

# Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos

Madalena C. Forte, Márcia S.L. Miranda e Jairton Dupont

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão sobre os tipos de polímeros produzidos com a última geração de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, conhecidos como catalisadores metalocênicos. Inúmeros trabalhos científicos e informes técnicos sobre a utilização destes catalisadores em nível industrial, têm sido publicados sistematicamente nos últimos 5 anos. Uma revisão sobre catalisadores metalocênicos abordando sua natureza química e o seu potencial de utilização, já foi apresentada anteriormente pelos mesmos autores deste artigo<sup>1</sup>. Este trabalho focaliza as propriedades relativas aos polímeros produzidos com esses sistemas catalíticos.

**Palavras-chave:** *Metaloceno, polietileno, polipropileno, poliestireno, copolímeros etileno-alfa-olefinas, artigo de revisão*

## Introdução

Uma nova geração de poliolefinas está surgindo cujas combinações de propriedades deverão ultrapassar em desempenho algumas das propriedades de materiais disponíveis no mercado, com grande potencial de aplicações em filmes, cabos e em plásticos de engenharia.

A chave para essa nova geração de poliolefinas são os catalisadores metalocênicos utilizados para sintetizá-las. Esses novos sistemas catalíticos baseados em compostos ciclopentadiênicos de metais de transição como titânio, zircônio e háfnio, polimerizam eficientemente etileno, propileno, além de outras alfa-olefinas lineares e cíclicas. Esses sistemas são capazes de polimerizar também estireno e monômeros funcionalizados como cloreto de vinila, acrilonitrila e outros.

Sistematicamente nos últimos três anos, têm sido realizados congressos voltados inteiramente à catalise de metalocenos e à aplicação das poliolefinas produzidas com o objetivo de mostrar a versatilidade desse tipo de catalisador.

A utilização desses novos catalisadores para a polimerização de alfa-olefinas tem permitido um melhor entendimento do mecanismo de reação, responsável pelo crescimento da cadeia do polímero, bem como da química do centro catalítico e da sua estereoespecificidade. Em contraste com os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, os metalocênicos possuem uma única espécie ativa com um tipo de coordenação bem definido. Isto torna possível correlacionar a estrutura do metaloceno com propriedades dos polímeros tais como peso molecular, microestrutura, cristalinidade e propriedades mecânicas.

**Madalena C. Forte**, OPP Petroquímica/Centro de Tecnologia - III Pólo Petroquímico, Vila Oeste, Lote 5, 95853-000, Triunfo, R.S.; **Márcia S.L. Miranda e Jairton Dupont**, UFRGS/Instituto de Química/Grupo de Catálise - Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, R.S.

O Quadro I mostra fatos relevantes que aconteceram ao longo do desenvolvimento e utilização dos catalisadores metalocênicos<sup>2</sup>.

Desde os anos 80, os produtores de resinas têm se engajado numa corrida intensa para o depósito de patentes. A primeira patente aplicada na área de desenvolvimento de produto foi feita pela Viskase Corp. (1993), sobre a aplicação de filmes multicamadas para empacotamento de carnes, utilizando o plastômero Exxact 3027 da Exxon feito com catalisador metalocênico.

Com os catalisadores tipo metalloceno é possível a obtenção de resinas com distribuição de peso molecular estreita e uniforme, e, alto teor de comonômero incorporado com distribuição homogênea. A única poliolefina comparável a estas resinas com distribuição de peso molecular estreita é o Tafmer, plastômero desenvolvido pela Mitsui Petrochemical Co., feito com catalisador a base de

vanádio<sup>2</sup>. Catalisadores tipo Ziegler-Natta convencionais polimerizam facilmente etileno e propileno e incorporam somente pequenas quantidades isoladas de outros comonômeros. Catalisadores metalocênicos têm sido usado para sintetizar homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de etileno; polipropileno (PP) isotático, sindiotático e atático e copolímeros; poliestireno (PS) sindiotático e copolímeros de olefinas cíclicas. Esses catalisadores têm sido usados industrialmente em reatores de alta pressão pela Exxon (tecnologia Exxpol) e em processos em solução pela Dow Chem. (tecnologia Insite)<sup>2</sup>.

