antes desta etapa (para os polímeros menos solúveis isto não foi possível). Como a decomposição das espécies catalíticas em ácido forma produtos solúveis em etanol, desta forma se obtêm materiais poliméricos de maior pureza.

Os polímeros de maior grau de cristalinidade precipitam facilmente, enquanto os polímeros mais ramificados podem formar óleos ou materiais pastosos que se separam do sobrenadante lentamente por decantação. Nestes últimos casos a mistura do meio de reação acidificado, diluído em etanol, foi deixada em repouso por 16h ou mais. No caso de óleos, o material polimérico foi recolhido com pipeta Pasteur, lavado com etanol e seco em evaporador rotatório.

Observou-se que em alguns casos o polímero seco apresentava uma coloração amarelada. Isto foi relacionado à presença de resíduos metálicos misturados ao polímero. Nestes casos, o polímero foi dissolvido em clorofórmio e

reprecipitado em etanol. Para os materiais menos solúveis utilizou-se clorobenzeno com aquecimento ao invés de clorofórmio. Após esta etapa de purificação, os polímeros foram enfim obtidos como materiais brancos ou incolores.

### 5.2.2 - Polimerização de 1-hexeno e 1-deceno com $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$

A polimerização de  $\alpha$ -olefinas com o catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$  foi estudada utilizando-se em uma primeira etapa os monômeros 1-hexeno e 1-deceno. Como o primeiro forma polímeros com boa solubilidade, também foi feito um estudo cinético para a polimerização de 1-hexeno, descrita na seção 5.2.3. A Tabela 7 reúne os resultados das polimerizações de 1-deceno e 1-hexeno com o catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$ .

Tabela 7: Polimerização de 1-hexeno e 1-deceno com  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$

cod.	Tp (°C)	Rend. (g)/ conv. (%)	Ativ. <sup>a</sup>	Mn	PDI	% br	B <sub>L</sub> /B <sub>1</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
13	0	0.62 (45)	69	2.4·10 <sup>5</sup>	1.26	138	3.02	-52	n.o.	n.o.	0
8	10	0.55 (40)	61	3.0·10 <sup>5</sup>	1.40	134	2.62	-54	n.o.	n.o.	0
18	1-hexeno	20	67	2.7·10 <sup>5</sup>	1.74	128	1.60	-55	-19	-42	<1
2		30	73	3.9·10 <sup>5</sup>	1.54	121	1.11	-56	-23	-32	2
11		40	56	2.0·10 <sup>5</sup>	1.58	119	0.72	-57	-22	-21	3
12		50	34	1.2·10 <sup>5</sup>	1.59	118	0.63	-59	-22	-19	4
15		60	42	9.7·10 <sup>4</sup>	1.54	116	0.56	-58	-22	-17	6
8		0	0,64 (43)	32	9.6·10 <sup>5</sup>	1.15	81	2.58	-59	-13	-5
5	1-deceno	30	51	1.0·10 <sup>6</sup>	1.18	75	0.63	-50	32	17	13
23		40	35	-	-	77	0.61	-52	16	25	14
25		50	34	-	-	77	0.56	-51	17	26	13
7		60	40	6.4·10 <sup>5</sup>	1.33	74	0.50	-47	19	25	13
6		80	11	1.6·10 <sup>5</sup>	1.84	75	0.54	-48	17	26	11

a) calculada a partir do polímero isolado, em Kg<sub>pol</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

Os polímeros obtidos apresentam massas molares relativamente elevadas, na ordem de 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> g·mol<sup>-1</sup>, com valores de PDI entre 1,15 e 1,84. Em geral os menores valores foram observados para os polímeros obtidos a temperaturas mais

baixas, o que é consistente com um maior tempo de vida para a espécie catalítica (conforme observado nos estudos cinéticos, seção 5.2.3). Estes valores também sugerem uma transferência de cadeia pouco importante a temperaturas próximas a  $0^{\circ}\text{C}$ , sobretudo na polimerização de 1-deceno, mas efetivamente presente a temperaturas superiores.

As propriedades físicas destes materiais foram estudadas por DSC. Os polímeros obtidos são amorfos ou pouco cristalinos, sendo que os polidecenos, em geral, são mais cristalinos do que os poli-hexenos (Figura 41). Igualmente, os polímeros obtidos a temperaturas mais elevadas apresentam valores maiores de  $X_c$ . Com relação à transição vítrea, todas as amostras estudadas apresentaram valores de  $T_g$  dentro da faixa de  $-59^{\circ}\text{C}$  a  $-47^{\circ}\text{C}$ , o que indica estruturas poliolefínicas com alto grau de liberdade, típicas de polímeros amorfos.

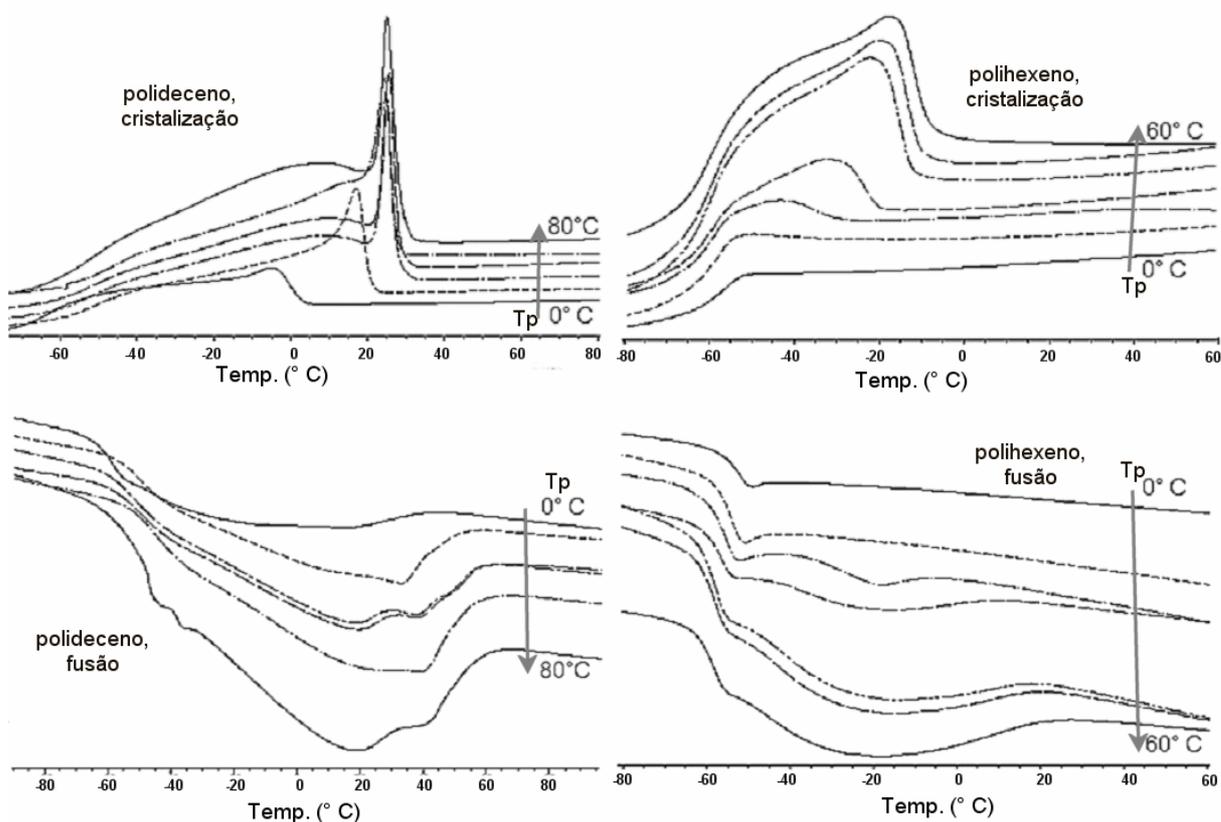


Figura 41: Perfis obtidos por DSC para poli-hexenos e polidecenos mostrando a evolução da cristalinidade a diferentes temperaturas de polimerização ( $T_p$ )

Para os poli-hexenos há uma ligeira diminuição da  $T_g$  com o aumento da cristalinidade e a diminuição do grau de ramificação do polímero (Cf. seção 5.5.1 - p. 104). Esta perda de mobilidade pode estar relacionada ao aumento de carbonos terciários (pontos de ramificação). Já para os polidecenos não foi observada uma relação clara entre a  $T_g$  e outras propriedades dos polímeros.

Com relação aos perfis das curvas de fusão e cristalização, é possível observar, principalmente para os polidecenos, um perfil multimodal nas transições térmicas. Uma vez que a temperatura de fusão está relacionada com a espessura do cristal lamelar [126], conclui-se que a fase cristalina é heterogênea, formada pelo empacotamento de segmentos cristalizáveis de tamanhos diferentes.

A microestrutura dos polímeros foi estudada por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -NMR. Um primeiro estudo utilizando a técnica de fracionamento DEPT com irradiação a  $135^\circ$  permitiu a observação e atribuição de vários sinais (Figura 42). Concluiu-se que a estrutura das poliolefinas produzidas com catalisadores de níquel (com segmentos polimetilênicos e ramificações de diferentes comprimentos) é semelhante à estrutura dos polietilenos preparados pelos mesmos catalisadores. A principal diferença entre estes dois tipos de polímero é a quantidade de ramificações.

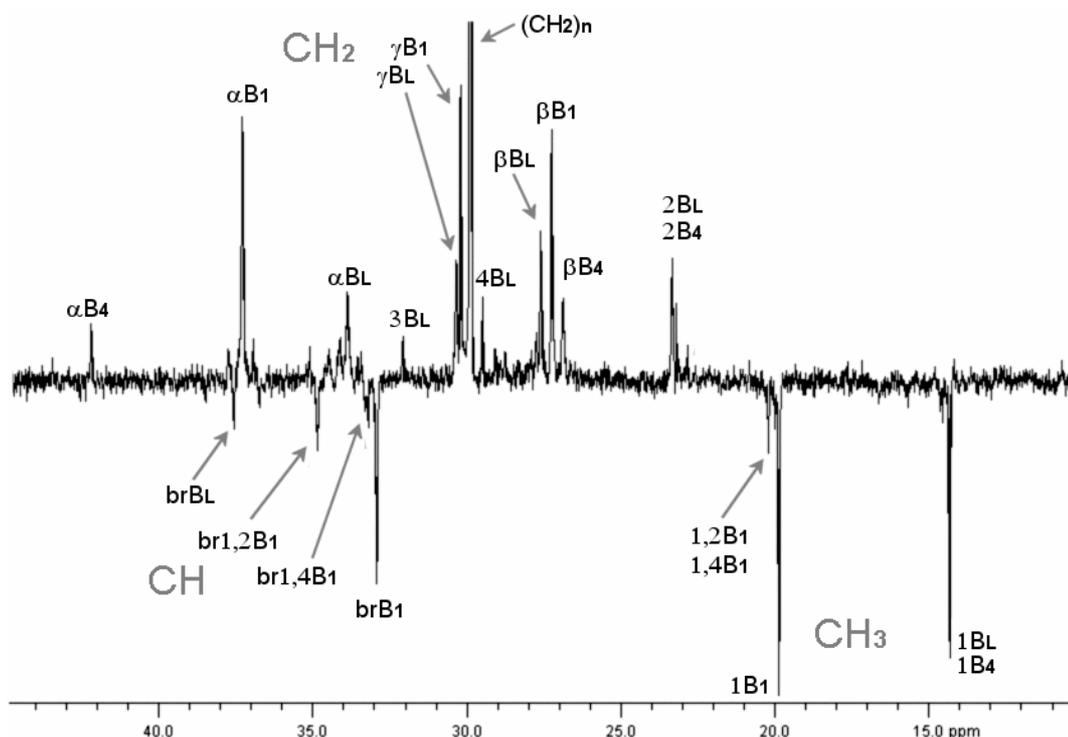


Figura 42: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR/DEPT- $135^\circ$  do poli-hexeno preparado a  $50^\circ\text{C}$  (amostra 25) com atribuição dos sinais

As ramificações das amostras de polideceno foram estudadas por  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG (Figura 43). Foram observados somente dois tipos de ramificações: i) grupos metila ligados diretamente à cadeia principal ( $B_1$  conforme a nomenclatura de Usami e Takayama [96]) e ii) ramificações chamadas de "longas" ( $B_L$ ), ressaltando-se que a técnica de NMR somente diferencia com precisão ramificações menores que amila ou hexila (ver seção 2.5 - p. 29). Observou-se que baixas temperaturas de polimerização favorecem uma maior quantidade de ramificações longas, ao passo que temperaturas mais elevadas favorecem ao mesmo tempo a formação de metilas e de seqüências polimetilênicas (Tabela 7).

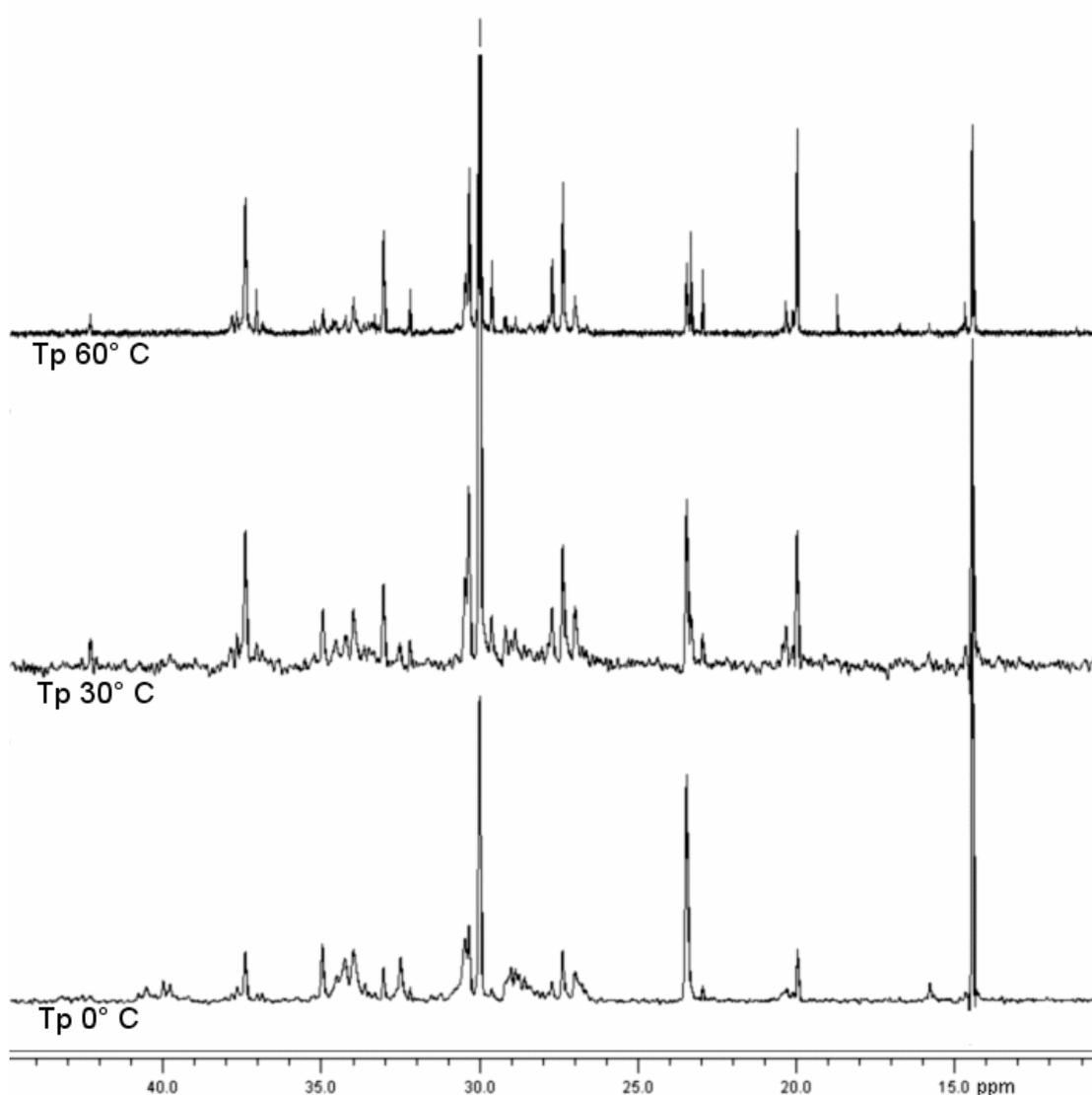


Figura 43: Espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG de polidecenos preparados a  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $60^\circ\text{C}$ .

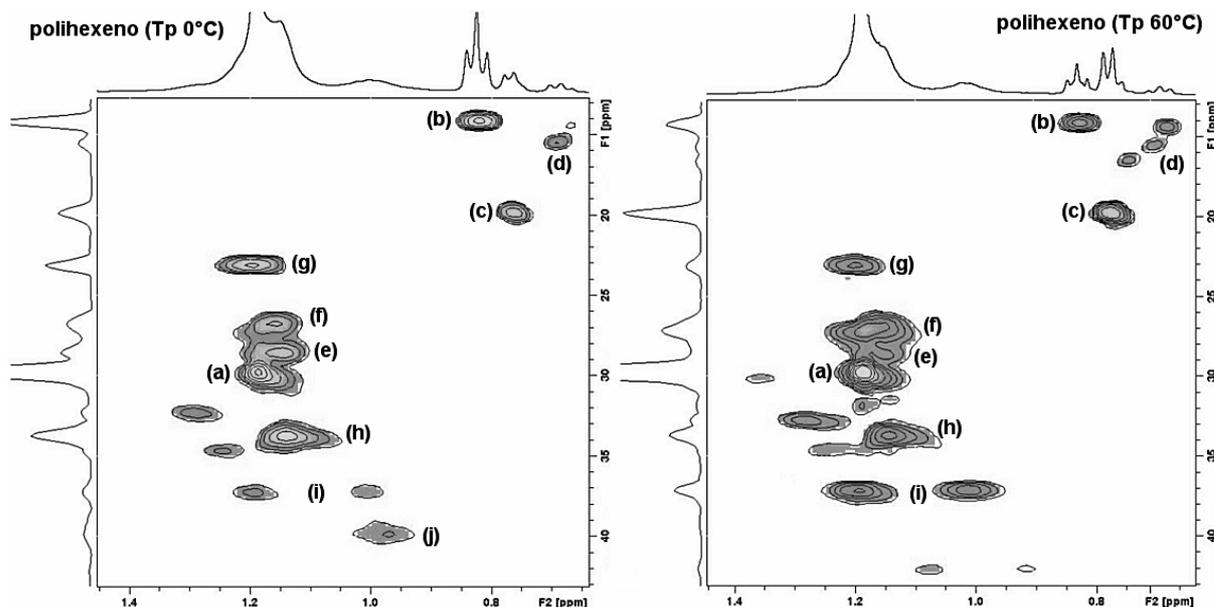


Figura 44: Espectro de correlação HSQC para poli-hexenos preparados a 0° e 60° C

Tabela 8: Correlação por HSQC dos espectros de  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -NMR

senal (Figura 44)	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	atribuição
a	1,27	30,0	$(\text{CH}_2)_n$
b	0,88	14,1	$\text{CH}_3$ 1B <sub>L</sub>
c	0,84	19,9	$\text{CH}_3$ 1B <sub>1</sub>
d	0,76	20,0	$\text{CH}_3$ vicinal
e	1,15	29,5-29,6	3B <sub>4</sub> , 4B <sub>L</sub>
f	1,27	27,4-27,5	$\beta\text{B}_1$ , $\beta\text{B}_L$
g	1,27	22,7	$\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2B <sub>L</sub>
h	1,15	33,9	$\alpha\text{B}_L$
i	1,08	37,5	$\text{CH}_2$ , $\alpha\text{B}_1$
j	1,08	38,2	$\text{CH}$ , brB <sub>L</sub>

Os estudos por NMR foram complementados utilizando-se a técnica bidimensional HSQC para correlacionar os sinais de  $^1\text{H}$  com aqueles de  $^{13}\text{C}$ . A Figura 44 ilustra os espectros obtidos para poli-hexenos preparados a 0° e 60° C. É possível observar várias diferenças entre estes dois espectros, por exemplo a diferença de intensidade dos multipletos localizados a 0,84 e 0,88 ppm e o sinal a 1,15 ppm (um "ombro" do pico principal). Através do espectro HSQC é possível

relacionar estes sinais do espectro de  $^1\text{H}$  com os sinais de  $^{13}\text{C}$  que são, de um modo geral, mais específicos para os diferentes tipos de ramificação e microestrutura (Tabela 8). A correlação dos sinais de próton e carbono permite a análise dos polímeros por  $^1\text{H-NMR}$ , uma técnica que requer menor quantidade de amostra e tempos de análise mais curtos, permitindo a quantificação das ramificações sem que se recorra à técnica de NMR/IG.

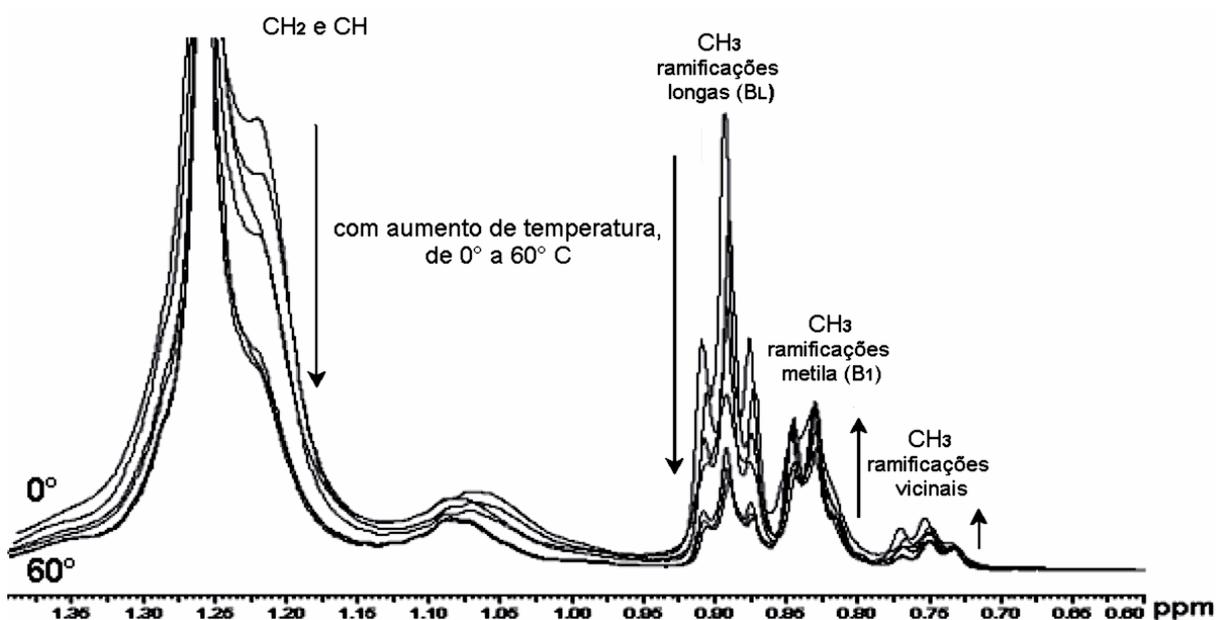


Figura 45: Variações no espectro de  $^1\text{H-NMR}$  de poli-hexenos com o aumento da temperatura de polimerização

Os dados de cristalinidade se correlacionam bem com a micro-estrutura determinada por  $^1\text{H-NMR}$ . Para as amostras de polideceno, observa-se um teor total de ramificações aproximadamente constante para todas as amostras, entre 81 e 74 %<sub>br</sub>. No entanto, a razão entre as ramificações longas e curtas varia de acordo com a temperatura de polimerização, observando-se que uma maior quantidade de ramificações curtas está associada a maiores valores de cristalinidade e temperatura de fusão. Para os poli-hexenos o mesmo fenômeno geral é verificado, porém se observa também um aumento no teor total de ramificações com a diminuição da temperatura de polimerização (Figura 45).

### 5.2.3 - Polimerização de 1-hexeno com $(iPr_2Ph)_2BIAN\cdot Ni(NCS)_2$ em dilatômetro

Os estudos cinéticos realizados por dilatometria mostraram que a polimerização é altamente sensível à temperatura de reação.

Uma vez que a ativação do pré-catalisador com MAO é exotérmica, não é possível determinar com acurácia o volume inicial do meio, impedindo a determinação da velocidade inicial de polimerização. A alternativa encontrada foi o tratamento matemático dos dados aplicando-se uma função de decaimento exponencial aos resultados de variação de volume com o tempo de reação (Figura 46).