### Polietileno produzido com catalisador metalocênico

A faixa de produtos à base de etileno obtido com catalisadores metalocênicos parece ser quase ilimitada. Esses produtos incluem polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e de densidade muito

**1954** - Geoffrey Wilkinson em Harvard e Ernst Otto Fischer na Universidade de Munich caracterizam o primeiro metalloceno (Ferroceno).

**1957** - David Breslow na Hercules obtém o primeiro plástico usando titanoceno (US 2924593-1960).

**1976** - Hansjoerg Sinn na Universidade de Hamburg (BASF) obtém boa atividade catalítica quando adicionou água ao trimetilalumínio acidentalmente (Patente Alemã 2608863).

**1980** - Walter Kaminsky, graduado pela Universidade de Hamburg, resolve verificar porque a reação com água realizada por Sinn deu certo. Ele obtém uma patente com sua alta atividade catalítica quando trabalhou com o par zirconoceno/metilaluminoxana (MAO) - "catalisadores Kaminsky-Sinn" (Hoechst).

**1981** - John Ewen, na Exxon, descobriu que modificando-se os metallocenos quanto aos ligantes ou pontes, as propriedades da resina poderiam ser controladas.

**1983** - Ewen e Curtis Welbon, na Exxon, conseguiram patente com a descoberta dos ligantes.

**1984** - Ewen deixa a Exxon e seis meses depois entra na Fina.

**1984 - '85** - Hans-Herbert Brintzinger, da universidade de Konstanz e Kaminsky descobriram o primeiro zirconoceno que produz PP isotático. A Hoechst consegue a maior patente.

**1985** - A Idemitsu Kosan, no Japão consegue a patente do primeiro PS sindiotático (EP 210615).

**1986** - A Fina consegue patentes em metalloceno incluindo aquele para PP sindiotático (EP 351392-1990).

**1986** - A Hoechst e Kaminsky conseguem copolímeros cicloolefínicos (Patente alemã 3835044).

**1987** - A Exxon associa-se à Mitsui pelo PE, usando catalisador de duplo anel da Exxon.

**1989** - A Exxon entra na justiça contra Ewen e a Fina.

**1989** - A Dow e a Idemitsu Kosan associam-se no desenvolvimento do poliestireno sindiotático.

**1989** - A Dow e a Exxon aplicam patente dos catalisadores de único anel e com geometria restringida num período de duas semanas.

**1990** - A Exxon consegue a patente (US 5055438) para o catalisador de único anel, a qual estava em interferência com a aplicação de patente da Dow.

**1991** - A Exxon anuncia a sua primeira resina linear metalocênica feita comercialmente, chamada de plastômero.

**Set'93** - A Exxon consegue patente (US 5,247,783) para materiais poliméricos (cabos) obtidos com metallocenos.

**Set'93** - A BP anuncia produção de PELBD em planta piloto em fase gasosa, utilizando catalisador metalloceno suportado.

**Dez'93-Jan'94** - A Dow consegue duas patentes compostas (US 5,272,236 e 5,278,272) pelos novos copolímeros de etileno com longas ramificações e processo melhorado - o primeiro PE novo desde o PELBD.

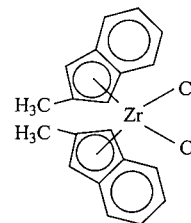
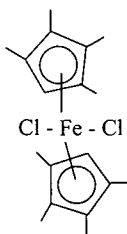
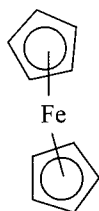
**Dez'93** - A Viskase torna-se a primeira processadora a conseguir uma aplicação de patente para filmes de multi-camada usando metallocenos (US 5,272,016).

**Jun'94** - Onze anos após o trabalho de Ewen e Welborn, a Exxon consegue suas patentes, a chamada patente "800" (US 5,324,800), pelos seus catalisadores metallocenos de bis-ciclopentadienos substituídos com MAO.

**Jun'94** - A Exxon e a Hoechst anunciam cooperação R&D em metallocenos para PP isotático.

**Out'94** - A Dow entra na justiça contra a Exxon na corte federal de Delaware sobre a validade da patente da Exxon aplicada a cabos.

**Dez'94** - A Dow anuncia que logo comercializará a produção de PELBD "commodity" feito por metalloceno (Dowlex) e planeja licenciar a produção em fase gasosa utilizando metalloceno de único anel com ponte, suportado.



Quadro 1. Evolução do Catalisador Metalocênico<sup>2</sup>.

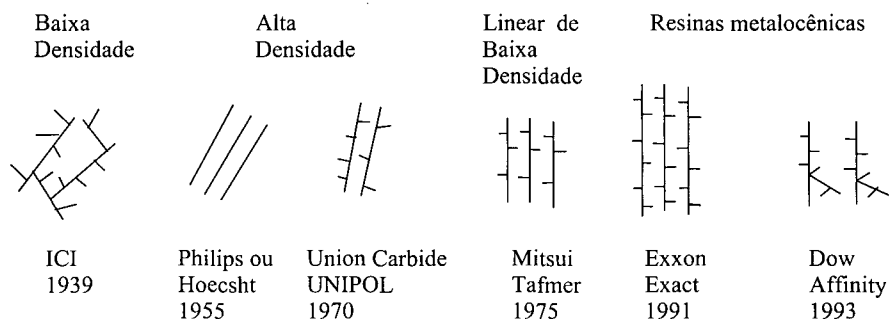


Figura 1. Evolução estrutural do polietileno<sup>2</sup>.

baixa (PELDMB) e poliolefinas elastoméricas. Os filmes destes se comparados com aqueles do PELBD obtido com catalisadores do tipo Ziegler-Natta, apresentam resistência ao rasgo de 2 a 4 vezes superior, resistência ao impacto 4 vezes superior, redução da temperatura de selagem, baixo percentual de extraíveis e melhor características de processamento<sup>3</sup>.

O PELBD tem ganhado posição no mercado durante estes últimos 15 anos como um terceiro PE comercial por apresentar melhor desempenho. O PELBD pode ser obtido por vários processos de polimerização com estruturas diferenciadas como pode ser visto na Fig. 1. A estrutura e propriedades desses PE têm sido amplamente investigadas, verificando-se que suas propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas ao tipo de estrutura macromolecular.

A Tabela 1 apresenta alguns dos "grades" de copolímeros de etileno/alfa-olefinas do tipo plastômeros e elastômeros, produzidos comercialmente pela Dow Chemical e Exxon, utilizando catalisadores metalocênicos<sup>4</sup>. A variação do teor de comonômero incorporado no m-PE, como pode ser verificado na Tabela 1 e no Quadro 2, afeta significativamente a densidade e propriedades como ponto de fusão, módulo de elasticidade, transparência e

resistência ao impacto. Os m-PE podem ser usados com vantagem quando comparados com materiais convencionais por apresentar uma faixa mais ampla de valores de algumas de suas propriedades. Os polímeros do tipo plastômero têm tido aplicação em filmes, moldados e injetados flexíveis e os do tipo elastômero, em cabos e tubos.

A incorporação do comonômero na cadeia macromolecular além de depender da concentração deste no meio reacional é extremamente influenciada pela estrutura do metaloceno<sup>7,8</sup>, seja pelo tamanho dos ligantes ou pela restrição dos movimentos desses devido a ponte interanular entre ambos.

Tabela 1. Produtos comerciais da Dow Chemical e Exxon Co.<sup>4</sup>

"Grade"	Comonômero (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de Fluidez	Ponto de Fusão (°C)
Plastômeros <i>Affinity</i> <sup>a)</sup>				
HF 1030	2	0,935	2,5	121
FM 1570	7,5	0,915	1,0	108
PL 1840	9,5	0,908	1,0	103
PL 1850	12	0,902	3,0	98
PF 1140	14	0,895	1,6	94
SM 1250	19	0,885	30	—
Elastômeros <i>Engage</i> <sup>b)</sup>				
CL 8003	18	0,885	18	—
EG 8100	24	0,870	1,0	—
EG 8200	24	0,870	5,0	—
CL 8001	25	0,868	0,5	—
Plastômeros <i>Exact</i> <sup>c)</sup>				
Exact 3031	—	0,900	3,5	—
Exact 3037	—	0,900	2,2	—
Exact 4044	—	0,895	16,5	—
Exact 4050	—	0,895	3,5	—
Exact 4051	—	0,895	2,2	—

a) Comonômero: 1-octeno (Dow Chemical).