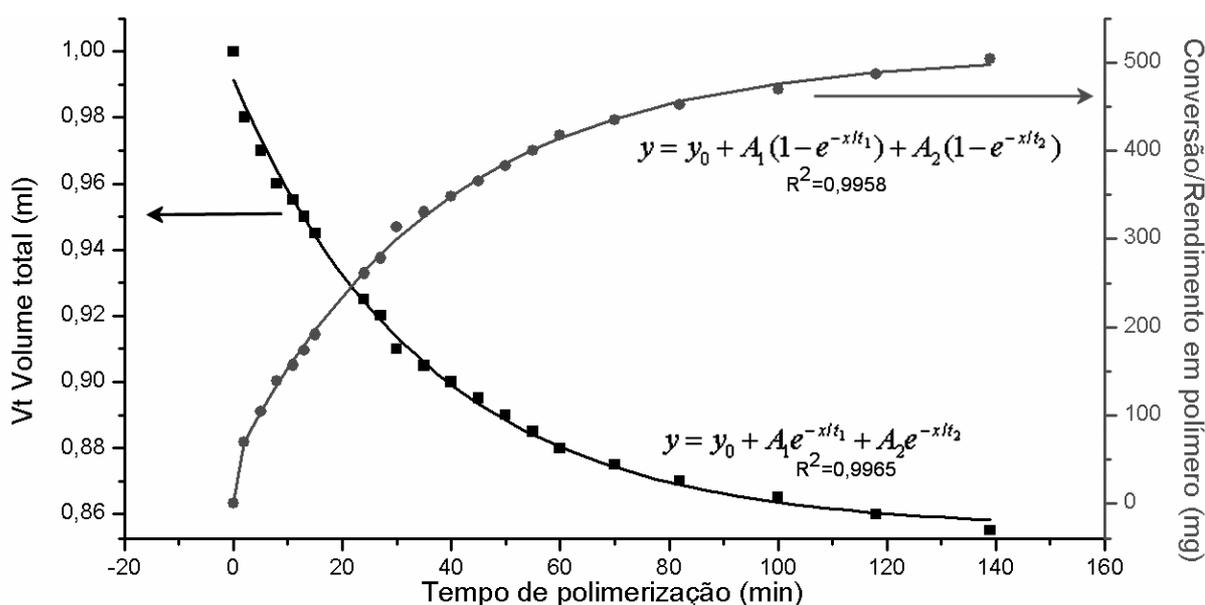


Figura 46: Ajuste matemático para a variação do volume e para a curva de conversão na polimerização de 1-hexeno a 40°C com  $(iPr_2Ph)_2BIAN\cdot Ni(NCS)_2$ .

A constante K (seção 4.5.2 - p. 60), que representa a relação entre a densidade de soluções do monômero e do polímero, pôde ser calculada a partir do tratamento estatístico dos resultados de dilatometria. O valor obtido foi  $0,0238 \pm 0,0011$  (erro calculado pelo desvio padrão), determinado para soluções em tolueno. Não se observou uma dependência com a temperatura na faixa de temperaturas de 0° a 60° C, sugerindo que as densidades das soluções de monômero e polímero

variam igualmente. A consistência entre os valores de diferentes experimentos indica boa reprodutibilidade, e o conhecimento prévio deste valor permite uma melhor elaboração de outros experimentos no futuro.

A atividade do catalisador pode ser melhor avaliada lançando-se em gráfico o logaritmo do inverso da conversão de monômero em relação ao tempo (Figura 47). É possível observar que as polimerizações a baixa temperatura ( $0^{\circ}$  e  $10^{\circ}$  C) dão origem a retas, indicando uma atividade constante do catalisador, enquanto polimerizações a temperaturas mais altas dão origem a curvas assintóticas. A atividade do catalisador foi calculada através de ajustes lineares dos pontos iniciais das curvas. O regime linear também está relacionado a uma concentração constante da espécie ativa, permitindo uma avaliação qualitativa do tempo de vida do catalisador.

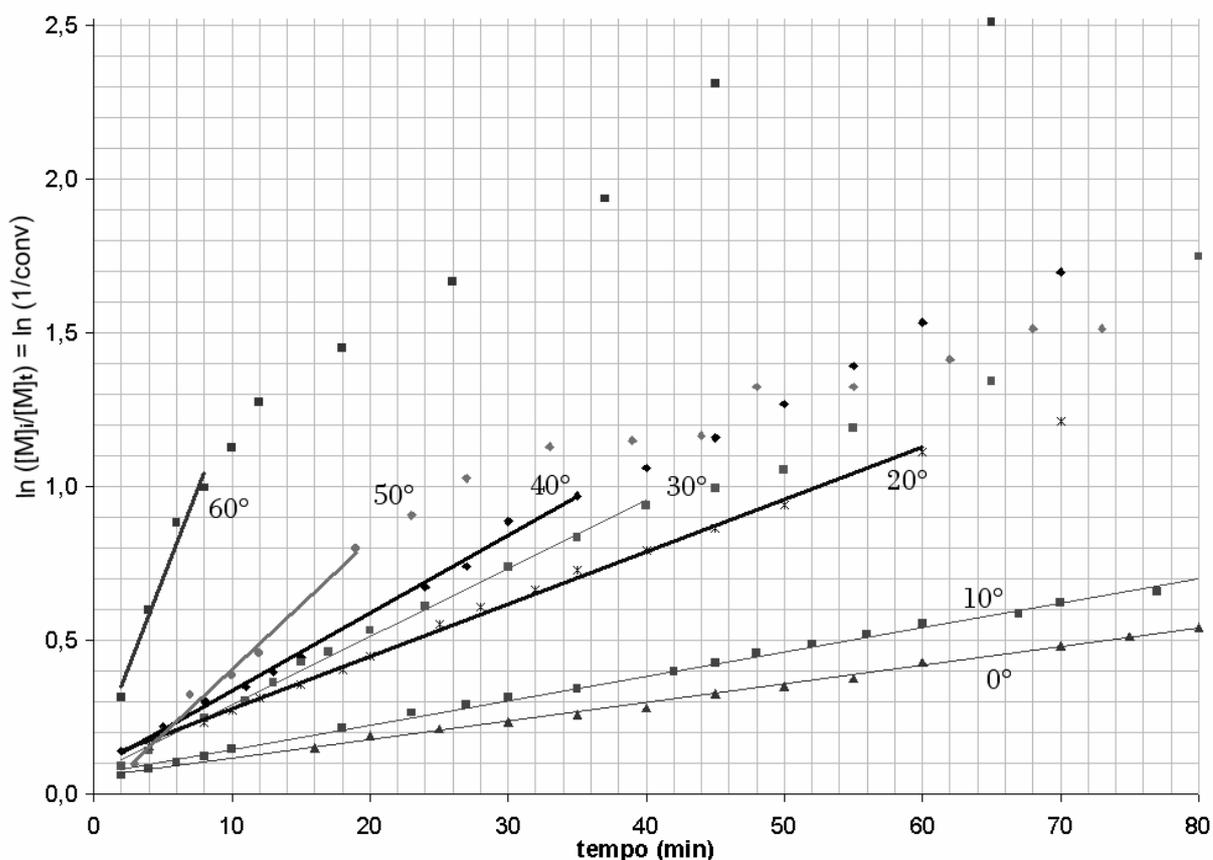


Figura 47: Gráfico da atividade do catalisador (logaritmo do inverso da conversão) na polimerização de 1-hexeno entre  $0^{\circ}$  e  $60^{\circ}$  com  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$

Conforme seria esperado, a velocidade inicial de polimerização é dependente da temperatura, sendo maior a temperaturas mais elevadas. No entanto, o aumento de temperatura também favorece a desativação do catalisador, observando-se já uma pronunciada redução da atividade após 10 min a 60° C. As reações a temperaturas mais baixas não apresentam sinais de decomposição do catalisador, mesmo após 80 min de reação, no entanto, a velocidade de polimerização aparente é uma ordem de grandeza menor (Tabela 9). Contudo, após 2 h de polimerização e com o polímero isolado, os rendimentos mais elevados foram obtidos a 30° C ou temperaturas inferiores.

É importante observar que a maioria dos estudos de polimerização descritos na literatura científica não são acompanhados de estudos sobre a estabilidade térmica da espécie catalítica. Como foi demonstrado, uma "pequena" variação de 30° e 50° C pode dobrar a velocidade inicial de polimerização mas diminuir drasticamente a estabilidade do catalisador, gerando rendimentos em polímero isolado que dependem de um tempo de reação arbitrariamente estipulado. Gibson e Spitzmesser fizeram comentários semelhantes em um artigo de revisão, ressaltando que é freqüente a menção de atividades catalíticas sem estudos prévios de cinética ou de estabilidade do catalisador, o que dificulta a comparação entre diferentes sistemas [22].

Tabela 9: Atividade catalítica de  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot Ni(NCS)_2$  para a polimerização de 1-hexeno determinada por dilatometria

cod.	Temp. (° C)	Rend. (g) / conv (%)	$\ln(\text{conv}^{-1}) \times \text{tempo}$ / $\alpha / R^2$	Atividade / $\Delta t$ (kg <sub>pol</sub> · ([cat] · [M] · h) <sup>-1</sup> )	$k_{ap} \cdot [cat]_i^{-1} / C_{ef}^a$
013	0	0.62 (45)	0,0061 / 0,9949	108 (80 min)	3,0768 / 0,57
008	10	0.55 (40)	0,0080 / 0,9970	142 (80 min)	3,3479 / 0,41
018	20	0.60 (44)	0,0171 / 0,9974	303 (60 min)	4,1075 / 0,49
002	30	0.66 (48)	0,0222 / 0,9964	394 (40 min)	4,3686 / 0,38
011	40	0.50 (37)	0,0253 / 0,9944	449 (35 min)	4,4993 / 0,56
012	50	0.31 (23)	0,0421 / 0,9875	747 (18 min)	5,0085 / 0,57
015	60	0.38 (28)	0,1162 / 0,9696	2062 (8 min)	6,0238 / 0,87

a) calculado a partir das massas molares

Os diferentes valores de  $\alpha = k_{ap}$  foram lançados em gráfico contra o inverso da temperatura, de forma a se obter um "gráfico de Arrhenius", no qual o coeficiente angular da reta é igual a  $-E_a/R$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação e  $R$  é a constante dos gases ideais. No entanto, não é possível determinar o valor absoluto da constante de velocidade, uma vez que a ativação do catalisador (representada pelo quociente  $C_{ef}$ ) não é quantitativa. Os valores de  $C_{ef}$  foram estimados a partir das massas molares dos polímeros isolados ao final das reações (Tabela 7). Porém, foi verificado que, com o aumento da temperatura de polimerização, há um aumento no índice de polidispersão, indicando a ocorrência de transferência de cadeia, o que falseia os dados de ativação do catalisador. Além disso, as massas molares foram obtidas por um método relativo, um sistema cromatográfico com detector de índice de refração e curva de calibração feita com padrões de PS. Para a determinação dos valores absolutos, seria necessário um sistema com detector por espalhamento de luz ou viscosimétrico com calibração universal.

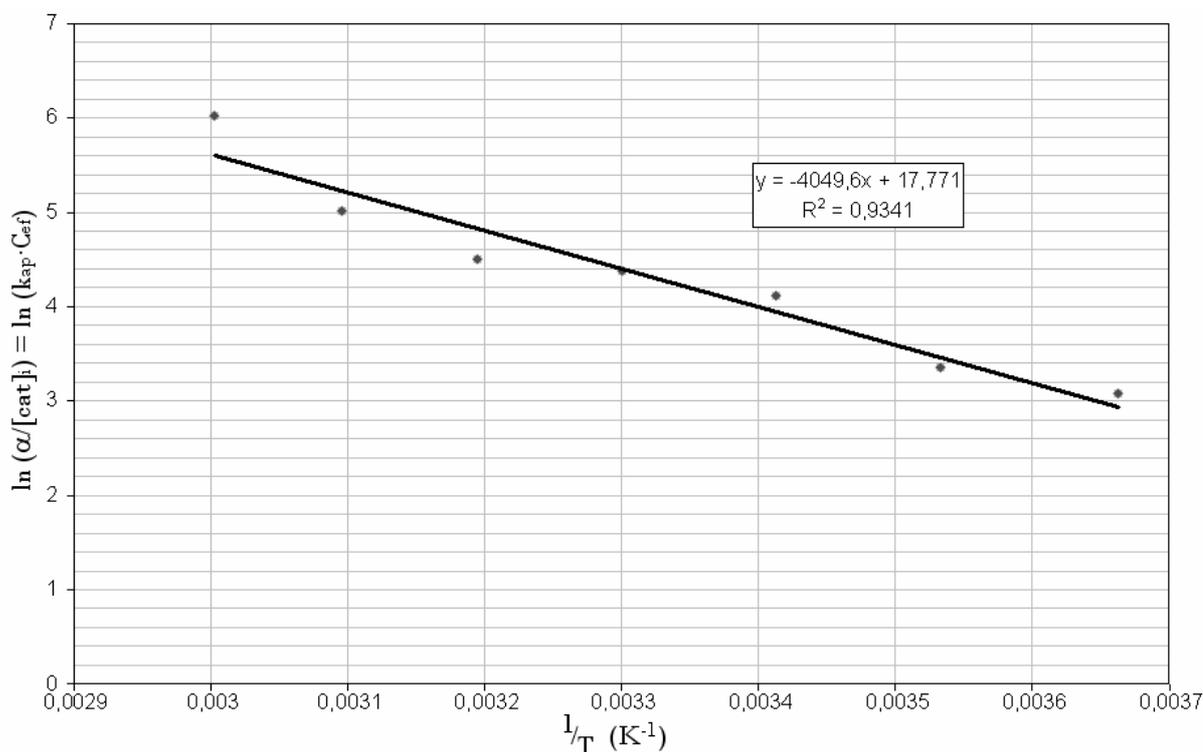


Figura 48: Adaptação do "gráfico de Arrhenius" relacionando  $k_{ap} \cdot C_{ef}$  com inverso da temperatura

### 5.2.4 - Efeito do tamanho da olefina na estrutura do polímero

O estudo descrito nas seções anteriores foi continuado através do estudo de um conjunto maior de  $\alpha$ -olefinas, incluindo monômeros de até 18 carbonos (1-octadeceno).

Também foi realizada uma comparação entre dois pré-catalisadores ( $i\text{Pr}_2\text{Ph}$ )<sub>2</sub>BIAN·NiBr<sub>2</sub> e ( $i\text{Pr}_2\text{Ph}$ )<sub>2</sub>BIAN·Ni(NCS)<sub>2</sub> para estudar a diferença de atividade entre derivados contendo brometo e tiocianato. Os resultados listados na Tabela 10 indicam que não há grandes diferenças entre os resultados obtidos para os dois pré-catalisadores, ao contrário do que havia sido observado em um trabalho anterior [59,60].

Tabela 10: Polimerização de  $\alpha$ -olefinas

cod.	Monômero	Tp (°C)	Rend. (g) (% conv.)	% br	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
<b>(<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN·NiBr<sub>2</sub></b>								
<b>701</b>	1-hexeno <sup>a</sup>	30%/2h	0,73 (54) <sup>b</sup>	122	-56	-21	-30	2
<b>715</b>	1-octeno	30%/2h	0,66 (47)	95	-	-	-	-
<b>009</b>	1-deceno	30%/2h	1,10 (75)	76	-53	29	15	12
<b>017</b>	1-dodeceno	20%/2h	0,76 (54)	66	-50	49	30	13
<b>717</b>	1-hexadeceno	20%/2h	0,22 (16)	54	no.	54	34	15
<b>047</b>	1-octadeceno	30%/2h	0,23 (16)	50	no.	62	45	31
<b>(<i>i</i>Pr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>BIAN·Ni(NCS)<sub>2</sub></b>								
<b>002</b>	1-hexeno <sup>a</sup>	30%/2h	0,66 (47)	121	-57	-23	-32	2
<b>006</b>	1-deceno	30%/2h	1,02 (70)	75	-50	32	17	13
<b>(<i>t</i>BuPh)<sub>2</sub>BIAN·NiBr<sub>2</sub></b>								
<b>702</b>	1-hexeno	30%/2h	0,62 (44)	69	-50	44	28	13
<b>712</b>	1-octeno	30%/2h	0,86 (61)	58	-	-	-	-
<b>709</b>	1-hexadeceno	20%/1h	0,38 (27)	49	-22	89	74	27

a) Polimerizado em dilatômetro; b) Mn = 4,1 · 10<sup>5</sup>, PDI = 1,90; c) em kg<sub>pol</sub> · mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>

Todas as poliolefinas preparadas apresentam um número de ramificações menor do que o calculado. A Figura 50 ilustra a diferença entre os resultados obtidos e aqueles esperados.

Comparando-se o pré-catalisador (*t*BuPh)<sub>2</sub>BIAN·NiBr<sub>2</sub> com os outros

derivados da diimina  $(iPr_2Ph)_2BIAN$ , é possível observar que um menor impedimento estereoquímico leva à redução do número total de ramificações. Conforme o mecanismo exposto na Figura 49, é necessária uma inserção do tipo 2,1 para que, através de *chain walking*, uma seqüência linear possa ser formada. Logo, conclui-se que catalisadores com menor impedimento estereoquímico levam à obtenção de poliolefinas mais lineares, com menor grau de ramificação.

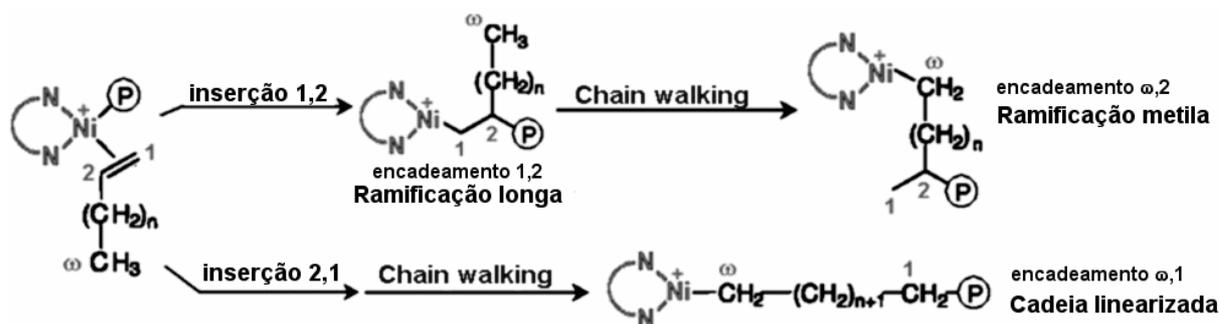


Figura 49: Formação de ramificações na polimerização de  $\alpha$ -olefinas

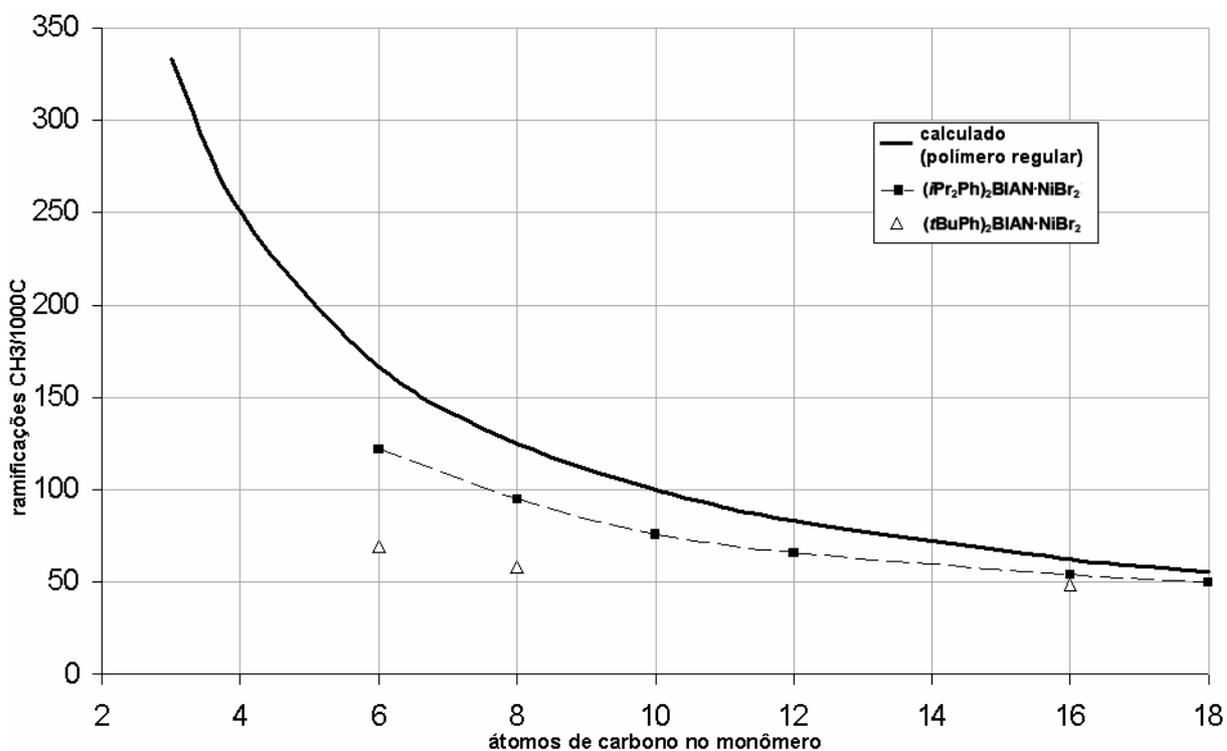


Figura 50: Gráfico do número de ramificações para cada  $\alpha$ -olefina

A análise por DSC das poliolefinas preparadas indicam que o grau de cristalinidade, a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea aumentam com o aumento da cadeia do monômero. As curvas de DSC são apresentadas na Figura 51. É importante observar que os picos de fusão são largos e multimodais, indicando a coexistência de cristais de diferentes espessuras. Como estas poliolefinas apresentam uma estrutura com diferentes tipos de ramificação, inclusive seqüências lineares sem ramificação, não é provável que sejam capazes de assumir estruturas helicoidais cristalinas como a do polipropileno isotático e de outros polímeros similares [121]. Logo, conclui-se que os domínios cristalinos são formados pelo emparelhamento de seqüências lineares. O perfil multimodal indica que estas seqüências possuem comprimentos diferentes, que dependem da seqüência de encadeamento dos monômeros.

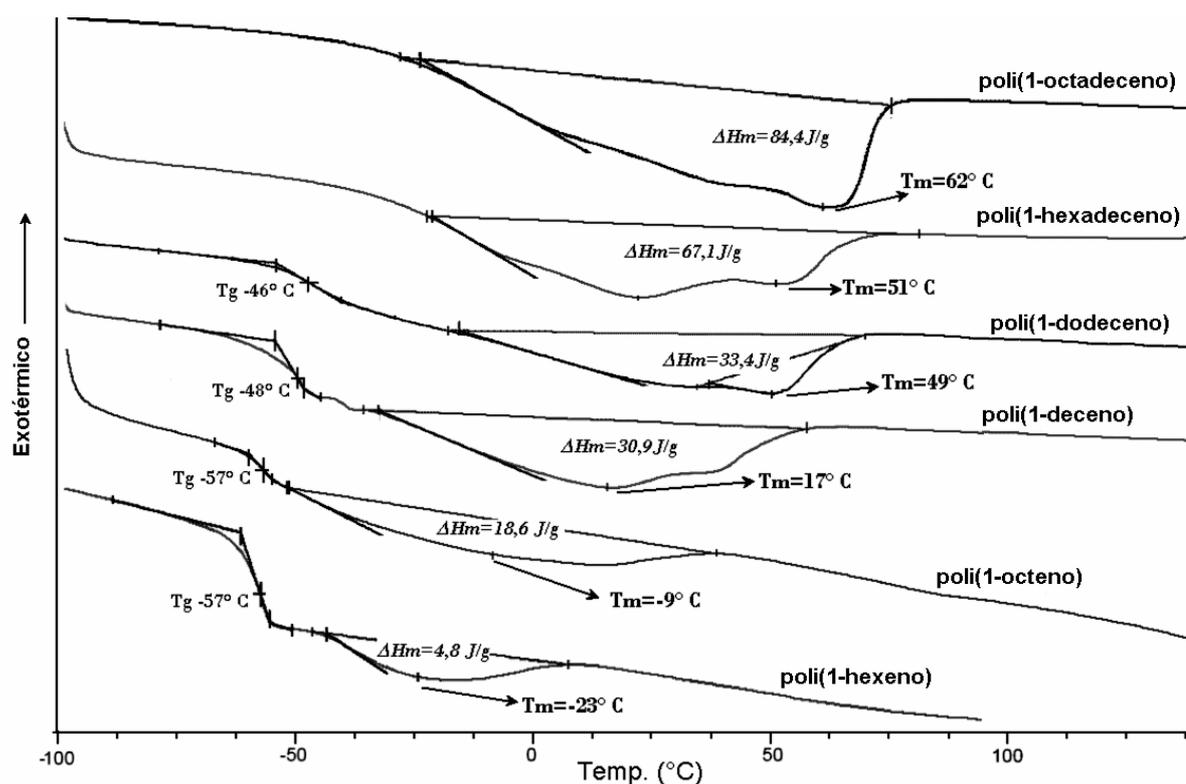


Figura 51: Análises de DSC para diferentes amostras de poli( $\alpha$ -olefina)

Não foi possível observar a transição vítrea para as amostras de poli(1-hexadeceno) e poli(1-octadeceno). Isto está relacionado a uma maior fração cristalina, ou seja, apenas uma pequena fração das cadeias não está imobilizada

dentro dos cristalitos.

Também foi testada a polimerização de monômeros com grupos laterais mais volumosos, como vinil-ciclo-hexano, 4-metil-1-penteno e 3,3-dimetil-1-buteno, porém não se obtiveram polímeros ou então só se observaram rendimentos inferiores a 50 mg (aproximadamente 3% de conversão) após mais de 18h de reação. Assim, não foi dada continuidade a estes estudos.

### 5.3 - POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO A 1 BAR

A polimerização de etileno a 1 bar foi realizada em frascos Schlenk semelhantemente à polimerização das  $\alpha$ -olefinas. A ativação e desativação dos catalisadores foi descrita e discutida na seção 5.2.1 - p. 68 e não será repetida aqui. A mesma observação se aplica à análise dos polímeros por NMR, incluindo a atribuição dos sinais, relatada na seção 5.2.2 - p. 72.

#### 5.3.1 - Ensaios preliminares

Os primeiros ensaios de polimerização de etileno com catalisadores de níquel feitos neste trabalho de Tese empregaram condições semelhantes às utilizadas para a polimerização de  $\alpha$ -olefinas. Os resultados desses ensaios preliminares estão listados na Tabela 11.

Comparando os resultados de polimerização para os complexos de níquel listados (022, 031 e 028) é possível concluir que a estrutura do catalisador exerce um forte efeito sobre a estrutura do polímero. Em condições semelhantes, a redução do impedimento estereoquímico ao redor do centro metálico leva à produção de polímeros mais lineares e mais cristalinos. A Figura 52 traz os resultados de DSC e a Figura 53 espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG para as amostras 022 e 035.

Para efeitos de comparação, também foi estudada a polimerização de etileno pelo catalisador de ferro(II), observando-se que o polímero formado é altamente linear. Porém, com relação aos resultados listados na Tabela 11, há uma grande diferença entre a atividade do catalisador de ferro e aquela dos catalisadores de níquel. Para o pré-catalisador  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIDPY}\cdot\text{FeCl}_2$  a atividade é uma ordem de grandeza maior. Para a polimerização com o catalisador de ferro(II) foram utilizadas condições já otimizadas para o laboratório LCPO/ENSCP, inclusive com relação à

razão Al/Fe. A partir dos resultados, conclui-se que estes primeiros ensaios de polimerização com catalisadores de níquel foram realizados com limitações de transferência de massa. Ou seja, com concentrações muito altas de catalisador, a velocidade de consumo do etileno em solução é maior do que a velocidade de solubilização do mesmo.

Tabela 11: Polimerização de etileno em tolueno a 1 bar e 30 °C com diferentes catalisadores

cod.	Catalisador	Condições		rend. (g) ativ. <sup>a</sup>	%br B <sub>L</sub> /B <sub>1</sub>	Xc (%)	DSC	
		[cat] (10 <sup>-5</sup> M)	Al / M				Tm (°C)	Tg (°C)
035	(iPr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIDPY·FeCl <sub>2</sub>	2		0,70	<10	68	134	-
		400		1720	B <sub>L</sub> no.	72 <sup>b</sup>		
022	(Me <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIEN·Ni(NCS) <sub>2</sub>	14		1,07	8,6	45	121	-
		150		153		57 <sup>b</sup>		
031	(tBuPh) <sub>2</sub> BIAN·NiBr <sub>2</sub>	22		1,62	89	8	-3	-58
		150		143	0,31			
028	(iPr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIAN·Ni(NCS) <sub>2</sub>	20		1,51	125	0	-	-67
		150		151	0,26			

a) Calculada a partir do polímero isolado, em kg<sub>pol</sub>·mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>; b) determinado por WAXS (ver seção 5.5.3 - p. 111)

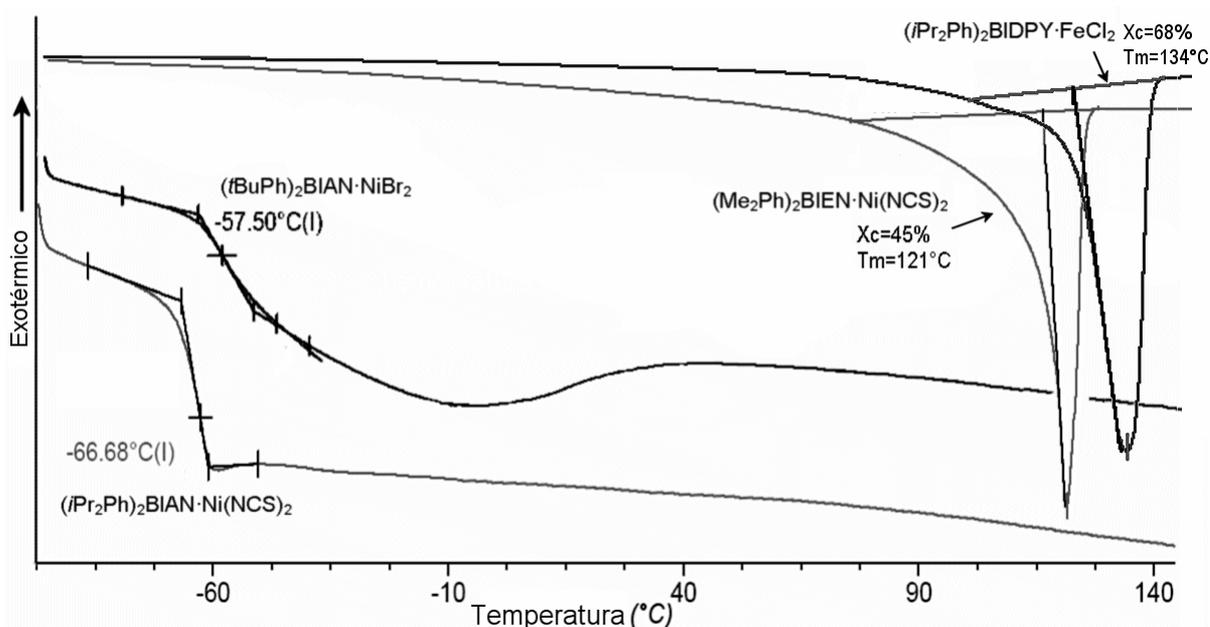


Figura 52: Curvas de DSC para quatro amostras de polietileno

A amostra 035, preparada com o catalisador de ferro, apresenta-se como um polímero com alto grau de cristalinidade. No entanto, o seu espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG apresenta um sinal relativamente intenso em 19,9 ppm, na região de ramificações metila (1% da integração total, indicando 10 ‰). Porém, este sinal não é acompanhado por sinais do tipo  $\alpha\text{B}_1$  ou  $\text{brB}_1$ , por exemplo, que deveriam ser observados na presença de uma ramificação metila. Este sinal não pode ser atribuído a grupos  $\text{CH}_3$  terminais de cadeia, pois estes são observados a 14,1 ppm, como  $\text{CH}_3$  terminais de ramificações longas ( $1\text{B}_L$ ). No entanto, apesar deste sinal, o pico centrado em 30 ppm, relativo a seqüências polimetilênicas, é estreito e responde por 99% da integração total, o que está de acordo para uma amostra altamente linear.

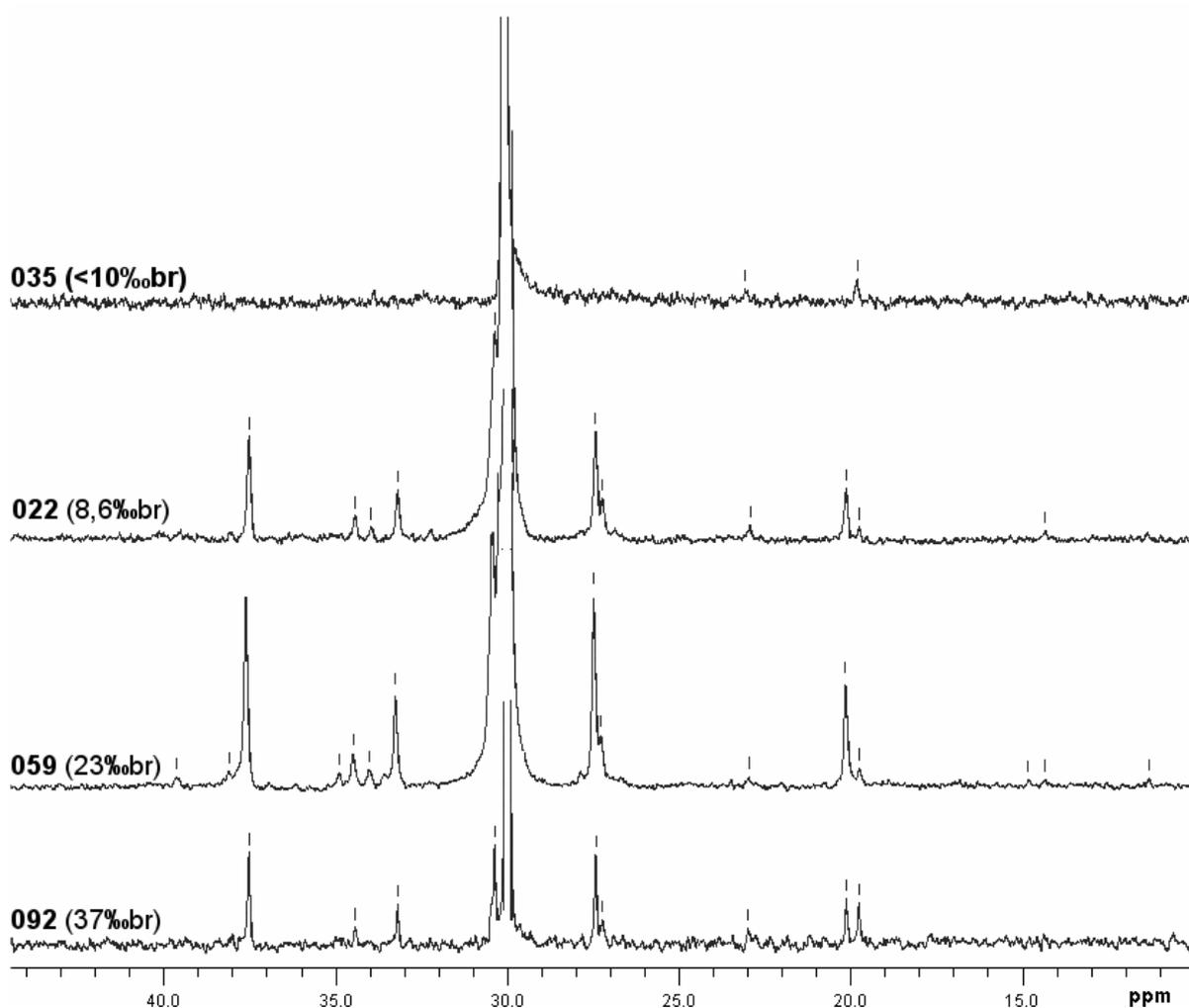


Figura 53: Espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG para polietilenos preparados a 1 bar

Para confirmar a influência da concentração do catalisador na atividade catalítica, outros testes foram feitos, utilizando-se o pré-catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$ . Estes novos ensaios de polimerização foram feitos a baixa temperatura, observando-se a produção de polímeros cristalinos (a discussão sobre a influência da temperatura na estrutura do polímero é feita na seção 5.3.3 - p. 88).

Estes novos resultados estão reunidos na Tabela 12. Atividades superiores a  $1300 \text{ kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  foram observadas para concentrações de catalisador inferiores a  $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , sendo que uma atividade igual a  $4680 \text{ kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  foi obtida com um meio de polimerização diluído e um tempo de reação mais curto. A Figura 53 apresenta os espectros de  $^{13}\text{C-NMR/IG}$  para as amostras 059 e 092.

É possível observar uma pequena variação na temperatura de fusão do polímero de acordo com a mudança na concentração do catalisador, indicando que a relação monômero/catalisador influencia na estrutura do polímero. No entanto, comparando as amostras 056 e 092, observa-se que a diluição a menos de 10% causa um aumento relativamente pequeno na  $T_m$ , de  $100^\circ$  para  $108^\circ \text{ C}$ .

Tabela 12: Polimerização de etileno com  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$  a baixa temperatura <sup>a</sup>

cod.	Condições	[cat] ( $10^{-5} \text{ M}$ )	rend. (g) ativ. <sup>b</sup>	Mn PDI	%br	Xc (%)	DSC Tm ( $^\circ \text{C}$ )	Tg ( $^\circ \text{C}$ )
056	$0^\circ \text{ C}$ , 15 min	4	0,92 1840	69600 1,98	-	21 24 <sup>c</sup>	100	-41
059	$-5^\circ \text{ C}$ , 15 min	2	0,56 2240	131800 1,46	23	32 53 <sup>c</sup>	111	no.
060	$-5^\circ \text{ C}$ , 15 min, PhCl	2	0,51 2040	-	-	30 53 <sup>c</sup>	110	no.
065	$-10^\circ \text{ C}$ , 15 min	4	0,68 1360	105400 1,63	-	33 40 <sup>c</sup>	114	no.
067	$-10^\circ \text{ C}$ , 15 min	2	0,40 1600	83700 1,87	-	33 32 <sup>c</sup>	117	no.
092	$0^\circ \text{ C}$ , $V_{\text{total}} 100 \text{ ml}$ , 10 min	0,35	2,73 4680	-	37	30	108	-28

a) Exceto quando especificado, reações em 20 ml de tolueno, Al/Ni=250 e 1 bar de etileno;

b) Calculada a partir do polímero isolado, em  $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ; c) Determinado por WAXS

### 5.3.2 - Tempo de reação e caráter controlado

A polimerização de etileno com o catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN\cdot NiBr_2$  a 30° C ocorre sem precipitação do polímero. Com base nesta característica foi efetuado um estudo de acompanhamento da reação de polimerização através da retirada de alíquotas de volume conhecido (Tabela 13). As análises de  $^1H-NMR$  mostraram que durante o período de polimerização de 1 h não há alteração na estrutura do polímero em termos de número de ramificações. Por outro lado, a análise por SEC/GPC indicou um aumento contínuo do peso molecular, com diminuição progressiva do índice de polidispersão (Figura 54). É interessante observar que em apenas 8 min o valor de  $M_n$  já ultrapassa 100.000 ( $X_n = 3570$ ), indicando uma frequência de rotação (TOF) superior a 26700  $h^{-1}$ .

Tabela 13: Polimerização de etileno a 1 bar e 30° C com  $(iPr_2Ph)_2BIAN\cdot NiBr_2$

cod.	tempo (min)	Rend. (mg / 10 ml)	Ativ.	$M_n$	PDI	% br	$B_L/B_1$
<b>083a</b>	8	74	1700	117000	1,82	103	0,340
<b>083b</b>	14	123	1710	176000	1,76	-	-
<b>083c</b>	24	225	1730	213000	1,57	102	0,320
<b>083d</b>	36	288	1480	267000	1,46	-	-
<b>083e</b>	60	496	1520	348000	1,27	-	-
<b>091a</b>	4	42	1950	-	-	101	0,310
<b>091b</b>	7	66	1750	-	-	-	-
<b>091c</b>	10	95	1780	-	-	-	-
<b>091d</b>	14	143	1900	-	-	-	-
<b>091e</b>	18	191	1930	-	-	100	0,315
<b>091f</b>	22	229	1780	-	-	-	-
<b>091g</b>	28	271	1630	-	-	-	-
<b>091h</b>	40	354	1690	-	-	100	0,332

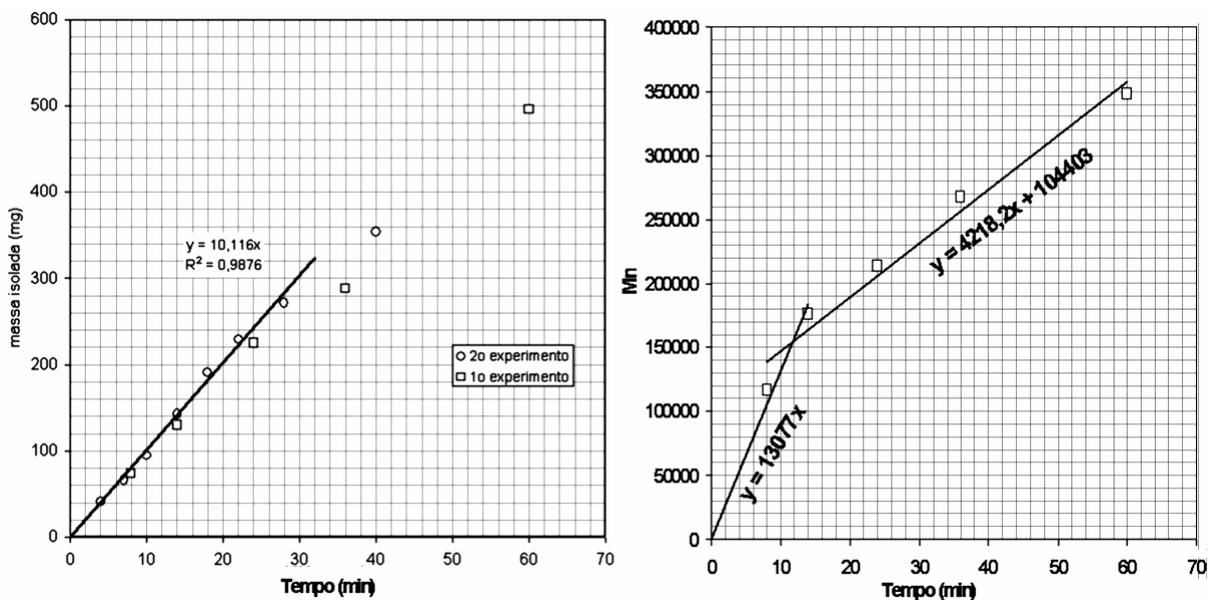


Figura 54: Gráficos do acompanhamento da polimerização a 30 ° C

### 5.3.3 - Efeito da temperatura de polimerização

O aumento da temperatura de polimerização deve afetar a atividade catalítica de diferentes formas:

- com relação à constante de velocidade, superando a barreira da energia de ativação para a inserção de monômero, aumentando a atividade;
- com relação ao mecanismo de reação, favorecendo as reações colaterais mais lentas de isomerização e terminação de cadeia, reduzindo a atividade;
- com relação à solubilidade do etileno em solventes orgânicos, reduzindo a atividade.

Os quatro catalisadores estudados respondem em geral de forma semelhante à variação de temperatura, porém com algumas diferenças. Todos os catalisadores apresentam um aumento máximo de atividade entre 0° e 20° C (Figura 55), embora a temperatura de maior atividade não seja a mesma e não tenha sido possível correlacionar esta temperatura com a estrutura do catalisador. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos na polimerização de  $\alpha$ -olefinas (páginas 76 e 70) e com resultados da literatura para catalisadores similares [50] e também catalisadores de ferro e cobalto [175].

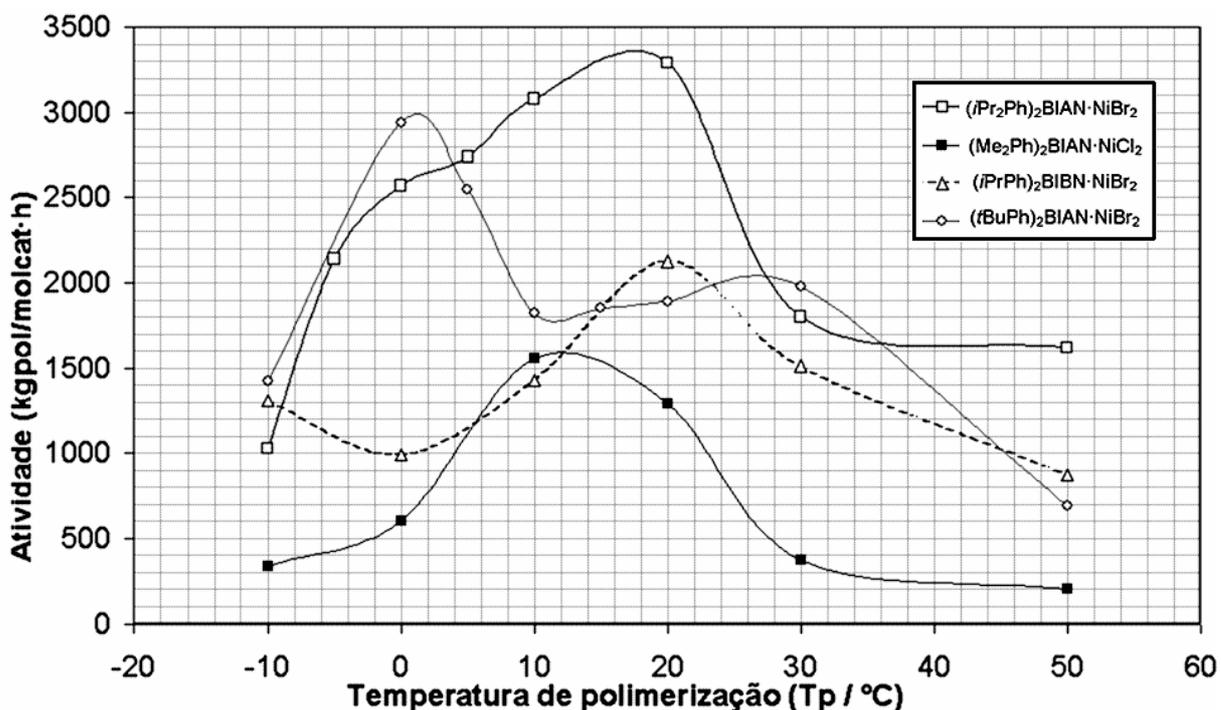


Figura 55: Atividade dos catalisadores Ni-diimina em função da temperatura

Enquanto os demais catalisadores apresentam curvas de atividade  $\times$  temperatura de polimerização semelhantes a gaussianas, o catalisador derivado do complexo  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$  exibe uma atividade aproximadamente constante entre 10° e 30° C. Este catalisador é mais ativo que os outros a 0° C,  $2941 \text{ kg}_{\text{PE}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , e tem atividade semelhante à atividade máxima do catalisador derivado de  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ :  $3290 \text{ kg}_{\text{PE}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , a 20° C (a maior atividade observada neste estudo para polimerizações a 1 bar).

Os valores de atividade aqui observados são inferiores àqueles observados por Brookhart [48], embora se situem na mesma ordem de grandeza. Gibson e Spitzmesser citaram diversos fatores que podem explicar a observação de atividades diferentes para um mesmo catalisador, entre eles o tamanho do frasco de polimerização, o tipo e a velocidade de agitação, tipo e quantidade do cocatalisador e a ordem de adição dos reagentes [22]. No trabalho citado de Brookhart uma razão  $\text{Al}/\text{Ni} = 1000$  foi utilizada (contra 150 neste trabalho).

Os resultados das polimerizações de etileno com os pré-catalisadores  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ ,  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$  e  $(i\text{PrPh})_2\text{BIBN}\cdot\text{NiBr}_2$  estão apresentados (nesta ordem) nas tabelas de 11 a 15. Logo abaixo de cada

tabela, os resultados das análises destes polímeros por DSC também são apresentados nas Figuras 57 a 60.

Para todos os catalisadores estudados observa-se um claro aumento da temperatura de fusão e da fração cristalina com a diminuição da temperatura de polimerização. No entanto, esta evolução da estrutura do polímero não se dá da mesma forma para todos os catalisadores. Para os catalisadores menos volumosos, ou seja, que apresentam um átomo de níquel mais exposto, a polimerização a 30 °C produz polímeros com uma fração cristalina não desprezível à temperatura ambiente. Já para o pré-catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$  a fração cristalina à temperatura ambiente só se torna significativa para temperaturas de polimerização iguais ou inferiores a 10 °C.

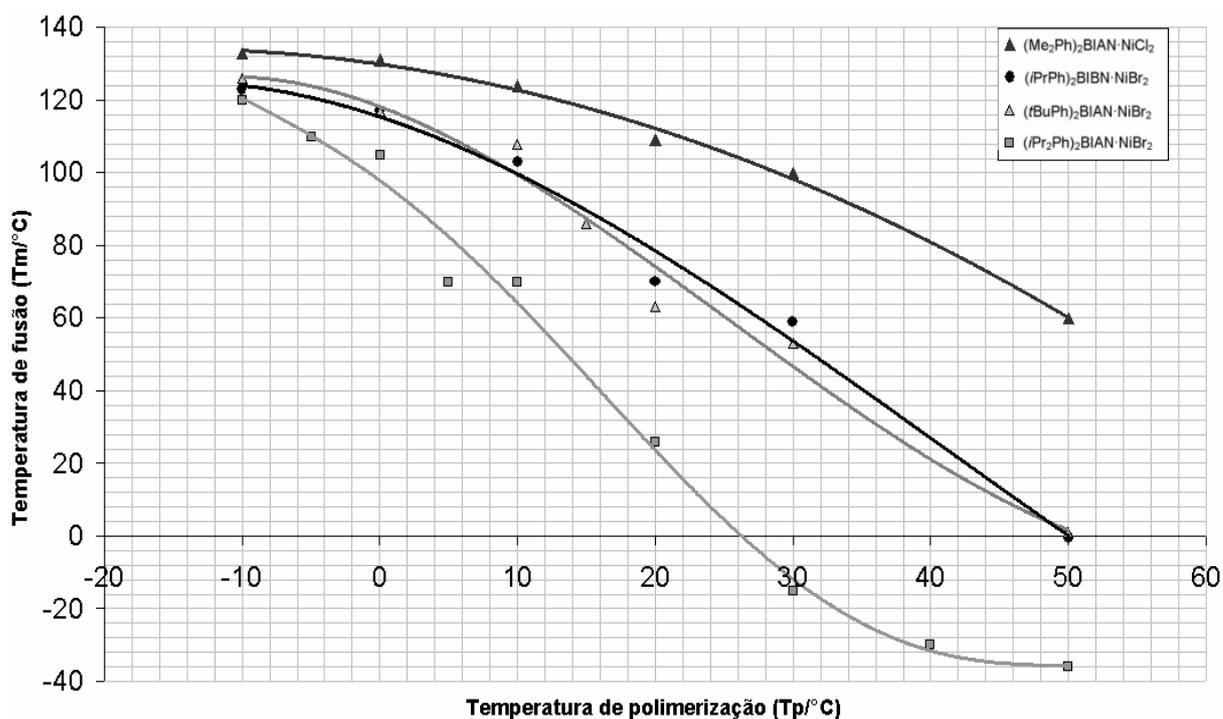


Figura 56: Variação da temperatura de fusão ( $T_m$ ) com a temperatura de polimerização ( $T_p$ ) para PE's preparados com diferentes catalisadores

A variação da temperatura de fusão cristalina com a temperatura de polimerização é apresentada na Figura 56. É possível observar que existe uma relação entre o grau de impedimento estereoquímico do ligante diimínico com as estruturas que podem ser obtidas para os polietilenos produzidos. O pré-catalisador

de menor impedimento estereoquímico,  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$ , já produz um polímero com  $T_m$  igual a  $100^\circ\text{C}$  a uma temperatura de polimerização de  $30^\circ\text{C}$ . Reduzindo-se a temperatura de polimerização a  $-10^\circ\text{C}$  o valor da temperatura de fusão chega a  $133^\circ\text{C}$  (comparável ao PEAD comercial, essencialmente linear). Uma alteração de  $40^\circ\text{C}$  na temperatura de polimerização equivale a uma variação de  $33^\circ\text{C}$  na  $T_m$ . Por sua vez, o pré-catalisador  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ , na mesma faixa de temperaturas, proporciona a obtenção de polímeros com valores de  $T_m$  de  $-15^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ , uma variação de  $135^\circ\text{C}$ . Além de comprovar que o *chain walking* está relacionado à restrição estereoquímica exercida pela diimina sobre o centro metálico, é possível observar que a amplitude deste processo de isomerização também depende do grau de impedimento estereoquímico, e um mesmo objetivo sintético pode ser alcançado por catalisadores diferentes em temperaturas de polimerização diferentes.