b) Comonômero: 1-octeno (Dow Chemical).

c) Comonômero: 1-hexano (Exxon)

0	Octeno (%)	20
Alto ponto de fusão	133-70 °C	Baixo ponto de fusão
Grande módulo <sup>a)</sup>	965-21 Mpa	Pequeno módulo
Baixa transparência <sup>b)</sup>	100-13 %	Alta transparência
Pequeno impacto <sup>c)</sup>	40-1200 g	Alto impacto
Pequena elasticidade <sup>d)</sup>	20-95 %	Alta elasticidade
0.955	Densidade	0.880

a) ASTM D-790, 125-mil (3.2 mm)

b) ASTM D-1003, 20-mil (0.5 mm)

c) ASTM D-1709, método A, 1-mil (25 µm), filme

d) ASTM D-638, 80-mil (2.0 mm)

Quadro 2. Influência do conteúdo de comonômero dos polímeros *Affinity* nas suas propriedades termoplásticas e elásticas<sup>6</sup>.

**Tabela 2.** Incorporação de 1-Hexeno e 1-Octeno em função do tipo de catalisador.

Catalisador	[1-hexeno] (mol/L)	1-hexeno no copolímero (mol%)	[1-Octeno] (mol/L)	1-Octeno no copolímero (mol%)
Me <sub>2</sub> SiCp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,080	2,6	0,064	—
	0,187	5,7	0,149	4,5
	0,267	6,5	0,213	—
	0,380	10,8	0,303	9,3
	0,500	13,4	0,400	—
	0,727	—	0,580	14,8
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,267	4,4	0,213	3,3
	0,380	—	0,303	4,4
	0,500	7,9	0,580	7,3
	0,727	—	0,912	11,2
Et[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,080	1,9	0,064	—
	0,187	5,3	0,149	—
	0,267	7,6	0,213	—
	0,500	11,6	0,400	—
	0,727	18,0	0,580	—
[Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,080	< 1	0,064	—
	0,187	1,1	0,149	—
	0,267	4,5	0,213	—
	0,500	6,3	0,400	—

Condições de polimerização: Tol = 300 mL; Cocat. = MAO; Zr = 2,0 x 10<sup>-6</sup> mol; Al/Zr = 1750; T = 60 °C; t = 30 min; P<sub>eteno</sub> = 1,6 bar.

A Tabela 2 apresenta os teores de incorporação na cadeia macromolecular, em mol %, dos comonômeros 1-hexeno e 1-octeno, em copolimerizações com etileno, em função do tipo de catalisador metalocênico, para igual carga de comonômero no meio reacional. O teor de incorporação do comonômero varia tanto com a concentração do mesmo na carga como em função do tipo de catalisador.

A Tabela 3 mostra dados comparativos de propriedades dos elastômero Engage, conhecidos como

POEs (Dow Chemical), obtidos com catalisadores metalocênicos, e de borrachas de etileno-propileno-dieno (EPDM), isobutileno-isopreno (IIR), estireno-butadieno (SBR) e de borracha nitrilica (NR), obtidas com catalisadores tipo Ziegler-Natta<sup>5</sup>. Os elastômeros obtidos com catalisadores metalocênicos têm apresentado desempenho igual ou superior aos elastômeros convencionais, e apresentam uma densidade geralmente mais baixa.

O Quadro 3 mostra dados comparativos de módulo de flexão do plastômero *Affinity* / Dow Chemical com outros materiais poliméricos obtidos com diferentes sistemas catalíticos<sup>6</sup>.