Tabela 14: Polimerização de etileno a 1 bar com  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$ 

	$T_p$ (°C)	Rend. (g)	Ativ. <sup>a</sup>	% br	$B_L/B_1$	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
<b>098</b>	-10	0,12	1030	-	-	no.	120	104	41
<b>100</b>	-5	0,25	2140	-	-	no.	110	95	32
<b>085</b>	0	0,30	2570	-	-	-30	105	91	30
<b>099</b>	5	0,32	2740	-	-	-41	70	61	16
<b>086</b>	10	0,36	3080	-	-	-42	70	60	18
<b>087</b>	20	0,38	3290	80,4	0,302	-52	26	18	8,5
<b>088</b>	30	0,21	1800	101	0,303	-60	-15	-11	8
<b>090</b>	40			109	0,298	-62	-30	-28	5
<b>095</b>	50	0,19	1620	117	0,278	-64	-36	-40	2

a) calculada a partir do polímero isolado, em  $Kg_{pol} \cdot mol_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$

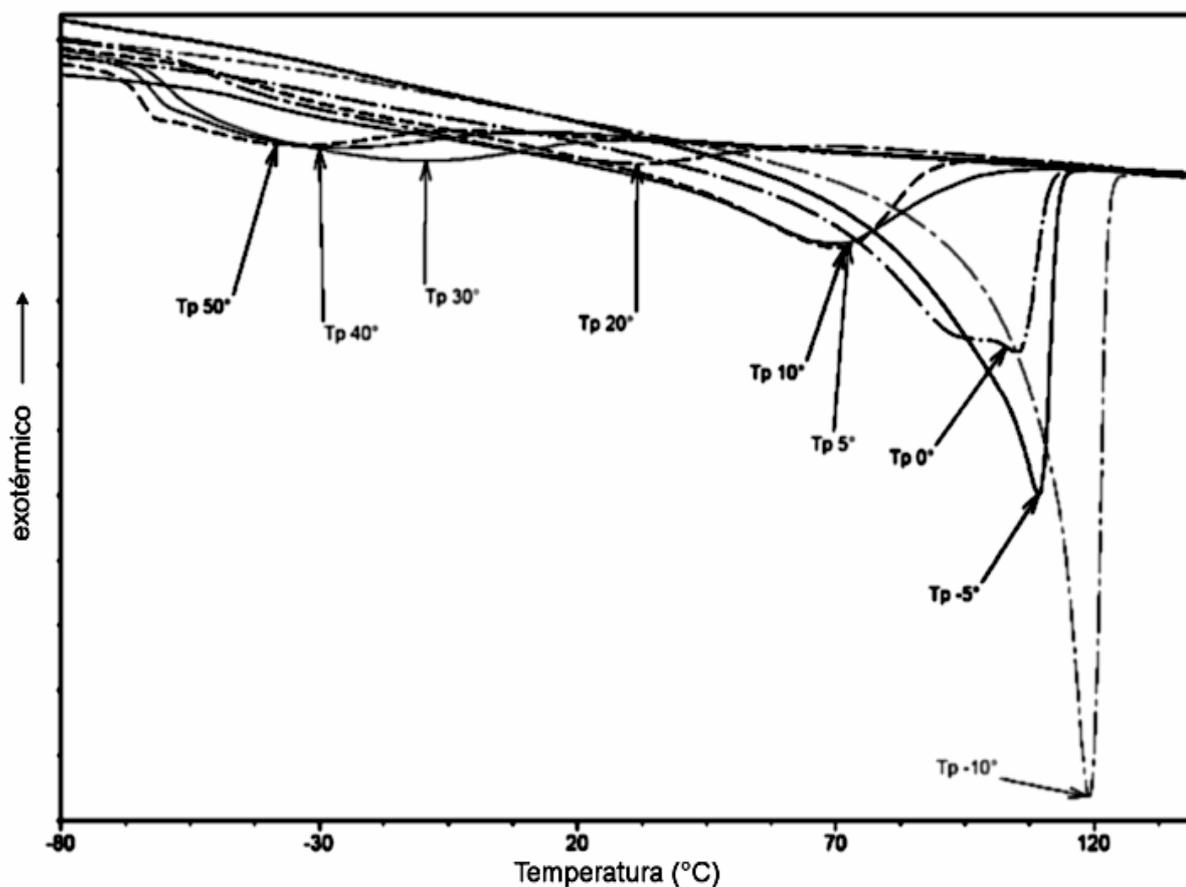


Figura 57: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$

Tabela 15: Polimerização de etileno a 1 bar com  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$ 

	$T_p$ (°C)	Rend. (mg)	Ativ. <sup>a</sup>	% br	$B_L/B_1$	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
<b>749</b>	-10	195	1420	-	-	no.	126	111	43
<b>737</b>	0	402	2941	-	-	no.	117	103	38
<b>752</b>	5	350	2545	-	-	no.	112	99	36
<b>751</b>	10	251	1825	-	-	-28	108	94	35
<b>739</b>	15	254	1850	-	-	-33	86	85	26
<b>748</b>	20	321	2349	-	-	-38	72	59	24
<b>730</b>	30	270	1976	-	-	-48	53	38	13
<b>738</b>	50	94	688	89	0,334	-58	1	1	7

a) calculada a partir do polímero isolado, em  $\text{Kg}_{\text{pol}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

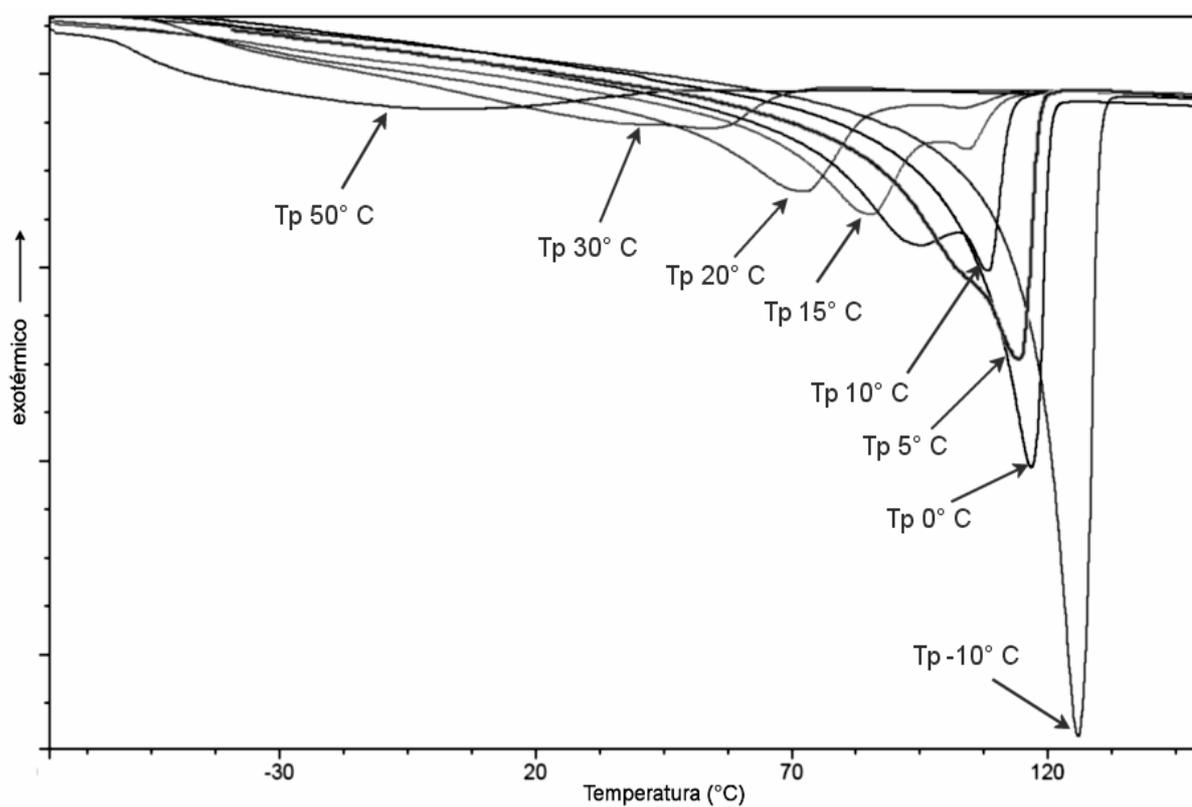


Figura 58: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$

Tabela 16: Polimerização de etileno a 1 bar com  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$ 

	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rend. (mg)	Ativ. <sup>a</sup>	Mn	% br	$B_L/B_1$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_c$ (%)
742	-10	44	339	-	-	-	no.	133	118	56
743	0	77	602	-	-	-	no.	131	116	50
747	10	200	1554	-	-	-	no.	124	112	45
744	20	166	1290	-	-	-	no.	109	99	38
745	30	48	374	-	-	-	-26	100	87	36
746	50	26	203	59000 <sup>b</sup>	65 <sup>c</sup>	( $B_L$ no.)	-51	60	45	13

a) calculada a partir do polímero isolado, em  $\text{Kg}_{\text{pol}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; b) determinado por análise de grupo terminal por  $^1\text{H-NMR}$ ; c) em  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

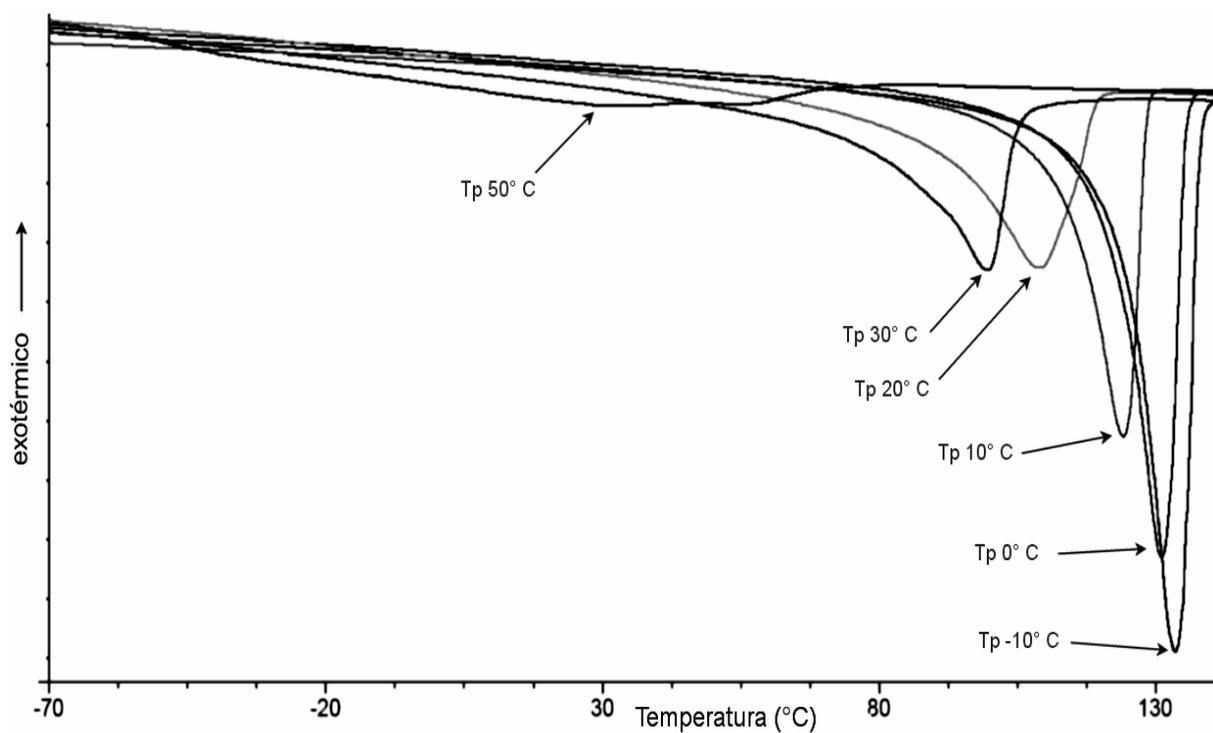


Figura 59: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$

Tabela 17: Polimerização de etileno a 1 bar com  $(iPrPh)_2BIBN \cdot NiBr_2$ 

	$T_p$ (°C)	Rend. (mg)	Ativ. <sup>a</sup>	Mn	% br	$B_L/B_1$	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
750	-10	165	1310	-	-	-	no.	123	113	48
734	0	125	990	-	-	-	no.	117	108	61
735	10	180	1428	-	-	-	no.	103	97	44
736	20	268	2127	-	-	-	-43	70	66	35
740	30	191	1512	6200 <sup>b</sup>	68	0,540	-54	59	55	20
741	50	110	873	4000 <sup>b</sup>	98	0,556	-79	-0,5	-9	11

a) calculada a partir do polímero isolado, em  $Kg_{pol} \cdot mol_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ ; b) determinado por análise de grupo terminal por  $^1H-NMR$

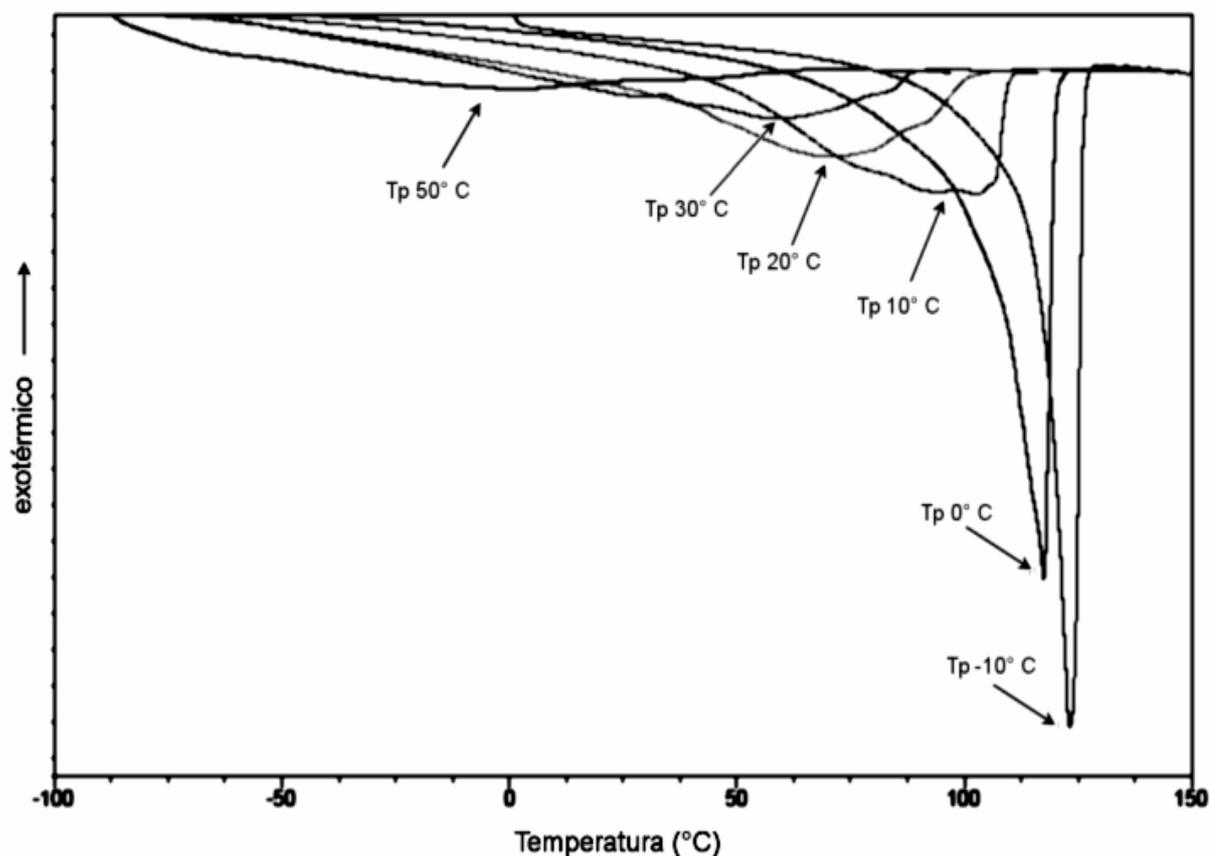


Figura 60: Curvas de DSC para a fusão dos polietilenos preparados com o catalisador  $(iPrPh)_2BIBN \cdot NiBr_2$

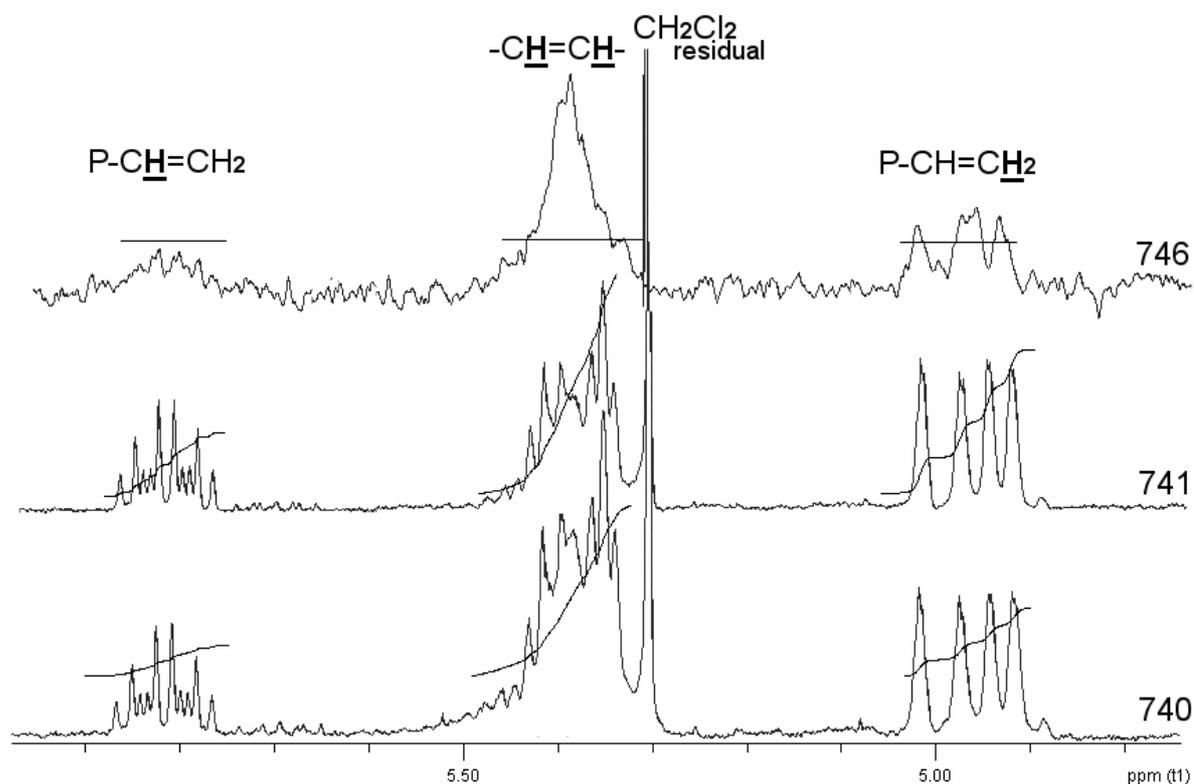


Figura 61: Sinais de  $^1\text{H-NMR}$  referentes a duplas ligações (P é a cadeia polimérica)

De todos os polímeros preparados neste trabalho, os polietilenos preparados com o pré-catalisador  $(i\text{PrPh})_2\text{BIBN}\cdot\text{NiBr}_2$  a  $30^\circ$  e  $50^\circ$  C (740, 741) e o polímero preparado com o pré-catalisador  $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiCl}_2$  a  $50^\circ$  C (746) foram os únicos a apresentar sinais de dupla ligação no espectro de  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 61). Como este tipo de ligação está associado à terminação de cadeia por eliminação de hidrogênio  $\beta$ , é possível estimar o peso molecular numérico médio,  $M_n$ , através de análise de grupo terminal (Tabela 17). Os valores obtidos para as amostras 740 e 741 são 6200 e 4000, respectivamente, o que significa que os graus de polimerização ( $X_n$ ) são inferiores a 230. No entanto, a acurácia desses valores não é alta devido, entre outros motivos, à baixa razão sinal/ruído para estes sinais pouco intensos (sobretudo para a amostra 746, Tabela 16) e à possibilidade de outros tipos de reação de terminação, incluindo a desativação do catalisador pela mistura EtOH/HCl.

Esse tipo de cálculo para a obtenção de valores de  $M_n$  por NMR só é válido caso a maior parte das cadeias tenha uma insaturação, ou seja, tenham parado de crescer após uma etapa de transferência de cadeia para o monômero (Figura 11) ou

por eliminação de hidrogênio  $\beta$  (Figura 6). Caso uma fração significativa dos polímeros permaneça ligada ao catalisador até a desativação com HCl ou sofra outro tipo de terminação que produza uma terminação saturada, o número total de cadeias seria superior à quantidade de duplas ligações, falseando o valor de peso molecular. Este pode ser o caso da amostra 746, e o valor de  $M_n=59000$  provavelmente está superestimado.

Para amostras com graus de cristalinidades menores foi observada por DSC uma transição de segunda ordem, identificada como a  $T_g$ , na faixa de  $-79^\circ\text{C}$  a  $-26^\circ\text{C}$ . Somente polímeros com  $X_c$  igual ou inferior a 36% apresentaram tal fenômeno. Também foi observado que, de um modo geral, apenas os polímeros com grau de cristalinidade inferior a 20% e temperatura de fusão menor que  $55^\circ\text{C}$  são solúveis em solventes halogenados à temperatura ambiente.

Devido aos menores pesos moleculares, as propriedades dos polímeros obtidos com  $(i\text{PrPh})_2\text{BIBN}\cdot\text{NiBr}_2$  são algo diferentes daquelas dos demais. As estruturas e propriedades destes polímeros serão discutidas com mais detalhes mais à frente (seção 5.5.1 - p. 104).

#### **5.3.4 - Variação da temperatura no decorrer da polimerização**

A partir dos estudos cinéticos na polimerização de 1-hexeno e etileno, concluiu-se que as espécies ativas apresentam tempos de vida longos em temperaturas moderadas (iguais ou inferiores a  $30^\circ\text{C}$ ). Para os catalisadores de maior impedimento estereoquímico não foram observados sinais de dupla ligação através de NMR, sugerindo que a transferência de cadeia pode ser desprezível. Esta observação é corroborada pelo estudo cinético da polimerização de etileno, observando-se um aumento contínuo do valor de  $M_n$  com o tempo, especialmente nos primeiros 10 min, em que uma correlação linear é observada. Isto indica também uma concentração constante de espécies ativas, com atividades constantes.

Todas as observações acima apontam para um caráter controlado da reação, conforme a definição de Matyjaszewski e Müller (seção 2.4 - p. 26). As principais observações em contrário são uma ativação pouco eficiente do catalisador (seção

5.2.2 - p. 70) e uma velocidade de ativação ao menos comparável à de propagação (5.3.2 - p. 87). Como conseqüência, o preparo de polímeros em blocos com diferentes graus de ramificação pode ser planejado, utilizando-se o catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$ , aquele que, segundo a Figura 56, apresentou a maior variação de graus de ramificação conforme as condições de polimerização. A Figura 62 ilustra o modo de preparação para polietilenos com blocos contendo diferentes graus de ramificação. A primeira rota permitiria o preparo de polímeros com dois blocos, iniciando-se pelo bloco amorfo que conferiria solubilidade ao polímero. A segunda rota permitiria o preparo de polímeros com três blocos. Este tipo de polímero é de grande interesse caso as extremidades formem domínios rígidos e o segmento central seja flexível. Desta forma o material se comporta como um elastômero termoplástico (seção 2.9 - p. 42).

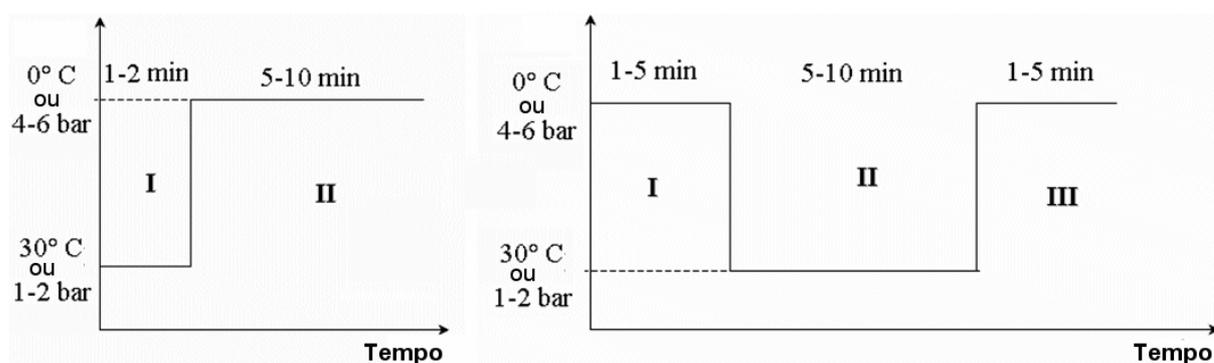


Figura 62: Rotas para o preparo de polietilenos em blocos

Tabela 18: Polimerização de etileno em blocos com  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$  a 1 bar

	Condições	Rend. (g) Ativ <sup>b</sup>	Mn PDI	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub>
<b>058</b>	0° / 40° 2 / 15 min	0,48 1820	59700 1,91	-65	105	89	11
<b>062<sup>a</sup></b>	0° / 30° 2 / 30 min	0,09 1285	74800 2,02	-62	101	85	4
<b>063<sup>a</sup></b>	0° / 30° / 0° 2 / 30 / 6 min	0,48 1350	118500 1,61	-62	101	85	5
<b>093</b>	2 x 0° / 30° / 0° 2 / 5 / 2 min	1,6 980	-	-60	100	80	5 6 <sup>c</sup>
<b>110</b>	0° / 28° / 0° C 2 / 30 / 6 min	2,6 980	-	-62	79	70	4 6 <sup>c</sup>

a) alíquota da mesma polimerização; b) calculada a partir do polímero isolado, em  $Kg_{pol} \cdot mol_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ ; c) medido por WAXS.

A Tabela 18 traz os resultados da polimerização de etileno em blocos utilizando o catalisador  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$ . Estes polímeros foram preparados em Schlenk e a temperatura foi controlada através de dois banhos termostáticos, mudando-se o Schlenk de banho para alterar a temperatura.

Os materiais produzidos apresentam-se como sólidos brancos e apresentam, qualitativamente, boa recuperação elástica. Eles não são solúveis à temperatura ambiente, e nem foi possível extrair frações solúveis em clorofórmio, indicando que não se trata apenas de uma mistura de polímeros amorfos e semicristalinos. Para as amostras 058, 062 e 063 foi possível determinar os pesos moleculares por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), obtendo-se polidispersões iguais ou inferiores a 2, valores semelhantes àqueles obtidos para a polimerização em apenas uma temperatura (Tabela 12). Como a atividade de polimerização é diferente a  $0^\circ$  e  $30^\circ$  (Figura 55), caso a transferência de cadeia fosse importante seria de se esperar um valor de PDI mais alto ou mesmo um perfil cromatográfico bimodal. Isto equivaleria a uma mistura de polímeros produzidos em condições diferentes. Contudo, o resultado obtido indica que isto *não* ocorre.

No entanto, a quantidade de material que pode ser obtida através de polimerização em Schlenk é limitada, e a quantificação das propriedades elásticas é feita através de técnicas que necessitam uma maior quantidade de material. Por isso, procedeu-se à polimerização de etileno em um reator de aço, em uma tentativa de aumentar a quantidade de polímero produzida em cada reação.

#### 5.4 - POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO ACIMA DE 1 BAR

As polimerizações de etileno em reator possibilitam o estudo da polimerização a pressões superiores à ambiente e a obtenção de uma quantidade de material que permite o preparo de amostras para a realização de estudos de tração.

Devido ao maior volume interior do reator e a uma maior quantidade de solvente, a razão Al/Ni utilizada foi superior àquela empregada para as polimerizações em frasco Schlenk, 1500 contra uma média de 200, superior à quantidade necessária para a ativação dos complexos de níquel. Apesar de não

influir significativamente na polimerização e na estrutura dos produtos formados, esta maior quantidade de alquilalumínio tem como função principal reagir com resíduos de água e/ou outras substâncias que podem prejudicar a reação de polimerização (em alguns casos se utilizam os termos "passivação" ou *scavenging* para esta função do cocatalisador).

A Tabela 19 reúne os resultados de polimerização em reator a pressões mais elevadas. A Figura 64 reproduz os espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG para uma série de amostras de PE preparadas.

#### 5.4.1 - Efeito da pressão de etileno

De um modo geral, o aumento da concentração de monômero tende a facilitar a inserção e reduzir o *chain walking*. No entanto, ao contrário da maioria das poliolefinas aqui preparadas, o polietileno preparado a pressões superiores a 1 bar é insolúvel no meio de reação, observando-se precipitação no decorrer da polimerização, antes da adição de etanol. Desta forma, o catalisador pode ficar coberto por uma camada de polímero insolúvel, gerando problemas de transferência de massa, ou seja, o monômero não consegue chegar até o centro ativo.

Este problema de contato entre o catalisador envolvido por polímero e o monômero também pode afetar a cristalinidade do polímero. Novamente, de uma forma geral, é observado o aumento da fração cristalina (e da temperatura de fusão) com o aumento da pressão de etileno, embora sejam observadas algumas discordâncias (Tabela 19). Este efeito já foi observado por Brookhart na polimerização de etileno com catalisadores de níquel [176].

Não foi possível otimizar as condições de reação para a polimerização em reator, porém, uma vez que os polímeros em bloco obtidos em Schlenk apresentavam propriedades elastoméricas, e dado o interesse em continuar estes estudos, procedeu-se à polimerização de etileno com variação da pressão.

Tabela 19: Polimerização de etileno acima de 1 bar a 30° C com  $(iPr_2Ph)_2BIAN \cdot NiBr_2$ 

	Condições	Rend. (g)	Ativ. <sup>b</sup>	Mn	PDI	% br	B <sub>L</sub> /B <sub>1</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
<b>071</b>	2,6 bar, 50 min	6,6	1285	-	-	-	-	-52	39	28	11
<b>072</b>	4 bar, 12 min	3,7	2700	-	-	-	-	-40	79	67	10
<b>075</b>	4 bar, 12 min, 10° C	10,1	7630	-	-	-	-	-28	106	100	31
<b>076</b>	4 / 1,2 bar 4 / 8 min	8,1	8790	71400	1,96 <sup>a</sup>	-	-	-46	75	61	11
<b>077</b>	4/2/4.2 bar 5/5/4 min	9,6	5880	84400	2,16 <sup>a</sup>	-	-	-60	46	50	11
<b>078</b>	4 / 1,2 bar 4 / 8 min	8,6	6140	87000	2,26 <sup>a</sup>	-	-	-52	65	51	11
<b>079</b>	6 bar; 30° C	15,0	10700	-	-	49	0,23	-52	76	73	15
<b>080</b>	4 bar, 4 min	3,5	7500	-	-	-	-	-46	70	60	11
<b>081</b>	10 bar, 12 min	7,4	5290	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>082</b>	8 bar; 12 min	17,3	12360	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>094</b>	10 bar, 12 min, 20°	16,5	11790	-	-	20	B <sub>L</sub> no.	-26	104	96	32
<b>096</b>	5 bar; -15° C, 20 min	7,6	3260	-	-	15	0,61	-29	113	103	26
<b>097</b>	8/1.5/8bar 2/5'30/2min	1,6	1440	-	-	-	-	-33	98	85	25
<b>102</b>	4/1.3/4bar 2/4/2min	7,4	7930	-	-	74	0,20	-48	61	56	15
<b>103</b>	6/1.3/6 bar 2/4/2min	2,9	3110	-	-	-	-	-40	86	73	21
<b>105</b>	6/1/6bar 2/11/2min	5,2	2970	-	-	-	-	-43	92	78	21
<b>106</b>	6/1.1/6 bar 1/8'30/1 min	11,5	9390	-	-	-	-	-51	68	64	14
<b>107</b>	6/1.1/6 bar 1/8'30/1 min	9,9	8080	-	-	-	-	-53	71	64	13
<b>108</b>	6/1.1/6 bar 1/8'30/1 min	7,9	6450	-	-	-	-	-53	83	71	14
<b>109</b>	1.5 bar	9,2	6065	-	-	64	0,24	-51	48	38	8
<b>111<sup>c</sup></b>	gradiente 7-2/7bar, 13 min	6,2	4090	-	-	36	0,13	-45	91	82	20

a) a linha base do cromatograma apresenta uma forte oscilação; b) calculada a partir do polímero isolado, em  $Kg_{pol} \cdot mol_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ ; c) o gradiente de pressão de 7 a 2 bar foi feito cortando-se o suprimento de etileno do reator e acompanhando a diminuição da pressão no interior.

### 5.4.2 - Variação de pressão no decorrer da polimerização

A variação da pressão de etileno no decorrer da polimerização foi feita conforme descrito na seção 4.5.4 - p. 60. Os resultados das polimerizações estão listados na Tabela 19.

Confrontando-se a análise das amostras 076, 077, 078 e 102 (em blocos) com as amostras 072 e 080 (4 bar de etileno), observa-se uma tendência à diminuição da cristalinidade ao se reduzir momentaneamente a pressão de etileno, indicando que seqüências menos lineares estão sendo formadas. Já o mesmo tipo de comparação para as amostras polimerizadas a 6 bar fornece o resultado oposto. No entanto as amostras polimerizadas em bloco (106, 107 e 108, por exemplo) apresentam qualitativamente maior elasticidade e transparência do que a amostra 079.

As amostras 077, 079 e 094 foram prensadas em filmes com aproximadamente 0,5 mm de espessura e cortadas em tiras para a realização de ensaios mecânicos. A Figura 63 apresenta as curvas de tensão x deformação.

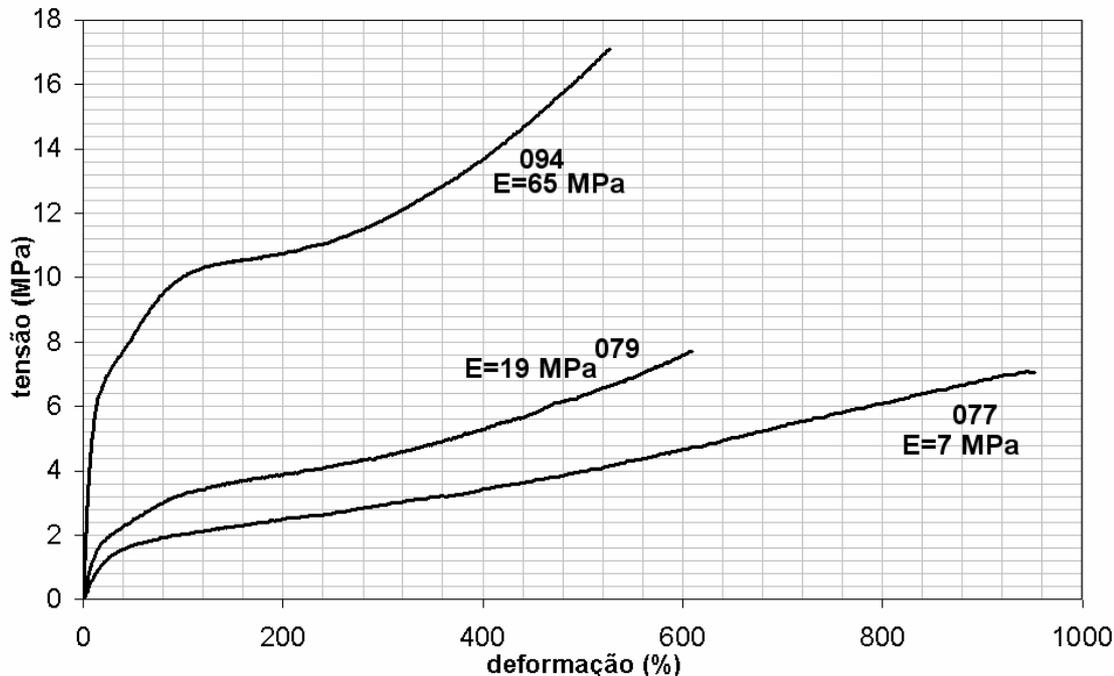


Figura 63: Curvas de tensão x deformação para as amostras 077, 079 e 094

É possível observar que a amostra 094 apresenta um perfil típico de termoplástico, com um ponto de escoamento pronunciado. A amostra 079 também

apresenta um ponto de escoamento, embora menos pronunciado. A amostra exibe menos resistência à tração que a 094 e um módulo menor, como consequência de uma menor cristalinidade. Já a amostra 077 não apresenta ponto de escoamento. Sua curva de tensão x deformação é típica de um elastômero, apresentando também um alto valor de estiramento na ruptura, chegando quase a 1000%. Contudo, seu módulo elástico é consideravelmente mais baixo que os outros, apenas 7 MPa.

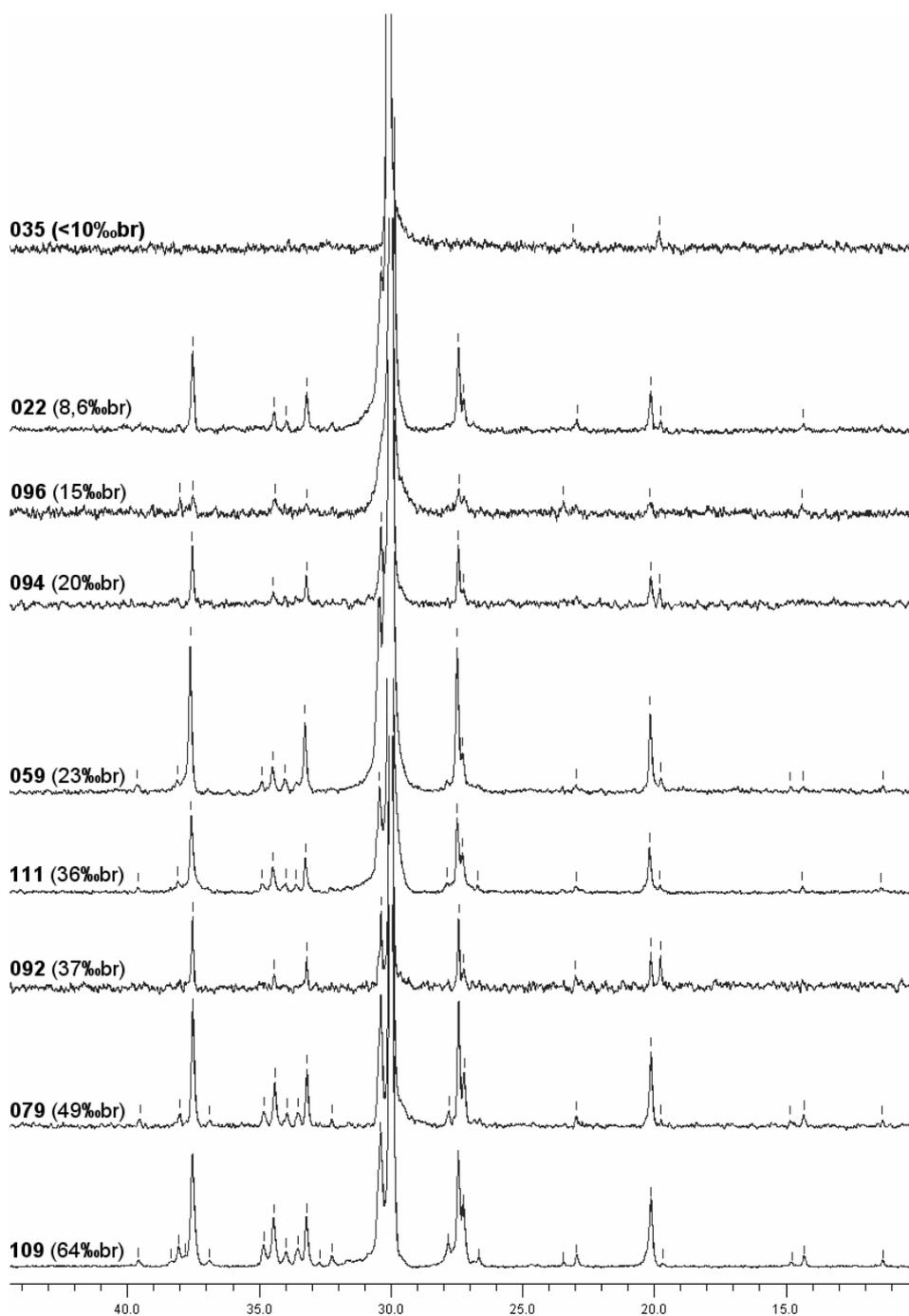


Figura 64: Espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR/IG para amostras de PE semicristalinas

## 5.5 - ESTRUTURA DOS POLIETILENOS NO ESTADO SÓLIDO

### 5.5.1 - Relações estrutura-propriedade

O conjunto de polietilenos aqui descritos engloba materiais praticamente 100% amorfos, polímeros altamente lineares e outros materiais intermediários. A sua análise permite também obter informações quanto às estruturas de polietilenos ramificados. Os materiais aqui descritos diferem essencialmente daqueles já utilizados para este tipo de análise, uma vez que são homopolímeros de etileno preparados por via catalítica, ao passo que os materiais mais utilizados para este tipo de discussão são polietilenos de baixa densidade (PEBD) obtidos por via radicalar ou são copolímeros de etileno com  $\alpha$ -olefinas (do tipo PELBD).

A comparação das temperaturas de transição vítrea com o grau de cristalinidade das amostras fornece uma boa correlação (Figura 65). Obteve-se uma boa concordância para um ajuste polinomial de segunda ordem, descrevendo o aumento da  $T_g$  com o aumento da cristalinidade da amostra. A extrapolação fornece um valor de  $T_g$  de 205 K (-68° C) para 0% de cristalinidade, semelhante ao obtido para a amostra 028, 100% amorfa (-67° C). Estes resultados estão de acordo com o modelo de Boyer [139], indicando uma interação entre a fase amorfa responsável pela transição vítrea e a fase cristalina.

No entanto, os valores de  $T_g$  obtidos para os polímeros preparados com o pré-catalisador  $(iPrPh)_2BIBN \cdot NiBr_2$  apresentam outro tipo de correlação com o grau de cristalinidade. Levando-se em conta que estes polímeros apresentam pesos moleculares ao menos uma ordem de grandeza menores que os dos outros, é possível concluir que existe um efeito dos terminais de cadeia. Estas seqüências apresentam alta mobilidade e, conforme observado por Tanaka, para pesos moleculares menores do que 20000, há uma diminuição do valor de  $T_g$  com a diminuição do peso molecular [137].

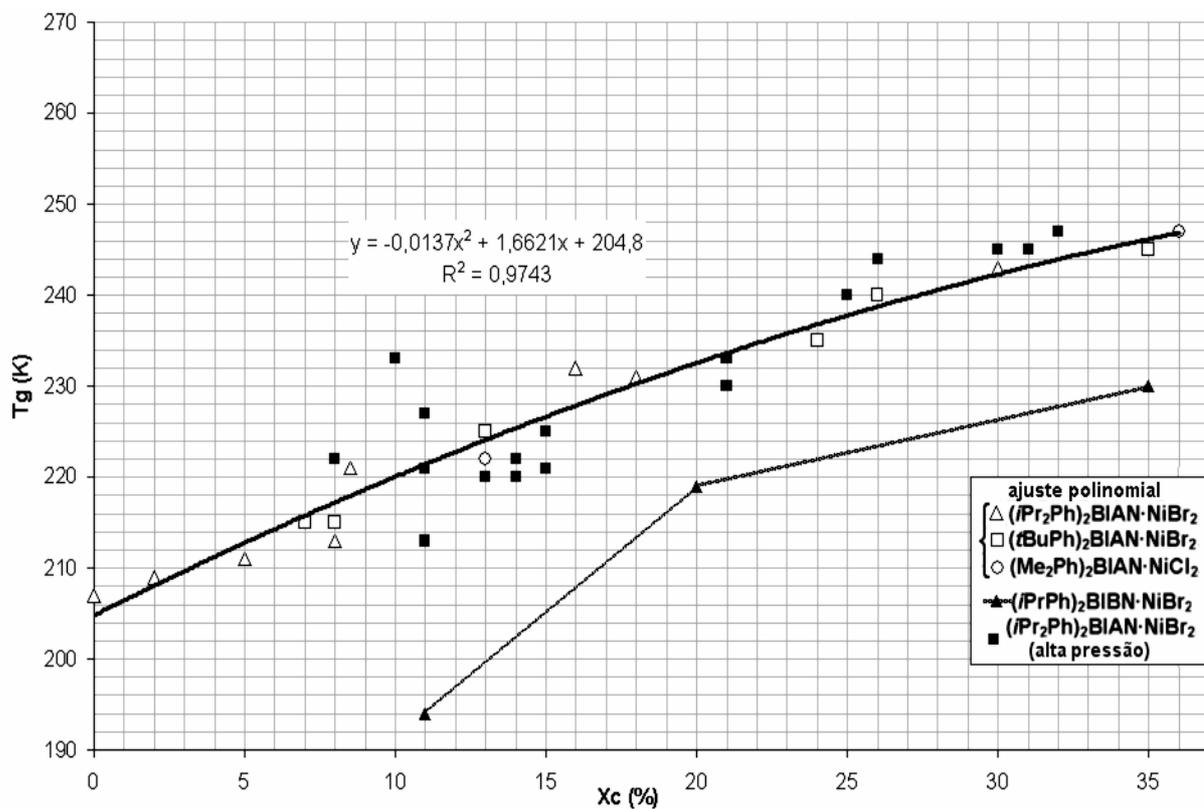


Figura 65: Correlação entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) nos polietilenos ramificados

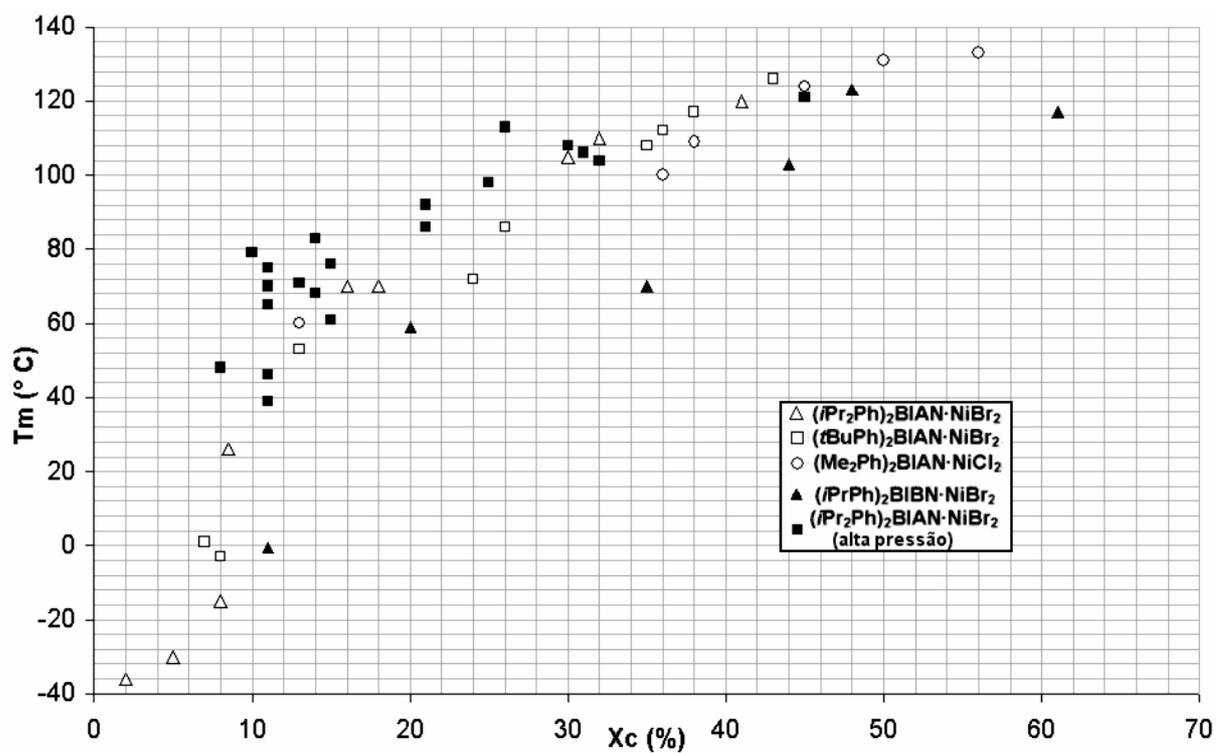


Figura 66: Correlação entre a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) nos polietilenos

A Figura 66 ilustra a relação entre o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão dos polietilenos. Existe uma tendência clara de aumento da temperatura de fusão com a cristalinidade, sugerindo que a formação de um maior número de seqüências polimetilênicas longas ocorre em paralelo à formação de cristais mais espessos. No entanto, existe uma relação entre estas duas propriedades que pode ser descrita por uma curva sigmoïdal. Para a maioria das amostras com  $X_c$  entre 15% e 60%, a temperatura de fusão se situa na faixa de 70° a 135° C, porém para as amostras com  $X_c$  entre 8 e 15% a faixa de  $T_m$  se estende de -20° a 80°, um "salto".