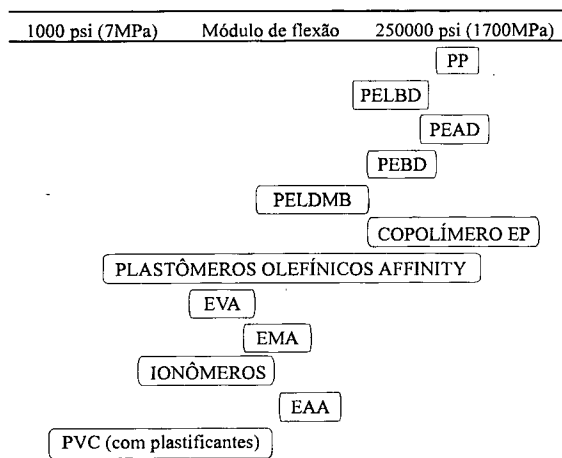
A Tabela 4 apresenta algumas propriedades mecânicas do Polietileno linear de densidade muito baixa (PELDMB) preparados com catalisadores homogêneos metalocênicos e Ziegler-Natta heterogêneos convencionais<sup>3</sup>. Os copolímeros obtidos com os catalisadores homogêneos apresentam maior resistência ao impacto, transparência e quantidade de extraíveis superiores aos preparados com catalisadores convencionais.

A Figura 2 apresenta o gráfico de distribuição de composição (CD) e concentração com relação a ramificação de cadeia curta SCB (Short Chain Branch), medidas por GPC-IV, de PELBD (densidade de 0,925 g/cm<sup>3</sup>) obtido com catalisador metalocênico e com o catalisador Ziegler-Natta. O PELBD obtido com o catalisador homogêneo tem aproximadamente o mesmo conteúdo de comonômero em cada fração, independente do PM, enquanto o obtido com catalisador de Ti esse conteúdo diminui com o aumento do peso molecular. A distribuição de comonômero (CD) estreita afeta as propriedades físicas do polímero obtido.

A Fig. 3 mostra a variação da densidade com o número de ramificações/1000 carbonos. O PELBD

**Tabela 3.** Propriedades dos Elastômeros *Engage*/Dow Chemical versus elastômeros convencionais<sup>5</sup>.

Elastômero	Engage	EPDM	IIR	SBR	NR
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,87	0,86	0,92	0,94	0,92
Tensão na ruptura (MPa)	22	22	20	24	28
Alongamento na ruptura	Bom	Bom	Bom-Excelente	Bom	Excelente
Propriedades elétricas	Excelentes	Excelentes	Boas	Boas	Boas
Resistência ao calor (> 150 °C)	Excelente	Boa	Boa	Pouca	Excelente
Flexibilidade à baixa T	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Resistência ao O <sub>3</sub>	Excelente	Excelente	Boa	Satisfatória	Pouca
Resistência ao UV	Excelente	Boa-Excelente	Boa-Excelente	Satisfatória	Satisfatória
Resistência a óleos e solventes	Pouca-Satisfatória	Pouca-Satisfatória	Pouca-Satisfatória	Pouca-Satisfatória	Pouca



Módulo de flexão, ASTM D-790.

Nota: PELBD = PE linear de baixa densidade; PEAD = PE de alta densidade; PEBD = PE de baixa densidade; PELDMB = PE linear de densidade muito baixa; EP = etileno-propileno; EVA = etileno-acetato de vinila; EMA = etileno-metilacrilato; EAA = etileno-ácido acrílico.

**Quadro 3.** Variação do módulo de flexão em função do tipo de material polimérico<sup>6</sup>.

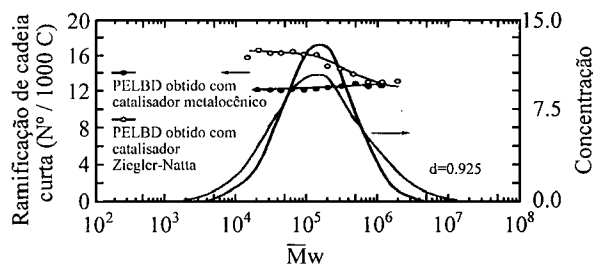
**Tabela 4.** Propriedades do PELDMB preparados com catalisadores homogêneos (SC-1 e SC-2) e heterogêneos (ZN)<sup>3</sup>.