Conforme a equação de Gibbs-Thomson (Figura 26), uma  $T_m$  de -20° C equivale a uma espessura lamelar de 1,6 nm, ou seja, 13 átomos de carbono<sup>a</sup>. Já uma  $T_m$  igual a 80° C equivale a 31 átomos de carbono (4 nm de espessura). Ou seja, este "salto" observado no gráfico equivale a dobrar a espessura lamelar sem aumentar a cristalinidade.

---

<sup>a</sup> Na forma ortorrômbica, o eixo *c* da cela unitária do polietileno é de 2,55 Å, e equivale a dois átomos de carbono (ver Figura 25)

### 5.5.2 - Fracionamento térmico por SSA

Tendo em vista o perfil multimodal da fusão dos polímeros estudados, duas amostras foram selecionadas para uma análise mais aprofundada através de experimentos de recozimento e autonucleação (SSA). Estes experimentos são compostos de diversas etapas, a primeira das quais consiste em aquecer a amostra a uma temperatura  $T_1$  cerca de  $2^\circ\text{C}$  inferior à sua temperatura de fusão  $T_m$ , fazendo com que em um primeiro tempo só os cristais mais espessos resistam a este tratamento. Porém, mantendo-se a amostra à temperatura  $T_1$ , estes cristais podem atuar como núcleos de cristalização e aumentar de tamanho, como em um processo de recozimento. Após um tempo pré-estabelecido de equilíbrio térmico (cerca de 2 min) a amostra é resfriada e reaquecida a uma temperatura  $T_2 < T_1$ , ocorrendo nucleação de segmentos de menor ponto de fusão e recozimento destes cristais, e assim sucessivamente. Desta forma, através desse tipo de tratamento, é possível cristalizar seletivamente seqüências polimetilênicas conforme o seu comprimento.

Através da análise das curvas de DSC obtidas pela análise das amostras fracionadas é possível observar a resolução em diferentes sinais, decorrentes do tratamento térmico. Cada etapa de aquecimento-isoterma-resfriamento a uma dada temperatura resulta na fusão dos cristais de menor ponto de fusão, no recozimento (crescimento) dos cristais já formados, na formação de cristais de ponto de fusão próximo à temperatura da isoterma e na cristalização da amostra.

Devido ao tratamento térmico, as amostras apresentam cristalinidade total superior àquelas submetidas à análise de rotina. Também foi observado para a amostra 748 um aumento na temperatura de transição vítrea, de  $-38^\circ$  a  $-34^\circ\text{C}$ , significando uma menor mobilidade na fase amorfa.

Utilizando-se os valores da  $T_m$  de cada pico formado é possível calcular a distribuição de tamanho dos cristais. Por exemplo, observa-se que para a amostra 096, 50% dos cristais fundem acima de  $110^\circ$ . Também é possível calcular a espessura lamelar ( $L$ ) através da equação de Gibbs-Thomson (Figura 26), e a partir deste valor estimar o número de unidades  $\text{CH}_2$  emparelhadas para formar a lamela, dividindo-se o valor de  $L$  por  $1,275\text{ \AA}$  (eixo da cela unitária do polietileno que contém 2 unidades  $\text{CH}_2$ ).

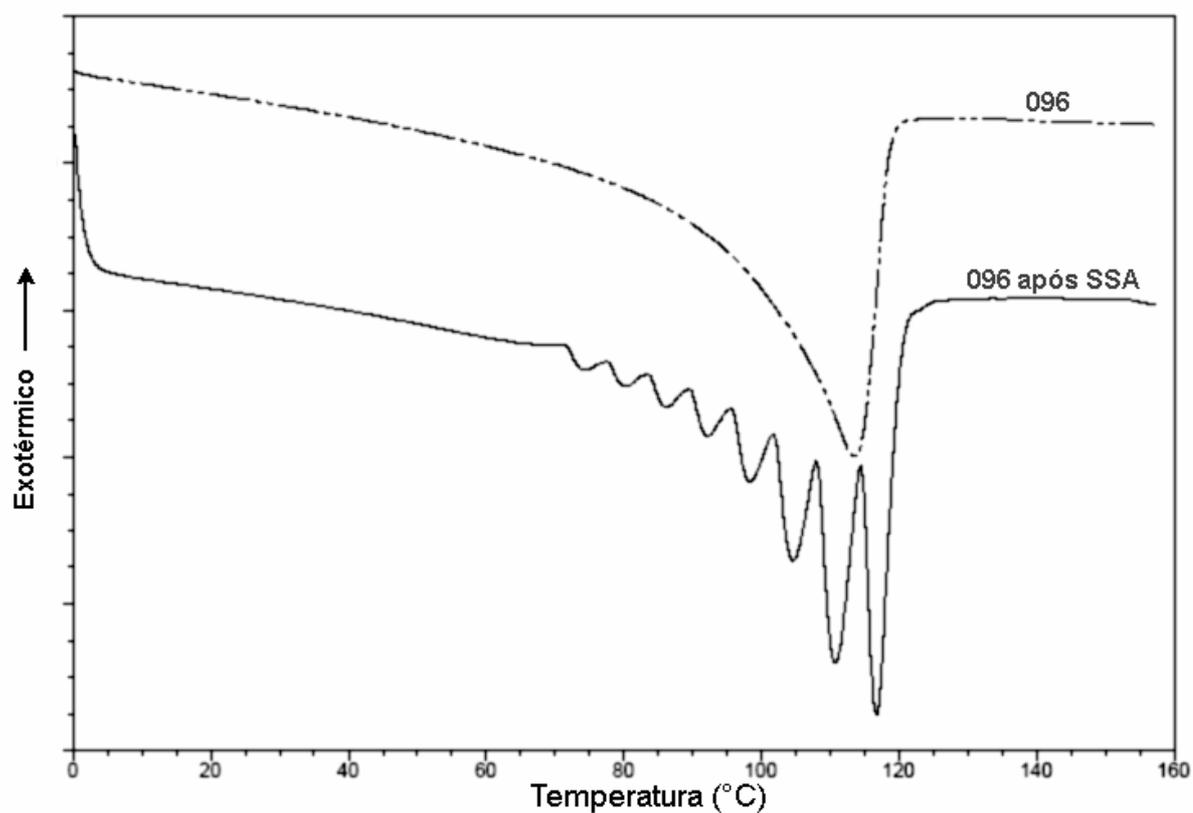


Figura 67: Curvas de DSC da amostra de PE 096 antes e depois do tratamento por SSA

T recoz.	$T_m$	Área (%)	L espessura lamelar (nm)	n° CH <sub>2</sub> em seqüência linear
118	117°	24,4	9,2	72
112	111°	25,6	7,6	60
106	105°	18,5	6,5	51
100	99°	12,5	5,7	45
94	92°	8,3	4,9	38
88	86°	5,4	4,4	34
82	80°	3,5	4,0	31
76	74°	1,8	3,7	29
70	no.	no.		

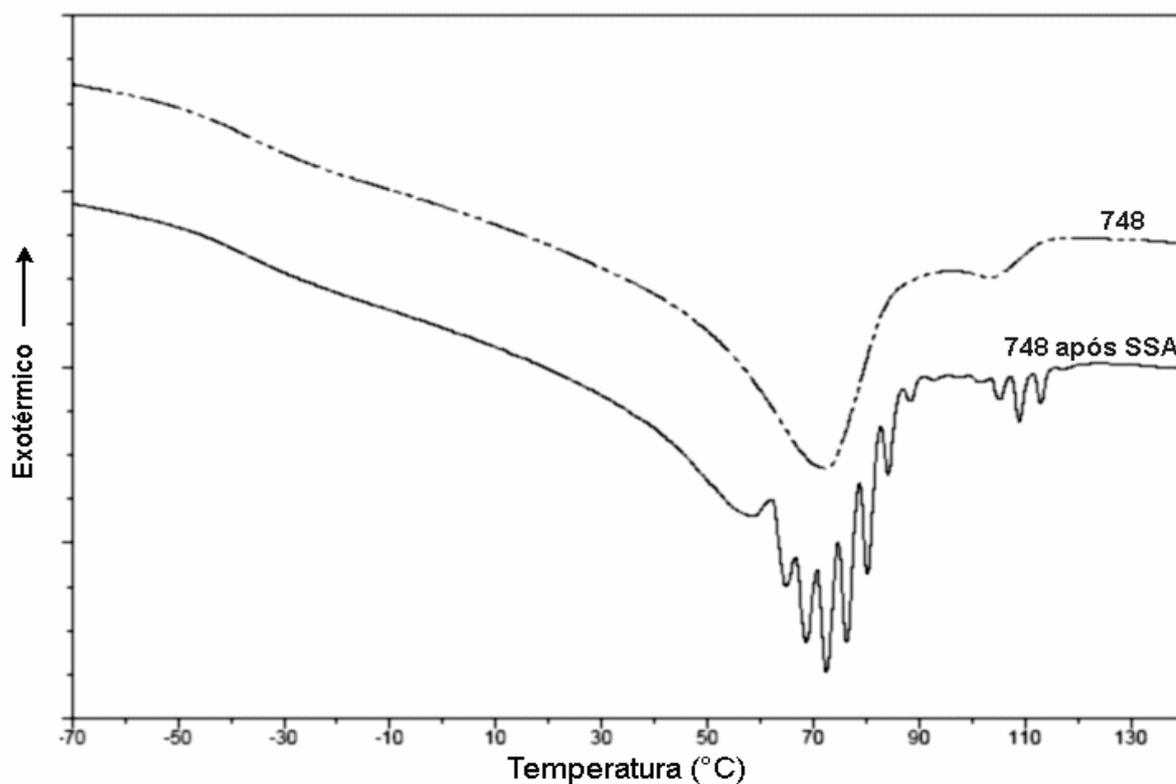


Figura 68: Curvas de DSC da amostra de PE 748 antes e depois do tratamento por SSA

T recoz.	$T_m$	Área (%)	L espessura lamelar (nm)	n° CH <sub>2</sub> em seqüência linear
	118 <sup>a</sup>	0,3	9,6	75
112	113	0,9	8,1	64
108	109	1,5	7,2	56
104	105	1,0	6,5	51
100	101	0,4	5,9	46
96	97 <sup>a</sup>	<0,1	5,4	42
92	93 <sup>a</sup>	<0,1	5,0	39
88	88	8,6	4,6	36
84	84	3,2	4,3	34
80	80	7,2	4,0	31
76	76	10,7	3,8	30
72	73	12,3	3,6	28
68	69	10,5	3,4	27
64	65	5,3	3,3	26
60	58 <sup>a</sup>	2,9	3,0	24
	56 <sup>a</sup>	35,2	2,9	23

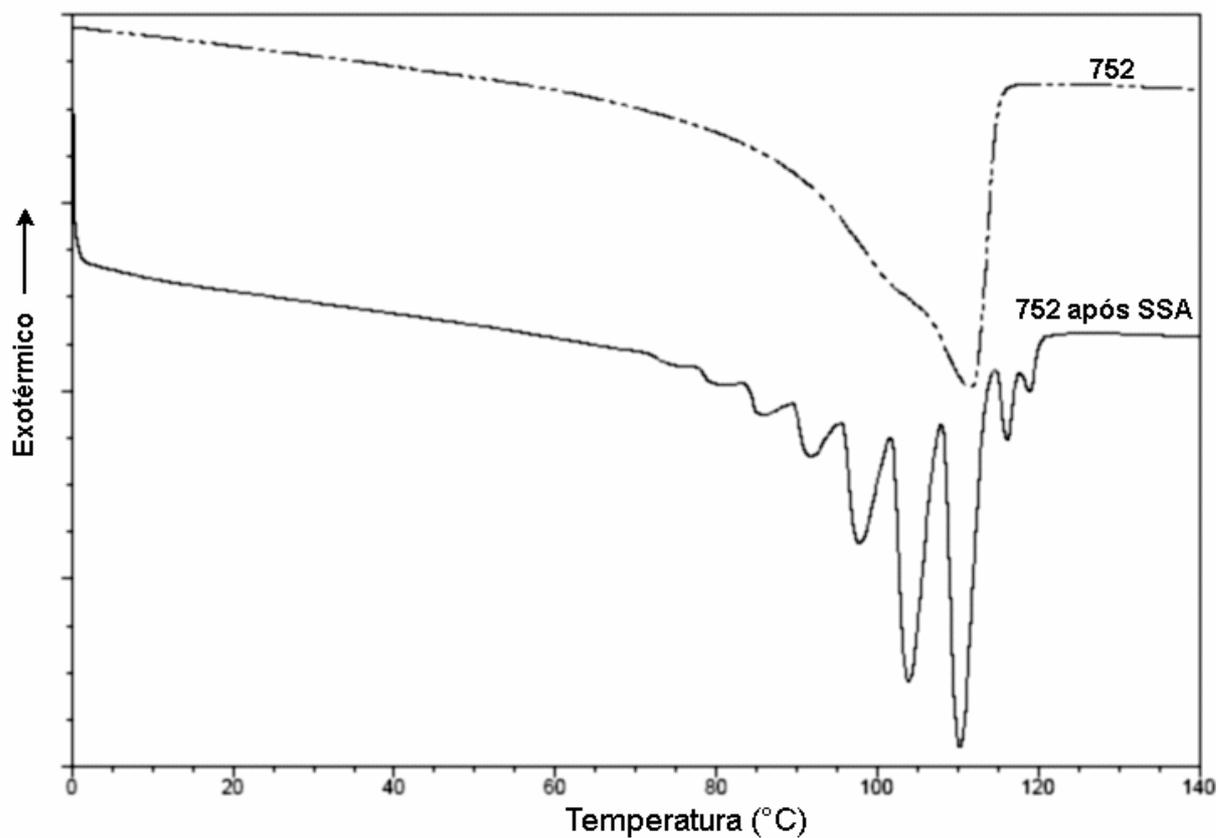


Figura 69: Curvas de DSC da amostra de PE 752 antes e depois do tratamento por SSA

T recoz.	$T_m$	Área (%)	L espessura lamelar (nm)	n° CH <sub>2</sub> em seqüência linear
114	119	2,0	9,9	78
112	116	4,3	8,9	70
106	110	29,1	7,4	58
100	104	26,8	6,3	49
94	98	17,3	5,5	43
88	92	10,3	4,9	38
82	86	6,0	4,4	35
76	80	3,0	4,0	31
70	74	1,2	3,7	29

### 5.5.3 - Estudos por WAXS

A estrutura cristalina dos polietilenos preparados neste trabalho de Tese foi investigada por WAXS. O perfil do espalhamento de raios-X indicou para a maioria das amostras a presença de estruturas equivalentes aos planos (110) e (200) do polietileno ortorrômbico. A Figura 70 apresenta alguns exemplos dos perfis de reflexão observados neste trabalho e a Tabela 20 lista os resultados obtidos.

Além dos sinais já citados, algumas amostras apresentaram ainda reflexões referentes aos planos (210) e (020) [127]. A amostra 067 apresentou também uma reflexão a  $2\theta = 19,88^\circ$ , um tipo de reflexão que já foi relacionado a cristais de polietileno do tipo monoclinico [177]. Este é um fato curioso pois amostras semelhantes, como a 065 e a 060 não apresentaram este sinal. Possivelmente a formação de uma pequena fração monoclinica está ligada ao preparo do filme por prensagem a quente, embora o mesmo procedimento tenha sido empregado para todas as amostras.

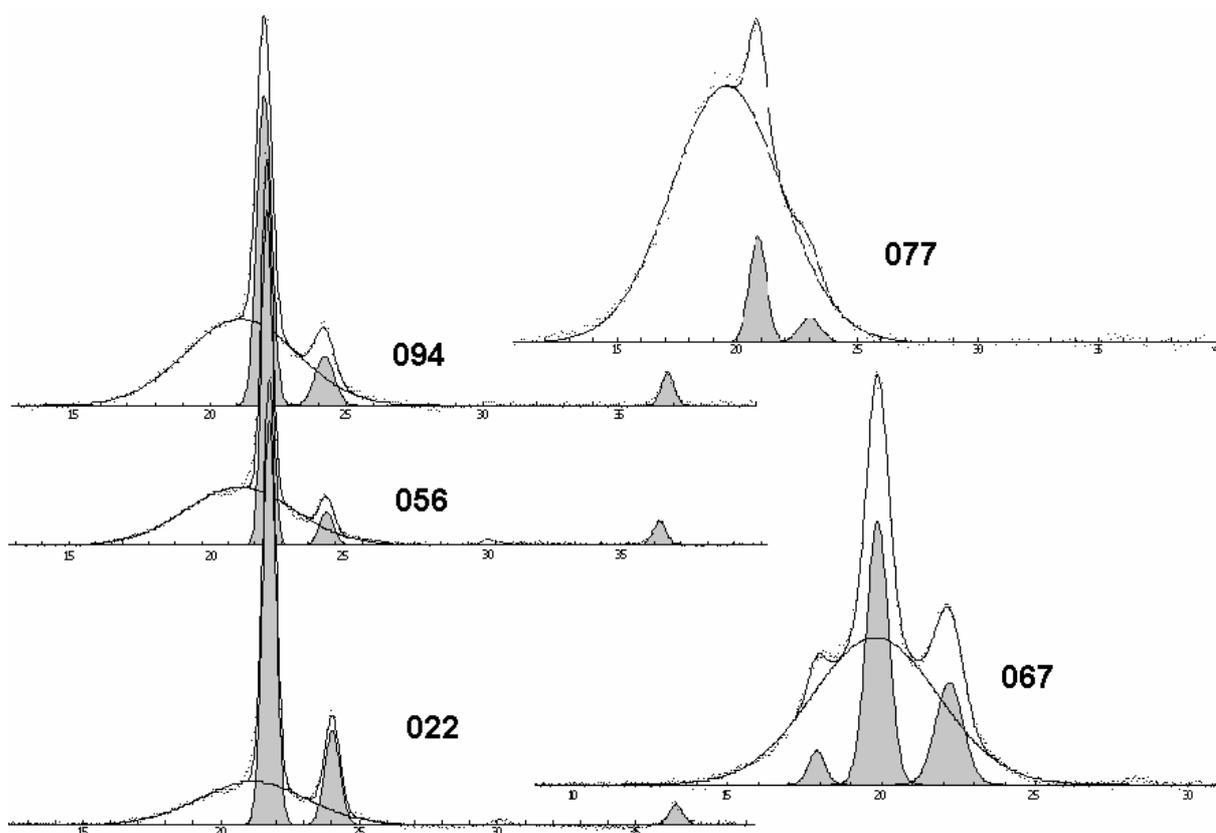


Figura 70: Perfis de WAXS obtidos para amostras de polietileno

Tabela 20: Resultados de análise por WAXS

	Descrição	T <sub>m</sub> (° C)	Xc (%) (DSC)	Xc (%) (WAXS)	halo	2θ (110)	2θ (200)	2θ (210)	outro
017	Polidodeceno	49	12	no.	20,21				
022	PE, 1 bar, 30° (Me <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIEN·Ni(NCS) <sub>2</sub>	121	44	57	21,20	21,73	24,02	36,40	
035	PE, 1 bar, 30° (iPr <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> BIDPY·FeCl <sub>2</sub>	134	67,6	71,9	22,18	22,07	24,54		
056	PE, 1 bar, 0°	100	20,6	24,1	19,60	20,60	22,71	35,38	39,16
059	PE, 1 bar, -5°	111	31,8	52,6	19,90	20,56	22,70	35,36	39,21
060	PE, 1 bar, -5° (PhCl)	110	29,5	52,7	19,65	20,79	22,96	35,41	39,08
065	PE 1 bar, -10°	114	33,3	39,8	20,27	21,43	23,67	36,18	
067	PE 1 bar, -10°	117	33,3	32,4	21,76	21,86	24,19		19,88
028	PE 1 bar, 30°	no.	no.	no.	19,52				
077	PE em blocos 4/2/4.2 bar 5/5/4 min	46	11	4,6	20,85	21,48	24,20		
079	PE, 6 bar, 30°	76	15	31	19,48	20,55	22,70	35,26	38,89
083	PE, 1 bar, 30°	no.	no.	no.	19,72				
093	PE em blocos 2 x 0°/ 30°/ 0° C, 1bar	100	5	5,9	19,67	20,46	22,63		
094	10 bar 20°	104	32,4	48,4	19,84	20,65	22,85	35,41	39,12
097	PE em blocos 8/1.5/8bar 2/5'30/2min	98	25	28,1	20,53	21,41	23,54	36,19	
102	PE em blocos 4/1.3/4bar 2/4/2min	61	14,5	7,7	19,70	20,41	22,50	35,41	
103	PE em blocos 6/1.3/6bar 2/4/2min	86	20,5	30,7	21,41	20,27	22,34	35,11	38,73
105	PE em blocos 6/1/6bar 2/11/2min	92	21	22,7	20,50	20,38	22,61	35,10	38,87
106	PE em blocos 6/1.1/6bar 1/8'30/1min	68	14	7,5	19,54	20,85	23,01		
110	PE em blocos 0-28-0°C	79	3,7	6,5	18,96	20,49	22,74		
111	PE em gradiente 7-2/7bar	91	21,2	23,9	19,66	20,56	22,65		

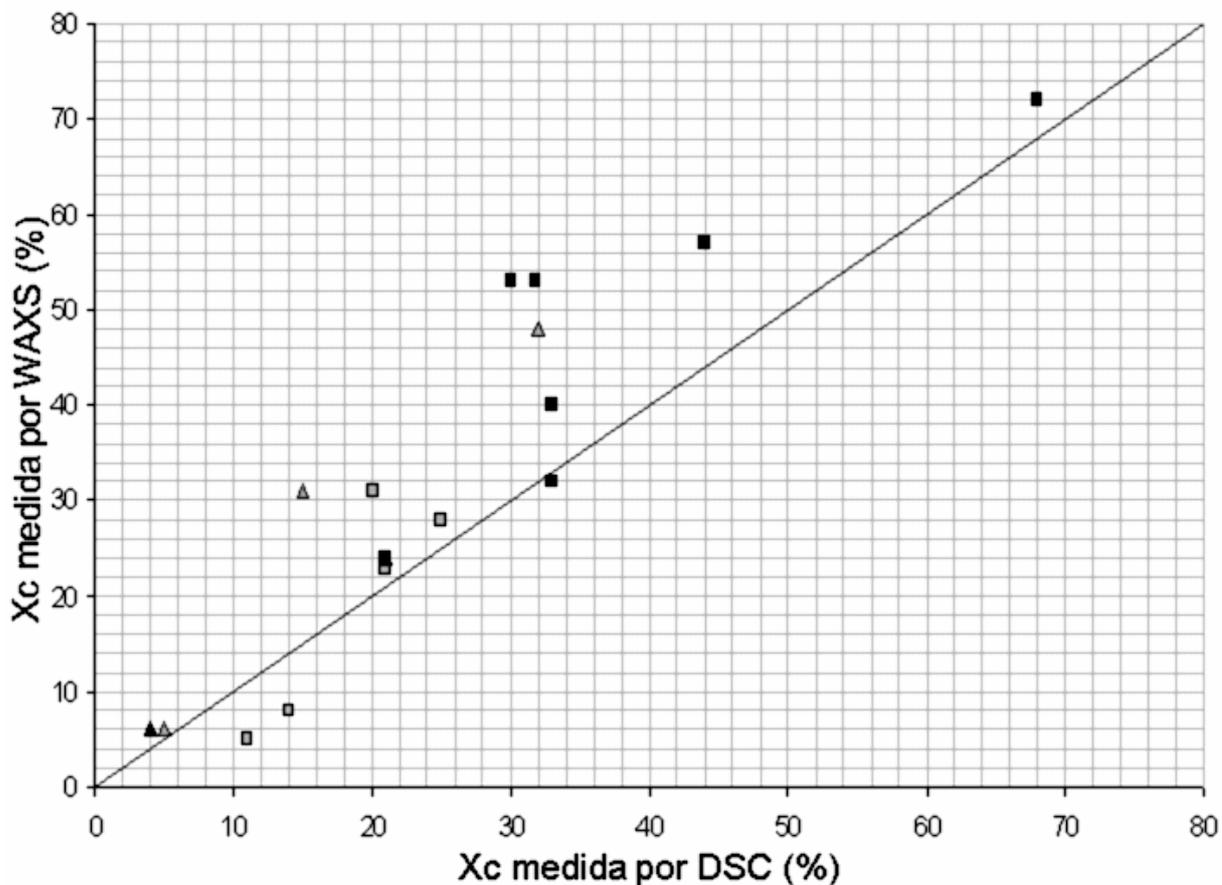


Figura 71: Relação entre cristalinidade ( $X_c$ ) calculada por DSC e WAXS

A Figura 71 ilustra a relação entre valores de  $X_c$  calculados por DSC e WAXS. De um modo geral os valores obtidos por DSC são inferiores, o que pode ser explicado por diferentes fatores. Primeiramente, o espalhamento de raios-X é sensível a estruturas organizadas em escala nanométrica, não somente estruturas "cristalinas". Segundo, cristais de diferentes espessuras lamelares apresentam diferentes entalpias de fusão, como decorrência de diferentes entropias de fusão. Logo, amostras com cristais relativamente pequenos têm suas frações cristalinas subestimadas por DSC [178].

## 6 - CONCLUSÕES

Este trabalho de Tese cobriu diferentes aspectos da polimerização de etileno e  $\alpha$ -olefinas com complexos de níquel ativados por MAO, desde a síntese dos pré-catalisadores até a investigação das estruturas dos polímeros no estado sólido.

### 6.1 - POLIMERIZAÇÃO DE $\alpha$ -OLEFINAS

Os estudos cinéticos da polimerização de 1-hexeno indicam uma forte dependência da velocidade inicial com a temperatura do meio, com velocidades maiores a temperaturas mais altas. Porém, observou-se também que o aumento da temperatura reduz drasticamente o tempo de vida das espécies ativas. A 0° C o sistema mantém a mesma atividade catalítica por mais de 2h, enquanto que acima de 40° C a atividade é praticamente zero depois de poucos minutos.

A análise dos polímeros obtidos a partir de  $\alpha$ -olefinas (de fórmula geral  $C_nH_{2n}$ ) indica que as inserções do tipo 1,2 ou 2,1 são possíveis. O primeiro tipo de inserção dá origem a ramificações metila ou ramificações mais longas (maiores ou iguais a  $n-2$  carbonos), enquanto que o segundo tipo dá origem a seqüências polimetilênicas ( $n$  grupos  $CH_2$ ) na cadeia principal, "linearizando" a cadeia polimérica. Todas as poliolefinas estudadas apresentam um teor total de ramificações inferior àquele observado na polimerização por catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos.

A comparação entre os polímeros formados utilizando-se diferentes pré-catalisadores de níquel indica que a diminuição do impedimento estereoquímico em torno do centro metálico favorece a inserção do tipo 2,1, que leva à linearização do polímero. Os complexos contendo os ligantes aniônicos brometo ou tiocianato apresentaram os mesmos resultados, não influenciando a atividade catalítica ou a estrutura final do polímero.

Para os poli-hexenos o aumento de temperatura favorece o modo de inserção 2,1, observando-se uma redução do número total de ramificações, enquanto que para os polidecenos este efeito é menos evidente. No entanto, para estes dois tipos de polímeros observa-se que o aumento de temperatura favorece o processo de isomerização por *chain walking*, aumentando a quantidade de ramificações metila

em relação às ramificações mais longas.

A fração cristalina das poliolefinas aumenta com a diminuição do grau de ramificação. Conclui-se que os domínios cristalinos são formados pelo emparelhamento das seqüências polimetilênicas geradas por *chain walking*. A mesma correlação foi feita entre o grau de ramificação e a temperatura de fusão dos cristais, indicando que a diminuição das ramificações gera segmentos lineares mais longos, que formam cristais de maior espessura.

## 6.2 - POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

Os sistemas catalíticos utilizados neste trabalho de Tese apresentam uma alta atividade na polimerização de etileno, chegando a mais de  $3000 \text{ kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Esta alta atividade pode gerar problemas de transferência de massa em condições não otimizadas, obtendo-se resultados de atividade que dependem da concentração do catalisador. Também se observou que estes sistemas apresentam altas velocidades iniciais de polimerização, obtendo-se materiais de alto peso molecular em poucos minutos. O índice de polidispersão (PDI) diminui com o tempo de reação, sugerindo que a velocidade inicial de polimerização é comparável à velocidade de ativação do pré-catalisador.

A estrutura dos complexos de níquel utilizados exerce uma forte influência na estrutura do polietileno produzido. Enquanto catalisadores com dois substituintes metila produzem polímeros com alto grau de cristalinidade e temperatura de fusão superior a  $120^\circ \text{C}$ , catalisadores com dois grupos isopropila, nas mesmas condições, produzem materiais completamente amorfos à temperatura ambiente, com temperaturas de transição vítrea inferiores a  $-60^\circ \text{C}$ .

Na polimerização de etileno, a temperatura de reação exerce um efeito semelhante àquele observado para as  $\alpha$ -olefinas: o aumento de temperatura favorece a isomerização por *chain walking*. No entanto, dada a diferença estrutural entre os dois tipos de monômero, esta isomerização leva à produção de polietilenos ramificados, contrastando com poli- $\alpha$ -olefinas linearizadas.

Teores de ramificação entre 100 e 125 metilas por 1000 átomos de carbono foram observados para os polietilenos mais ramificados, preparados entre  $30^\circ$  e  $50^\circ$

C. No entanto, a polimerização de etileno a temperaturas mais baixas, iguais ou inferiores a 10° C, produz materiais lineares. Em temperaturas inferiores a 0° C foram obtidos polietilenos com graus de cristalinidade superiores a 40% e temperaturas de fusão acima de 130° C. De forma geral, todos os pré-catalisadores testados produzem polímeros mais lineares com a redução da temperatura do meio, embora aqueles com centros metálicos mais expostos sofram menor influência da temperatura de polimerização.

A temperatura do meio também afeta a atividade catalítica, embora de forma diferente para cada catalisador. Todos os sistemas testados apresentam um máximo de atividade entre 0° e 20° C, embora não tenha sido possível correlacionar a temperatura de atividade máxima com a estrutura do catalisador. De um modo geral, os catalisadores mais volumosos apresentam maiores atividades, mesmo a baixas temperaturas. Os pré-catalisadores mais ativos foram  $(t\text{BuPh})_2\text{BIAN}\cdot\text{NiBr}_2$  (2941  $\text{kg}_{\text{pol}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  a 0° C) e  $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{BIAN}\cdot\text{Ni}(\text{NCS})_2$  (3290  $\text{kg}_{\text{pol}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  a 20° C). No entanto, enquanto o primeiro gerou, naquelas condições, um PE com temperatura de fusão ( $T_m$ ) igual a 117° C, o segundo, nas condições de atividade máxima, produziu um material com apenas 8,5% de cristalinidade e  $T_m = 26°\text{C}$ .

A pressão de etileno exerce um efeito semelhante ao da temperatura. O aumento da pressão leva ao preparo de polímeros mais lineares e cristalinos, favorecendo a inserção de monômero com relação à isomerização. No entanto, sob pressões mais altas, a velocidade de polimerização também aumenta, observando-se a precipitação do polímero com poucos minutos de reação, levando a problemas de transferência de massa. Desta forma, não foi possível estabelecer uma correlação mais clara do aumento de pressão com a estrutura do polímero e a atividade catalítica.

A análise dos diferentes polietilenos por DSC permitiu que diversas correlações entre a estrutura e a temperatura de polimerização fossem feitas. Observou-se que o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão variam com a temperatura de polimerização. Observou-se também que a temperatura de transição vítrea varia com o grau de cristalinidade, confirmando a hipótese que a relaxação da fase amorfa observada acima de -80° C em polietilenos ramificados está ligada a uma fase semicristalina.

O estudo dos polietilenos por WAXS permitiu a observação de sinais

identificados como os planos (110) e (200) da estrutura ortorrômbica do polietileno, confirmando uma estrutura lamelar. Os graus de cristalinidade obtidos por WAXS são superiores àqueles calculados por DSC, sugerindo que os cristais são de pequenas dimensões.

O preparo de polietilenos com variação de temperatura ou pressão no decorrer da polimerização deu origem a materiais com propriedades interessantes, avaliadas qualitativamente. A polimerização de etileno a pressões mais altas foi uma alternativa encontrada para obter maiores quantidades de material, o que possibilitaria estudos quantitativos. No entanto, não foi possível otimizar o sistema utilizado para polimerizações acima de 1 bar. Contudo, as amostras apresentam propriedades elastoméricas, o que pode servir de incentivo para a continuidade dos estudos.

### 6.3 - CONTINUAÇÃO DO PROJETO

Durante este trabalho de tese mais de uma centena de amostras de poliolefinas e polietilenos foram produzidos. Este trabalho de Tese explorou principalmente a sua síntese e caracterização, estabelecendo condições de preparo que permitam o controle das propriedades do polímero. Algumas correlações foram feitas entre a estrutura destes materiais e suas propriedades, porém um estudo mais detalhado não estava entre os objetivos deste trabalho. No entanto, uma vez que os materiais aqui descritos apresentam estruturas interessantes, é válido o interesse em aprofundar a sua caracterização.

O sistema de espalhamento de raios-X utilizado não permitiu a quantificação da distância interplanar pela relação de Bragg  $n\lambda=2d\cdot\sin\theta$ . O uso de um sistema mais preciso pode permitir o cálculo das distâncias interlamelares e a correlação destes dados com os resultados de calorimetria apresentados aqui.

Outras técnicas de caracterização de polímeros no estado sólido, como análise dinâmico-mecânica (DMA) e ressonância magnética no estado sólido podem complementar a caracterização dos materiais fornecendo informações sobre as diferentes fases. A DMA pode contribuir com o estudo da transição vítrea, uma vez que esta técnica é mais sensível que a DSC para este tipo de estudo.

O preparo de polietilenos em blocos ramificados é algo de grande interesse tanto acadêmico quanto industrial. Os resultados aqui apresentados não são conclusivos, embora sirvam de ponto de partida para novas abordagens. Existe, no entanto, a necessidade de analisar estes materiais por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) a alta temperatura, uma técnica cuja aparelhagem não é trivial.

## 7 - REFERÊNCIAS

- [1] GALLI, P.; VECELLIO, G. "Polyolefins: the most promising large-volume materials for the 21<sup>st</sup> century". **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 396-415, 2003.
- [2] BUSICO, V. "Catalytic olefin polymerization is a mature field. Isn't it?", **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 208, p. 26-29, 2007.
- [3] COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. "Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.
- [4] ZIEGLER, K. "Consequences and development of an invention". **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, p. 22-, 1965. Disponível em [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.pdf), acessado 23/05/2007.
- [5] NATTA, G. "From the stereospecific polymerization to the autocatalytic synthesis of macromolecules – Nobel Lecture". Disponível em [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/natta-lecture.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/natta-lecture.pdf), acessado 23/05/2007.
- [6] ODIAN, G. **Principles of Polymerization**; John Wiley, Nova York, 3<sup>a</sup> edição, 1991. p. 630-653; Olabisi, O.; "Conventional Polyolefins". In: **Handbook of Thermoplastics**, Olabisi, O. (ed.); Marcel Dekker, Nova York, 1997, p. 3-16.
- [7] RAVAZI, A. "Metallocene Catalysts Technology and Environment". **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, Série IIc, Chimie (3)**, p. 615-625, 2000.
- [8] BILLMEYER, F.W Jr. **Textbook of polymer science**; Ed. John Wiley & Sons, Nova York (3<sup>a</sup> edição), 1984, p. 368-369.
- [9] CORRADINI, P.; GUERRA, G.; CAVALLO, L. "Do new century catalysts unravel the mechanism of stereocontrol of old Ziegler-Natta catalysts?". **Accounts of**

- Chemical Research**, v. 37, p. 231-241, 2004.
- [10] NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G.; GIANNINI, U.; MANTICA, E.; PERALDO, M. "The Nature of Some Soluble Catalysts for Low-Pressure Ethylene Polymerization". **Chimica e Industria**, v. 39, p. 19, 1957.
- [11] BRESLOW, D.S.; NEWBURG, N.R.; "Bis-(Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride-Alkylaluminum Complexes as Catalysts for the Polymerization of Ethylene". **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, p. 5072-5073, 1957.
- [12] KAMINSKY, W.; MIRI, M.; SINN, H.; WOLDT, R. "Bis(cyclopentadienyl)zirconium compounds and aluminoxane as Ziegler-catalysts for the polymerization and co-polymerization of olefins". **Makromolekulare Chemie-Rapid Communications**, v. 4, p. 417-421, 1983. *Apud* ref. 15
- [13] PO, R.; FIOCCA, L.; CARDI, N.; SIMONE, F.; CARDACI, M.A.; SPERA, S.; SALVALAGGIO, M. "Methylaluminoxane: only a cocatalyst or something more?". **Polymer Bulletin**, v. 56, p. 101-109, 2006.
- [14] BUSICO, V.; CIPULLO, R.; CUTILLO, F.; FRIEDERICHS, N.; RONCA, S.; WANG, B. "Improving the performance of methylalumoxane: a facile and efficient method to trap "free" trimethylaluminum". **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 12402-12403, 2003.
- [15] CHEN, E.Y.-X.; MARKS, T.J. "Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation, processes, and structure-activity relationships". **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1391-1434, 2000.
- [16] HAHN, L. C.; CORONADO, J.; "Catálise Ordena Cadeia Molecular". **Plástico Moderno**, v. 245, p. 8-14, 1994.
- [17] BRINTZINGER, H.H.; FISCHER, D.; MÜLLHAUPT, R.; RIEGER, B.; WAYMOUTH, R.M. "Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts". **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 34, p. 1143-1170, 1995.
- [18] MÜLLHAUPT, R. "Novel Olefin Materials and Processes: Overview and

- Prospects". In: **Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements**, Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. (ed.); Springer Verlag, Berlin, 1995, p. 35-55.
- [19] BUBECK, R.A. "Structure–property relationships in metallocene polyethylenes". **Materials Science and Engineering**, v. 39, p. 1-28, 2002.
- [20] COATES, G.W.; WAYMOUTH, R.M. "Oscillating Stereocontrol: A Strategy for the Synthesis of Thermoplastic Elastomeric Polypropylene". **Science**, v. 267, p. 217-219, 1995.
- [21] BUSICO, V.; CASTELLI, V.V.A.; APREA, P.; CIPULLO, R.; SEGRE, A.; TALARICO, G.; Vacatello, M. " 'Oscillating' metallocene catalysts: what stops the oscillation?". **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 5451-5460, 2003.
- [22] GIBSON, V.C.; SPITZMESSER, S.K. "Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis". **Chemical Reviews**, v. 103, p. 283-315, 2003.
- [23] HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**; Harper Collins, Nova York, 4<sup>a</sup> edição, 1993, p. 344.
- [24] HAGGIN, J. "Polymer Catalyst System: DuPont eyes new polyolefin business". **Chemical & Engineering News**, v. 74, p. 6-7, 1996.
- [25] MCKNIGHT, A.L.; WAYMOUTH, R.M. "Group 4 *ansa*-Cyclopentadienyl-Amido Catalysts for Olefin Polymerization". **Chemical Reviews** **98**, p. 2587-2598, 1998.
- [26] KEIM, W. "Nickel, An Element with Wide Application in Industrial Homogeneous Catalysis". **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 29, p. 235-244, 1990.
- [27] WILKE, G. "Contributions to Organo-Nickel Chemistry". **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 27, p. 185-206, 1988.
- [28] FOULDS, G.A.; BENNETT, A.M.A.; THORNTON, D.A.; BROWN, S.J.; CLUTTERBUCK, L.M.; HINTON, C.; HUMPHREYS, G.B.; MASTERS, A.F.

- "Ligand Donor Atom and Substituent Effects in Olefin Oligomerization and Isomerization Catalysed by Nickel-Based Catalyst Systems". **Polyhedron**, v. 11, p. 1285-1293. , 1992.
- [29] BAUER, R.S.; CHUNG, H.; GLOCKNER, P.W.; KEIM, W.; ZWET, H. **Ethylene Oligomerization**; US3644563, 1972.
- [30] KEIM, W. " $\pi$ -Allyl System in Catalysis". In: **Transition Metals in Homogeneous Catalysis**, Schrauzer, G. N. (ed.); Marcel Dekker, Nova York, 1971. p. 59-91.
- [31] LUTZ, E.F. "Shell Higher Olefin Process". **Journal of Chemical Education**, v. 63, p. 202-203, 1986.
- [32] SKUPIŃSKA, J. "Oligomerization of  $\alpha$ -Olefins to Higher Oligomers". **Chemical Reviews**, v. 91, p. 613-648, 1991.
- [33] PEUCKERT, M.; KELM, W. "A New Nickel Complex for the Oligomerization of Ethylene". **Organometallics**, v. 2, p. 594-597, 1983.
- [34] BAUER, R.S.; CHUNG, H.; GLOCKNER, P.W.; KEIM, W.; ZWET, H. **Ethylene Polymerization**; US3653937, 1972.
- [35] KLABUNDE, U.; ITTEL, S.D. "Nickel Catalysts for Ethylene Homo- and Co-Polymerization". **Journal of Molecular Catalysis**, v. 41, p. 123-134, 1987.
- [36] KLABUNDE, U., MULHAUPT, R.; HERSKOVITZ, T.; JANOWICZ, A.H.; CALABRESE, J.; ITTEL, S.D. "Ethylene Homopolymerization with P,O-Chelated Nickel Catalysts". **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 25, p. 1989-2003, 1987.
- [37] KEIM, W.; APPEL, R.; STORECK, A.; KRÜGER, C.; GODDARD, R. "Novel Nickel-Complexes and Palladium-Complexes with Aminobis(Imino)Phosphorane Ligands for the Polymerization of Ethylene". **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 20, p. 116-117, 1981.
- [38] MÖHRING, V.M.; FINK, G. "Novel Polymerization of  $\alpha$ -Olefins with the Catalyst System Nickel/Aminobis(imino)phosphorane". **Angewandte Chemie-**

- International Edition in English**, v. 24, p. 1001-1003, 1985.
- [39] KEIM, W.; APPEL, R.; GRUPPE, S.; KOCH, F. "A New 1,3-Diphosphaallylnickel Complex for the Polymerization of Ethene". **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 26, p. 1012-1013, 1987.
- [40] OZAWA, F. "(Ni, Pd, Pt) Metal Compounds". In: **Synthesis of Organometallic Compounds**, Komiya, S. (ed.); Wiley, West Sussex, 1997, cap. 12, p. 271-275.
- [41] SEN, A. "Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed Alternating Copolymerization of Olefins with Carbon Monoxide". **Accounts of Chemical Research**, v. 26, p. 303-310, 1993.
- [42] BARBORAK, J.C.; BROOKHART, M.; DESIMONE, J.M. **Late transition metal catalysts for the CO- and terpolymerization of olefin and alkyne monomers with carbon monoxide**; US5561216, 1996.
- [43] DOUGLAS, B.; MCDANIEL, D.; ALEXANDER, J. **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**; Wiley, Nova York (3ª edição), 1994, p. 562-570.
- [44] BOMFIM, J.A.S.; SOUZA, F.P.; FILGUEIRAS, C.A.L.; SOUSA, A.G.; GAMBARDELLA, M.T. P. "Diphosphine complexes of nickel: analogies in molecular structures and variety in crystalline arrangement". **Polyhedron**, v. 22, p. 1567-1573, 2003.
- [45] DRENT, E.; VAN BROEKHOVEN, J.A.M.; DOYLE, M.J.; WONG, P.K. "Palladium Catalysed Copolymerization of Carbon Monoxide with Olefins to Alternating Polyketones and Polyspiroketal". In: **Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements**, Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. (ed.); Springer Verlag, Berlin, 1995, p. 481-496.
- [46] BIANCHINI, C.; MELI, A. "Alternating Copolymerization of carbon monoxide and olefins by single-site metal catalysis". **Coordination Chemistry Reviews**, v. 225, p. 35-66, 2002.
- [47] KLABUNDE, U.; TULIP, T.H.; ROE, D.C.; ITTEL, S.D. "Reaction of nickel polymerization catalysts with carbon monoxide". **Journal of Organometallic**

- Chemistry**, v. 334, p. 141-156, 1987.
- [48] JOHNSON, L.K.; KILLIAN, C.M.; BROOKHART, M. "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins". **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 6414-6415, 1995.
- [49] BROOKHART, M.; JOHNSON, L.K.; KILLIAN, C.M.; MECKING, S.; TEMPEL, D.J. "Palladium(II)- and Nickel(II)-Catalyzed Olefin Polymerization". **Polymer Preprints (ACS Division of Polymer Chemistry)**, v. 37, p. 254-255, 1996.
- [50] ITTEL, S.D.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization". **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1169-1203, 2000.
- [51] KILLIAN, C.M.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Preparation of Linear  $\alpha$ -Olefins Using Cationic Nickel(II)  $\alpha$ -Diimine Catalysts". **Organometallics** **16**, p. 2005-2007, 1997.
- [52] BROOKHART, M.; GREEN, M.L.H. "Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds". **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 250, p. 395-408, 1983.
- [53] BROOKHART, M.; GREEN, M.L.H.; PARKIN, G. "Agostic interactions in transition metal compounds". **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, p. 6908-6914, 2007.
- [54] BROOKHART, M.; VOLPE JR., A.F.; LINCOLN, D.M.; HORVÁTH, I.T.; MILLAR, J.M. "Detection of an Alkyl Ethylene Complex during Ethylene Polymerization by a Co(III) Catalyst. Energetics of the  $\beta$ -Migratory Insertion Reaction". **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 5634-5636, 1990.
- [55] MCLAIN, S.J.; MCCORD, E.F.; JOHNSON, L.K.; ITTEL, S.D.; NELSON, L.T.J.; ARTHUR, S.D.; HALFHILL, M.J.; TEASLEY, M.F.; TEMPEL, D.J.; KILLIAN, C.; BROOKHART, M. "<sup>13</sup>C and 2D NMR of Novel Ethylene and Olefin Polymers Made with New Late Metal Catalysts" **Polymer Preprints (ACS Division of Polymer Chemistry)**, v. 38, p. 772-773, 1997.
- [56] PERUCH, F.; CRAMAIL, H.; DEFFIEUX, A. "Kinetic and UV-Visible

- Spectroscopic Studies of Hex-1-ene polymerization Initiated by an  $\alpha$ -Diimine-[N,N] Nickel Dibromide/MAO Catalytic System". **Macromolecules**, v. 32, p. 7977-7983, 1999.
- [57] SIMON, L.C.; WILLIAMS, C.P.; SOARES, J.B.P.; SOUZA, R.F. "Kinetic Investigation of Ethylene Polymerization Catalyzed by Ni-Diimine Catalysts". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 165, p. 55-66, 2001.
- [58] LUO, H.-K.; YANG, Z.-H.; MAO, B.-Q.; YU, D.-S.; TANG, R.-G. "*in situ* UV-Vis studies on late transition metal catalysts for ethylene polymerization". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 177, p. 195-207, 2002.
- [59] CROSSETTI, G.L.; DIAS, M.L.; QUEIROZ, B.T.; SILVA, L.P.; ZIGLIO, C.M.; BOMFIM, J.A.S.; FILGUEIRAS, C.A.L.; Ethylene polymerization with imine and phosphine nickel complexes containing isothiocyanate; **Applied Organometallic Chemistry**, v. 18, p. 331-336, 2004.
- [60] GALLAND, G.B.; SILVA, L.P.; DIAS, M.L.; CROSSETTI, G.L.; ZIGLIO, C.M.; FILGUEIRAS, C.A.L. "<sup>13</sup>C NMR Determination of the Microstructure of Polypropylene Obtained with the DADNi(NCS)<sub>2</sub>/Methylaluminoxane catalyst System". **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 2171-2178, 2004.
- [61] SIMON, L.C.; MAULER, R.S.; SOUZA, R.F. "Effect of the Alkylaluminum cocatalyst on Ethylene Polymerization by a Nickel-Diimine complex". **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, p. 4656-4663, 1999.
- [62] RESCONI, L.; BOSSI, S. "Study on the Role of Methylaluminoxane in Homogeneous Olefin Polymerization". **Macromolecules**, v. 23, p. 4489-4491, 1990.
- [63] RUSH, S.; REINMUTH, A.; RISSE, W. "Palladium(II)-Catalyzed Olefin Addition Polymerizations of 3,3-Dialkyl-Substituted Cyclopropenes". **Macromolecules**, v. 30, p. 7375-7385, 1997.
- [64] MCLAIN, S.J.; FELDMAN, J.; MCCORD, E.F.; GARDNER, K.H.; TEASLEY,

- M.F.; COUGHLIN, E.B.; SWEETMAN, K.J.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Addition Polymerization of cyclopentene with Nickel and Palladium catalysts". **Macromolecules**, v. 31, p. 6705-6707, 1998.
- [65] KELLY, W.M.; TAYLOR, N.J.; COLLINS, S. "Polymerization of cyclopentene Using metallocene catalysis: Polymer Tacticity and properties". **Macromolecules**, v. 27, p. 4477-4485, 1994.
- [66] ITTEL, S.D.; SWEETMAN, K.J.; TEASLEY, M.F.; BENNETT, A.M.A.; MCCORD, E.F.; MCLAIN, S.J. **Polymers of Substituted Cyclopentenes**; WO 99/50320, 1999.
- [67] JOHNSON, L.K.; MECKING, S.; BROOKHART, M. "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) catalysts". **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 267-268, 1996.
- [68] MECKING, S.; JOHNSON, L.K.; WANG, L.; BROOKHART, M. "Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins with methyl acrylate". **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, 888-899, 1998.
- [69] MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. "A comparison of Ni- and Pd-diimine complexes as catalysts for ethylene/methyl acrylate copolymerization. A static and dynamic density functional theory study". **Organometallics**, v. 22, p. 2660-2669, 2003.
- [70] ARTHUR S.D.; BENNETT M.A.; BROOKHART M.; COUGHLIN E.B.; ITTEL S.D.; KILLIAN C.M.; KREUTZER K.A.; FELDMAN J.; JOHNSON L.K.; MCCORD E.F.; MCLAIN S.J.; PARTHASARATHY A.; TEMPEL D.J.  **$\alpha$ -Olefins and olefin polymers and processes therefor**; WO9623010 (registro no INPI: PI9607485), 1996.
- [71] ARTHUR, S.D.; MCLAIN, S.J.; **Molecular weight control in olefin polymerization**; WO9961492, 1999.
- [72] SVEJDA, S.A.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Low-temperature

- spectroscopic observation of chain growth and migratory insertion barriers in ( $\alpha$ -diimine)Ni(II) olefin polymerization catalysts". **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 10634-10635, 1999.
- [73] HUFF, R.L.; SVEJDA, S.A.; TEMPEL, D.J.; LEATHERMAN, M.D.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Mechanistic studies of olefin polymerizations catalyzed by Pd(II) and Ni(II) diimine complexes". **Polymer Preprints (ACS Division of Polymer Chemistry)**, v. 41, p. 401-402, 2000.
- [74] SCHULTZ, L.H.; BROOKHART, M. "Measurement of the barrier to  $\beta$ -hydride elimination in a  $\beta$ -agostic palladium-ethyl complex: a model for the energetics of chain-walking in ( $\alpha$ -Diimine)PdR-olefin polymerization catalysts". **Organometallics**, v. 20, p. 3975-3982, 2001.
- [75] LEATHERMAN, M.D.; SVEJDA, S.A.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Mechanistic studies of nickel(II) alkyl agostic cations and alkyl ethylene complexes: investigations of chain propagation and isomerization in ( $\alpha$ -diimine)Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization". **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 3068-3081, 2003.
- [76] FUSTO, M.; GIORDANO, F.; ORABONA, I.; RUFFO, F. "[PtR( $\eta^2$ -olefin)(N-N)]<sup>+</sup> complexes containing the olefin and the alkyl ligand in a *cis* arrangement. Preparation, structural characterization, and olefin stereochemistry". **Organometallics**, v. 16, p. 5981-5987, 1997.
- [77] MALINOSKI, J.M.; WHITE, P.S.; BROOKHART, M. "Structural characterization of [ $\kappa^2$ -(*t*-Bu)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]PdMe( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>BAR'<sub>4</sub><sup>-</sup>: a model for the catalyst resting state for ethylene polymerization". **Organometallics**, v. 22, 621-623, 2003.
- [78] STRÖMBERG, S.; ZETTERBERG, K.; Siegbahn, P.E.M. "Trends within a triad: comparison between  $\sigma$ -alkyl complexes of nickel, palladium and platinum with respect to association of ethylene, migratory insertion and  $\beta$ -hydride elimination. A theoretical study". **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 4147-4152, 1997.