Amostra	SC-1	SC-2	ZN-1
Comonômero	1-buteno	1-hexeno	1-buteno
Catalisador	homogêneo	homogêneo	heterogêneo
MFR (g/10 min)	1,7	1,8	1,4
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,909	0,908	0,903
Resistência ao impacto pontual (kgf.cm/cm)	1132	2930	780
Extraíveis em n-hexano (%)	0,3	0,4	6,5
Propriedades do filme soprado <sup>a)</sup>			
Opacidade (%)	3,7	3,8	7,0
Brilho (%)	130	125	105
Resistência ao impacto pontual (Kgf.cm/cm)	2920	> 4000	400

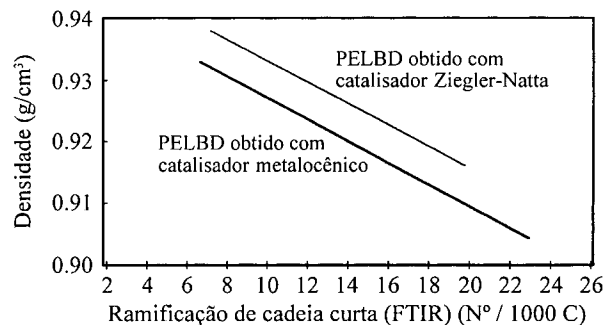
a) Temperatura de fusão = 170 °C; Die = 125 - 2,0t; Espessura do filme = 30.

obtido com catalisador heterogêneo necessita de um maior número de unidades de comonômero do que os obtidos com metaloceno para ter a mesma densidade.

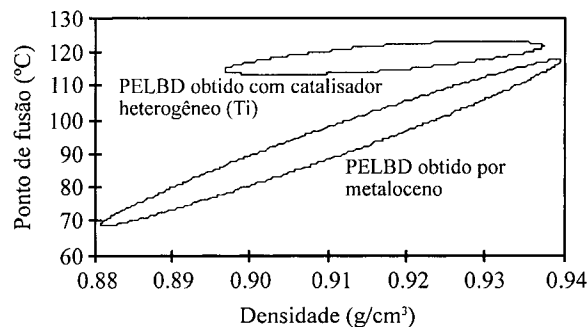
A Fig. 4 mostra a redução do ponto de fusão (P.F.) do PELBD em função da densidade<sup>9</sup>. Para uma mesma densidade os polímeros obtidos com metalocenos apresentam menor P.F. do que aqueles obtidos com catalisador Ziegler-Natta. A utilização desses novos catalisadores à base de metaloceno associados ao processo de polimerização, oferece oportunidade



**Figura 2.** Distribuição de composição (CD) do PELBD obtido com catalisador metalocênico (densidade de 0,925 g/cm<sup>3</sup>)<sup>9</sup>.



**Figura 3.** Variação da densidade de PELBD em função do número de ramificações/1000 °C<sup>9</sup>.



**Figura 4.** Ponto de Fusão do PELBD versus densidade<sup>6</sup>.

única de se produzir muitos “grades” de PE com propriedades diferenciadas e com distribuição de peso molecular bimodal variável. A importância relativa dessas resinas é determinada pela sua aplicação e o seu sucesso mercadológico resultante de um balanço entre propriedades e custo.

### Polipropileno obtido com catalisador metalocênico

O polipropileno é um dos materiais poliméricos que tem apresentado maior crescimento nos últimos anos, com aplicação em diversos segmentos do mercado. Em nível comercial, são produzidos polipropileno isotático (homopolímero), copolímeros de propileno-etileno e ligas poliolefinicas (Processo Catalloy). Todos os processos de polimerização atu-

almente utilizam catalisadores Ziegler-Natta com alta atividade e estereoespecificidade. Isso se deve basicamente ao fato de que as propriedades dos compostos de polipropileno podem ser ajustadas dentro de uma ampla faixa de valores, dispondo-se desde um polímero “commodity” a polímeros “taylor-made” com propriedades específicas<sup>10</sup>.