- [79] GANIS, P.; ORABONA I.; RUFFO, F.; VITAGLIANO, A. "The first class of square-planar platinum(II) complexes containing electron-poor alkenes. Rare insertion of an alkene into a Pt-alkyl bond". **Organometallics**, v. 17, p. 2646-2650, 1998.
- [80] DENG, L.; MARGL, P.M.; ZIEGLER, T. "A density functional study of nickel(II) diimine catalyzed polymerization of ethylene". **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 1094-1100, 1997.
- [81] DENG, L.; WOO, T.K.; CAVALLO, L.; MARGL, P.M.; ZIEGLER, T. "The role of bulky substituents in Brookhart-type Ni(II) diimine catalyzed olefin polymerization: a combined density functional theory and molecular mechanics study". **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 6177-6186, 1997.
- [82] MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. "DFT studies on substituent effect in palladium-catalysed olefin polymerization". **Organometallics**, v. 19, p. 1850-1858, 2000.
- [83] WOO, T.K.; BLÖCHL, P.E.; ZIEGLER, T. "Monomer capture in Brookhart's Ni(II) diimine olefin polymerization catalyst: static and dynamic quantum mechanics/molecular mechanics study". **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, p. 121-129, 2000.
- [84] WOO, T.K.; ZIEGLER, T. "The influence of electronic and steric factors on chain branching in ethylene polymerization by Brookhart-type Ni(II) diimine catalysts: a combined density functional theory and molecular mechanics study". **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 591, p. 204-213, 1999.
- [85] TOMITA, T.; TAKAHAMA, T.; SUGIMOTO, M.; SAKAKI, S. "Why is the nickel(II) diphenyldiimine complex the best catalyst for polymerization of ethylene in three kinds of cationic nickel(II) complexes,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$  (L=diphenyldiimine, 2,2'-bipyridine, or 1,2-diphosphinoethane)? A theoretical study". **Organometallics**, v. 21, p. 4138-4146, 2002.
- [86] IVÁN, B. "Terminology and classification of quasiliving polymerizations and ideal living polymerizations on the basic of the logic of elementary polymerization

- reactions, and comments on using the term 'controlled' ". **Macromolecular Nomenclature Note No. 19**, ACS Polymer Division.  
<http://www.polyacs.org/nomcl/mnn19.html>, acessado 28/05/2007.
- [87] SZWARC, M. " 'Living' polymers". **Nature**, v. 178, p. 1168-1169, 1956. *Apud* ref. 86.
- [88] MATYJASZEWSKI, K.; MÜLLER, A.H.E. " Naming of controlled, living and 'living' polymerizations". **Macromolecular Nomenclature Note No. 12**, ACS Polymer Division. <http://www.polyacs.org/nomcl/mnn12.html>, acessado 28/05/2007.
- [89] KILLIAN, C.M.; TEMPEL, D.J.; JOHNSON, L.K.; BROOKHART, M. "Living polymerization of alpha-olefins using Ni-II-alpha-diimine catalysts. Synthesis of new block polymers based on alpha-olefins". **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 11664-11665, 1996.
- [90] QUIRK, R.P.; LEE, B. " experimental criteria for living polymerizations". **Polymer International**, v. 27, p. 359-367, 1992. *Apud* COATES, G.W.; HUSTAD, P.D.; REINARTZ, P.D. "Catalysts for the living insertion polymerization of alkenes: access to new polyolefin architectures using Ziegler-Natta chemistry". **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 41, p. 2236-2257, 2002.
- [91] DOMSKI, G.J.; ROSE, J.M.; COATES, G.W.; BOLIG, A.D.; BROOKHART, M. "Living alkene polymerization: new methods for the precision synthesis of polyolefins". **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 30-92, 2007.
- [92] LINDEMAN, L.P.; ADAMS, J.Q. "Chemical shifts for the paraffins through C<sub>9</sub>". **Analytical Chemistry**, v. 43, p. 1245-1252, 1971.
- [93] BOVEY, F.A.; SCHILING, F.C.; MCCRACKIN, F.L.; WAGNER, H.L. "Short-chain and long-chain branching in low-density polyethylene". **Macromolecules**, v. 9, p. 76-80, 1976.
- [94] AXELSON, D.E.; LEVY, G.C.; MANDELKERN, L. "A quantitative analysis of low-density (branched) polyethylenes by carbon-13 fourier transform nuclear

- magnetic resonance at 67,9 MHz". **Macromolecules**, v. 12, p. 41-52, 1979.
- [95] CAVAGNA, F. "Distinction between hexyl and longer branches in polyethylene by 67,9-MHz carbon-13 nuclear magnetic resonance". **Macromolecules**, v. 14, p. 215-216, 1981.
- [96] USAMI, T.; TAKAYAMA, S. "Fine-branching structure in high-pressure, low-density polyethylenes by 50,10 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR analysis". **Macromolecules**, v. 17, p. 1756-1761, 1984.
- [97] GALLAND, G.B.; SOUZA, R.F.; MAULER, R.S.; NUNES, F.F. " $^{13}\text{C}$  NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with  $[\eta^3\text{-methallyl-nickel-diiimine}]\text{PF}_6$  complex". **Macromolecules**, v. 32, p. 1620-1625, 1999.
- [98] JURKIEWICZ, A.; EILERTS, N.W.; HSIEH, E.T. " $^{13}\text{C}$  NMR characterization of short chain branches of nickel catalyzed polyethylene". **Macromolecules**, v. 32, p. 5471-5476, 1999.
- [99] LIMATTA, J.O.; LOFGREN, B.; MIETTINEN, M.; AHLGREN, M.; HAUKKA, M.; PAKKANEN, T.T. "Molecular structure determination of Ni(II) diimine complex and DMA analysis of Ni(II) diimine-based polyethenes". **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, v. 43, p. 1325-1330, 2005.
- [100] ZOU, H.; ZHU, F.M.; WU, Q.; AI, J.Y.; LIN, S.A. "Synthesis of long-chain-branched polyethylene by ethylene homopolymerization with a novel nickel(II) alpha-diimine catalyst". **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, v. 39, p. 1426-1434, 2001.
- [101] Bianchini, C.; Frediani, M.; Giambastiani, G.; Kaminsky, W.; Meli, A.; Passaglia, E. "Amorphous polyethylene by tandem action of cobalt and titanium single-site catalysts". **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1218-1223, 2005.
- [102] SCHLEIS, T.; SPANIOL, T.P.; OKUDA, J.; HEINEMANN, J.; MÜLHAUPT, R. "Ethylene polymerization catalysts based on nickel(II) 1,4-diazadiene complexes:

- the influence of the 1,4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity". **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 569, p. 159-167, 1998.
- [103] SCHLEIS, T.; HEINEMANN, J.; SPANIOL, T.P.; MÜLHAUPT, R.; OKUDA, J. "Ni(II) and Pd(II) complexes of camphor-derived diazadiene ligands: steric bulk tuning and ethylene polymerization". **Inorganic Chemistry Communications**, v. 1, p. 431-434, 1998.
- [104] HELLDÖRFER, M.; MILIUS, W.; ALT, H.G. "The influence of halogen substituents at the ligand framework of ( $\alpha$ -diimine)nickel(II) catalyst precursors on their behaviour in ethylene oligomerization and polymerization". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, p. 1-13, 2003.
- [105] KINNUNE, T.-J.J.; HAUKKA, M.; PAKKANEN, T.T.; PAKKANEN, T.A. "Four-coordinated bipyridine complexes of nickel for ethene polymerization – the role of ligand structure". **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 613, p. 257-262, 2000.
- [106] JACOBSEN, E.N.; BREINBAUER, R. "Polymer chemistry: Nickel comes Full cycle". **Science**, v. 287, p. 437-438, 2000.
- [107] YOUNKIN, T.R.; CONNOR, E.F.; HENDERSON, J.I.; FRIEDRICH, S.K.; GRUBBS, R.H.; BANSLEBEN, D.A. "Neutral, single-component nickel (II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms". **Science**, v. 287, p. 460-462, 2000.
- [108] WANG, C.; FRIEDRICH, S.; YOUNKIN, T.R.; LI, R.T.; GRUBBS, R.H.; BANSLEBEN, D.A.; DAY, M.W. "Neutral nickel(II)-based catalysts for ethylene polymerization". **Organometallics**, v. 17, p. 3149-3151, 1998.
- [109] FOLEY, S.R.; STOCKLAND Jr., S.R.; SHEN, H.; JORDAN, R.F. "Reaction of vinyl chloride with late transition metal olefin polymerization catalysts". **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 4350-4361, 2003.
- [110] SHIM, C.B.; KIM, Y.H.; LEE, B.Y.; DONG, Y.; YUN, H. "[2-(Alkylideneamino)benzoate]nickel(II) complexes: active catalysts for ethylene polymerization". **Organometallics**, v. 22, p. 4272-4280, 2003.

- [111] FELDMAN, J.; MCLAIN, S.J.; PARTHASARATHY, A.; MARSHALL, W.J.; CALABRESE, J.S.; ARTHUR, S.D. "Electrophilic metal precursors and a  $\beta$ -diimine ligand for nickel(II)- and palladium(II)-catalyzed ethylene polymerization". **Organometallics**, v. 16, p. 1514-1516, 1997.
- [112] BOUSSIE, T.R.; MURPHY, V.; HALL, K.A.; COUTARD, C.; DALES, C.; PETRO, M.; CARLSON, E.; TURNER, H.W.; POWERS, T.S. "Parallel Solid-Phase Synthesis, Screening, and encoding Strategies for Olefin-Polymerization Catalysts". **Tetrahedron**, v. 55, p. 11699-11710, 1999.
- [113] PFLUGL, P.P.; BROOKHART, M. "Highly Active Supported Nickel Diimine Catalysts for Polymerization of ethylene". **Macromolecules**, v. 35, p. 6074-6076, 2002.
- [114] SOULA, R.; NOVAT, C.; TOMOV, A.; SPITZ, R.; CLAVERIE, J.; DRUJON, X.; MALINGE, J.; SAUDEMONT, T. "Catalytic polymerization of ethylene in emulsion". **Macromolecules**, v. 34, p. 2022-2026, 2001.
- [115] BAUERS, F.M.; MECKING, S. "Aqueous homo- and co-polymerization of ethylene by neutral nickel(II) complexes". **Macromolecules**, v. 34, p. 1165-1171, 2001.
- [116] BRITOVSEK, G.J.P.; BRUCE, M.; GIBSON, V.C.; KIMBERLEY, B.S.; MADDOX, P.J.; MASTROIANNI, S.; MCTAVISH, S. J.; REDSHAW, C.; SOLAN, G.A.; STRÖMBERG, S.; WHITE A.J.P.; WILLIAMS, S.J. "Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands: synthesis, structures, and polymerization studies . **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 8728-8740, 1999.
- [117] TSHUVA, E.Y.; GOLDBERG, I.; KOL, M.; WEITMAN, H.; GOLDSCHMIDT, Z. "Novel zirconium complexes of amine bis(phenolate) ligands. Remarkable reactivity in polymerization of hex-1-ene due to an extra donor arm". **Chemical Communications**, p. 379-380, 2000.
- [118] MATSUI, S.; MITANI, M.; SAITO, J.; TOHI, Y.; MAKIO, H.; MATSUKAWA, N.;

- TAKAGI, Y.; TSURU, K.; NITABARU, M.; NAKANO, T.; TANAKA, H.; KASHIWA, N.; FUJITA, T. "A family of zirconium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands for olefin polymerization". **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 6847-6856, 2001.
- [119] COATES, G.W.; HUSTAD, P.D.; REINARTZ, S. "Catalysts for the living insertion polymerization of alkenes: access to new polyolefin architectures using Ziegler-Natta chemistry". **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 2236-2257, 2002.
- [120] IMANISHI, Y.; NAGA, N. "Recent developments in olefin polymerizations with transition metal catalysts". **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1147-1198, 2001.
- [121] BILLMEYER, F.W Jr. *Op. cit.*, p. 270-271.
- [122] KAVASSALIS, T.A.; SUNDARARAJAN, P.R. "A molecular dynamics study of polyethylene crystallization". **Macromolecules**, v. 26, p. 4144-4150, 1993.
- [123] GEIL, P.H. **Polymer single crystals**; Ed. Wiley Interscience, Nova York, 1963. *Apud* BILLMEYER, F.W.Jr, *Op. cit.*, p. 268.
- [124] BAKER, A.M.E.; WINDLE, A.H. "Evidence for a partially ordered component in polyethylene from wide-angle X-ray diffraction ". **Polymer**, v. 42, p. 667-680, 2001.
- [125] UNGAR, G.; ZENG, X.B. "Learning polymer crystallization with the aid of linear, branched and cyclic model compounds". **Chemical Reviews**, v. 101, p. 4157-4188, 2001.
- [126] TENG, H.; SHI, T.; JIN, X. "Novel characterization of the crystalline segment distribution and its effect on the crystallization of branched polyethylene by differential scanning calorimetry". **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2107-2118, 2002.
- [127] PEREIRA, R.A.; MANO, E.B.; DIAS, M.L.; ACORDI, E.B. "Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes". **Polymer**

- Bulletin**, v. 38, p. 707-714, 1997.
- [128] KEATING, M.; LEE, I.-H.; WONG, C.S. "Thermal fractionation of ethylene polymers in packaging applications". **Thermochimica Acta**, v. 284, p. 47-56, 1996.
- [129] VILE, J.; HENDRA, P.J.; WILLIS, H.A.; CUDBY, M.E.A.; BUNN, A. "Chain-branching in high-pressure polymerized polyethylene. 2". **Polymer**, v. 25, p. 1173-1177, 1984.
- [130] MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**; Ed. Edgar Blücher, São Paulo (2ª edição), 1999, p. 92-93.
- [131] BUBECK, R.A. "Structure–property relationships in metallocene polyethylenes". **Materials Science and Engineering**, v. 39, p. 1-28, 2002.
- [132] CHEN, H.; GUEST, M.J.; CHUM, S.; HILTNER, A.; BAER, E. "Classification of ethylene-styrene interpolymers based on comonomer content". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 109-119, 1998.
- [133] YU, T. C. "Metallocene plastomer modification of polypropylenes". **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 656-671, 1999.
- [134] BILLMEYER, F.W Jr. *Op. cit.* p. 320-323.
- [135] KHANNA, Y.P.; TURI, E.A.; TAYLOR, T.J.; VICKROY, V.V.; ABBOTT, R.F. "Dynamic mechanical relaxations in polyethylene". **Macromolecules**, v. 18, p. 1302-1309, 1985.
- [136] NITTA, K.-H.; TANAKA, A. "Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes". **Polymer**, v. 42, p. 1219-1226, 2001.
- [137] TANAKA, K. "The effect of chain branching and molecular weight of polyethylene on its glass transition temperature". **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 33, p. 1133-1137, 1960.
- [138] BOYANOVA, M.; FAKIROV, S. "On the glass transition temperature of chain-folded and chain-extended PE relating to microhardness". **Polymer**, v. 45, p.

2093-2098, 2004.

- [139] BOYER, R.F. "Glass temperatures of polyethylenes". **Macromolecules**, v. 6, p. 288-299, 1973.
- [140] GAUR, U.; WUNDERLICH, B. "The glass transition temperature of polyethylene". **Macromolecules**, v. 13, p. 445-446, 1980.
- [141] MANO, E.B.; MENDES, L.C. *Op. cit.*, p. 11-15.
- [142] *ibidem*, p. 65-74.
- [143] Murillo, R.; Aylón, E.; Navarro, M.V.; Callén, M.S.; Aranda, A.; Mastral, A.M. " The application of thermal processes to valorise waste tyre". **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 143-147, 2006.
- [144] CAPRIO, M.; SERRA, M.C.; BOWEN, D.E.; GRASSI, A. "Structural characterization of novel styrene-butadiene block copolymers containing syndiotactic styrene homosequences". **Macromolecules**, v. 35, p. 9315-9322, 2002.
- [145] MÜLLER, G.; RIEGER, B. "Propene based thermoplastic elastomers by early and late transition metal catalysis". **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 815-851, 2002.
- [146] BODENHAUSEN, G.; RUBEN, D.J. "Natural abundance N-15 NMR by enhanced heteronuclear spectroscopy". **Chemical Physics Letters**, v. 69, p. 185-189, 1980.
- [147] GALLAND, G.B.; TAVARES, M.I.B. "Ressonância magnética nuclear". In: **Técnicas de caracterização de polímeros**, Canevarolo, S. V. Jr (ed.); Art Liber, São Paulo, 2004, p.67-69.
- [148] GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. "NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities". **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.
- [149] MIRABELLA, F.M.; BAFNA, A. " Determination of the crystallinity of

- polyethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers by thermal analysis: relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density". **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 1637-1643, 2002.
- [150] ARNAL, M.L.; BALSAMO, V.; RONCA, G.; SÁNCHEZ, A.; MÜLLER, A.J.; CAÑIZALES, E.; URBINA DE NAVARRO, C. "Applications of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization". **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 451-470, 2000.
- [151] FitYK 0.7.6. <http://www.unipress.waw.pl/fityk>. Acessado 23/11/2006.
- [152] CLEGG, W. **Crystal structure determination**; Ed. Oxford Science Publications, Osford, 1998, p. 28-29.
- [153] HOOFT, R.W.W. COLLECT data collection software, Nonius B. V., 1998.
- [154] DUISENBERG, A.J.M.; HOOFT, R.W.W.; SCHREURS, A.M.M.; KROON J. "Accurate cells from area-detector images". **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, p. 893–898, 2000.
- [155] DUISENBERG, A.J.M. "Indexing in Single-Crystal Diffractometry with an Obstinate List of Reflections". **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, p. 92-96, 1992.
- [156] SHELDRIK, G.M. SHELXS97. Program for Crystal Structure solution. University of Göttingen, Alemanha. (1997)
- [157] SHELDRIK, G.M. SHELXL97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Alemanha. (1997)
- [158] FARRUGIA, L.J. "ORTEP-3 for Windows". **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 565, 1997.
- [159] FARRUGIA, L.J. "WinGX". **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 837-838, 1999.
- [160] SARMA, K.P.; PODDAR, R.K. "A convenient method of preparing nickel(II) thiocyanate and its use in synthesis". **Transition Metal Chemistry**, v. 9, p. 135-

- 138, 1984.
- [161] PAULOVICOVA, A.; EL-AYAAN, U.; SHIBAYAMA, K.; MORITA, T.; FUKUDA, Y. "Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization". **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 2641-2646, 2001.
- [162] FERREIRA, L.C. **Síntese e caracterização espectroscópica e estrutural de complexos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com  $\alpha$ -diiminas**. 2007. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientador: Carlos Alberto L. Filgueiras.
- [163] DALET, T. **Etude de l'activation des métallocènes par de nouveaux dérivés aluminiques: application à la polymérisation des oléfines**. 2004. 181 p. Tese de Doutorado – Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, Bordeaux, 2004. Orientadores: Henri Cramail e Alain Deffieux.
- [164] DOLATKHANI, M. **Réacteur de terpolymérisation Ethylène-Propylène-Diène (EPDM)**. 1994. 34 p. Monografia – Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, Bordeaux, 1994. Orientadores: Henri Cramail e Alain Deffieux.
- [165] COVENTRY, D.N.; BATSANOV, A.S.; GOETA, A.E.; HOWARD, J.A.K.; MARDER, T.B. "Synthesis and molecular structure of  $\alpha$ -diimines and their zinc and palladium dichloride complexes". **Polyhedron**, v. 23, p. 2789-2795, 2004.
- [166] VAN ASSELT, R.; ELSEVIER, C.J.; SMEETS, W.J.J.; SPEK, A.L. "Zerovalent palladium and platinum complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands and alkenes: synthesis, characterization, alkene rotation and substitution reactions. X-ray crystal structure of [bis( (2,6-diisopropylphenyl)imino)acenaphthene](maleic anhydride)palladium(0)". **Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 1521-1531, 1994.
- [167] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination**

- compounds**; Wiley, Nova York (4<sup>a</sup> edição), 1986, p. 282-287.
- [168] GATES, D.P.; SVEJDA, S.A.; OÑATE, E.; KILLIAN, C.M.; JOHNSON, L.K.; WHITE, P.S.; BROOKHART, M. "Synthesis of branched polyethylenes using ( $\alpha$ -diimine)nickel(II) catalysts: influence of temperature, ethylene pressure, and ligand structure on polymer properties". **Macromolecules**, v. 33, p. 2320-2334, 2000.
- [169] PELASCINI, F.; PERUCH, F.; LUTZ, P.J.; WESOLECK, M.; KRESS, J. "Pyridine bis(imino) iron and cobalt complexes for ethylene polymerization: influence of the aryl imino substituents". **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1288-1295, 2005.
- [170] BOMFIM, J.A.S.; DIAS, M.L.; FILGUEIRAS, C.A.L.; VISENTIN, L.C.; BORDINHÃO, J. "2,3-bis(2-trifluoromethylphenylimino)butane". **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. E63, p. o3150-o3151, 2007.
- [171] FERREIRA, L.C.; FILGUEIRAS, C.A.L.; HÖRNER, M.; VISENTIN, L.C.; BORDINHÃO, J. "2,3-bis(2-tert-butylphenylimino)butane". **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. E62, p. o4282-o4284, 2006.
- [172] FERREIRA, L.C.; FILGUEIRAS, C.A.L.; HÖRNER, M.; VISENTIN, L.C.; BORDINHÃO, J. "2-(2,6-diisopropylphenylimino)-1-phenylpropan-1-one". **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. E62, p. o2969-o2970, 2006.
- [173] SILVINO, A.C.; FERREIRA, L.C.; DIAS, M.L.; FILGUEIRAS, C.A.L.; HÖRNER, M.; VISENTIN, L.C.; BORDINHÃO, J. "2-(1-naphthylimino)-1-acenaphthen-1-one". **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, aceito, 2007.
- [174] PERUCH, F. **Utilisation de dérivés à base de nickel en catalyse: mécanismes de polymérisation et application à l'obtention de polymères denses**. 1998. Tese de Doutorado – Laboratoire de Chimie des Polymères

Organiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, Bordeaux, 1998. Orientadores: Henri Cramail e Alain Deffieux.

- [175] SOUANE, R.; ISEL, F.; PERUCH, F.; LUTZ, P.J. "Pyridine bis(imine) cobalt or iron complexes for ethylene and 1-hexene (co)polymerization". **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, p. 43-48, 2002.
- [176] Ref. 70, exemplo 83.
- [177] Russel, K.E.; McFaddin, D.C.; Hunter, B.K.; Heyding, R.D. " Crystallization of side chains in copolymers of ethylene and 1-alkenes ". **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 34, p. 2447-2458, 1996.
- [178] CRIST, B.; MIRABELLA, F.M. "Crystal thickness distributions from melting homopolymers or random copolymers". **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 37, p. 3131-3140, 1999.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)