Os catalisadores metalocênicos prometem revolucionar a produção de polipropileno (PP), uma vez que além da estereoquímica ou das microestruturas produzidas pelos catalisadores tipo Ziegler-Natta, principalmente aquela isotática, produzida comercialmente, permitem a produção de polipropileno com outros tipos de microestruturas, principalmente a sindiotática, e de outras poli(alfa-olefinas). A Fig. 5 mostra os diferentes tipos de microestruturas de polipropileno que podem ser produzidas com catalisadores metalocênicos<sup>11</sup>.

Após a descoberta ou a obtenção de PP isotático (iPP) através da utilização dos catalisadores metalocênicos, o desafio seguinte foi a produção de polímeros estereoregulares com peso molecular (PM) suficientemente alto, da ordem dos produzidos comercialmente. A Tabela 5 apresenta a variação do peso molecular e ponto de fusão de polipropilenos em função do tipo de estrutura do ligante do catalisador metalocênico, em polimerizações realizadas a 50°C. A variação do peso molecular do polímero é atribuída a uma redução da acidez de Lewis do metal de transição (zircônio) pelos grupos alquila nas posições 2 ou 4 do ligante, o que influencia o término da cadeia em crescimento<sup>9</sup>.

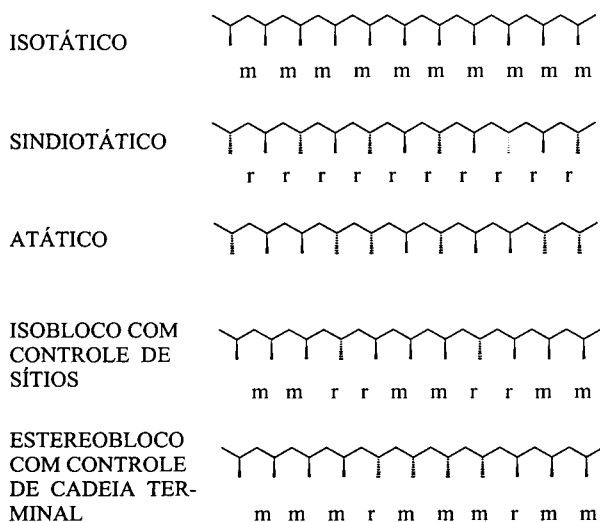
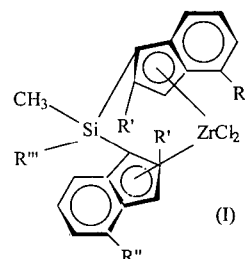


Figura 5. Estereoquímica do polipropileno<sup>11</sup>.

Tabela 5. Variação do peso molecular (M<sub>w</sub>) e do ponto de fusão (P.F.) de polipropilenos com a estrutura do ligante do catalisador (I)<sup>9</sup>.

R'	R''	R'''	P.F. (°C)	M <sub>w</sub> (g/mol)
H	H	Me	141	60000
Me	H	Me	148	340000
Et	H	Me	145	370000
Me	i-Pr	Me	152	460000



A estereoespecificidade do catalisador metalocênico na produção de polímeros estereoregulares, além de ser influenciada pela sua estrutura, também varia com a temperatura de polimerização. A Tabela 6 mostra a variação das propriedades de polipropilenos produzidos com um sistema estereoespecífico em função da temperatura de polimerização<sup>12,13</sup>. Tanto o peso molecular, como o ponto de fusão como a estereoregularidade do polímero (medida por RMN) diminuem com o aumento da temperatura de polimerização do propileno.

A Fig. 6 mostra a relação entre o ponto de fusão (P.F.) de polipropilenos e a concentração de tríades meso [mm] no polímero, que é a medida do grau de isotaticidade, obtidos com catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta. Os pontos de fusão (P.F.) dos PP obtidos com o sistema isoespecífico rac-Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO foram menores que os obtidos

Tabela 6. Variação das propriedades de polipropilenos em função da temperatura. Sistema catalítico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>12</sup>.

T (°C)	M <sub>w</sub> (g/mol)	I.I. mmmm (%)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
10	x	x	142,9	140,5	107,2
20	27300	88	138,9	139,1	105,7
30	19000	x	x	x	x
40	15000	79	127,5	128,7	95,9
50	10500	76	122,1	119,6	87,8
60	5600	74	x	x	x

Condições de polimerização: Tol = 250 mL; [cat] = 33.10<sup>-6</sup> mol/L; Al/Zr = 1440; t = 120 min. T<sub>m1</sub> e T<sub>m2</sub> = temperatura de fusão do polímero na primeira e segunda corrida, respectivamente. T<sub>c</sub> = temperatura de solidificação do polímero.

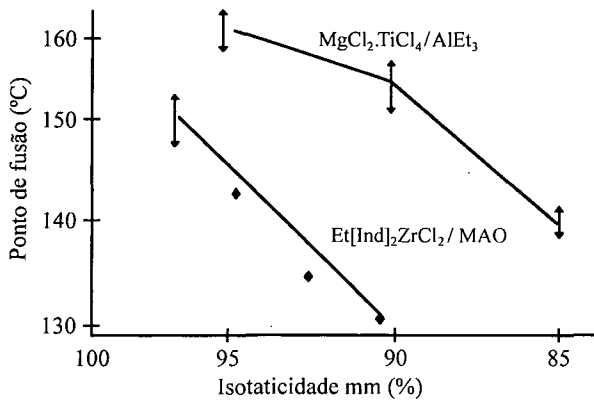


Figura 6. Variação do ponto de fusão em função da isotaticidade do PP.

com o catalisador heterogêneo com mesmo percentual de [mm]. Uma explicação plausível para o baixo P.F. é o fato de haver irregularidades de inserções 2,1 e 1,3 na cadeia polimérica. Consequentemente, é importante para a produção de PP com alto ponto de fusão, aumentar tanto a isosseletividade quanto a regioseletividade do metaloceno. Os principais fatores que controlam a estereo- e a regioseletividade do catalisador de metaloceno, são a simetria, impedimento estérico e posição dos grupos substituintes no ligante ciclopentadienil ou indenil<sup>9</sup> e temperatura de polimerização<sup>12</sup>, que também influenciam na atividade do catalisador e peso molecular do polímero produzido.

A estereoquímica das poliolefinas que é descrita em termos de taticidade, influencia significativamente as propriedades finais do produto. O polipropileno isotático (iPP) é um termoplástico cristalino enquanto que o polipropileno atático (aPP) é um elastômero amorfo.

O polipropileno obtido com metaloceno (mPP) consistindo de blocos contendo estereossequências atáticas e isotáticas é uma borracha. Esse último tipo de estrutura é obtido com um catalisador metalocênico do tipo indenil, sem ponte interanular em que os seus ligantes giram ao redor da ligação metal-ligante, durante a polimerização. A rotação dos ligantes faz com que o catalisador isomerize de uma geometria quiral a outra aquiral. Assim, quando o catalisador está na posição de geometria quiral, ele sintetiza um bloco de polipropileno isotático e, quando está na geometria aquiral, ele gera bloco de polipropileno atático<sup>13</sup>. Consequentemente, à medida que os ligantes giram, o catalisador produz blocos alternados de sequências isotática e atática na cadeia macromolecular. A Fig. 7 apresenta um esquema mostrando a estrutura do catalisador de

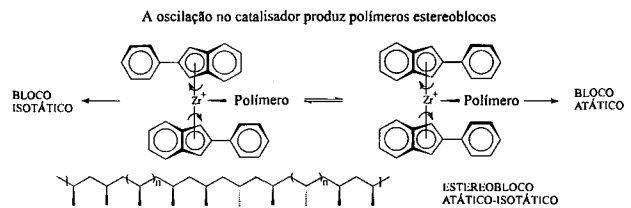


Figura 7. Estrutura do catalisador metalocênico versus a microestrutura do polipropileno produzido<sup>13</sup>.

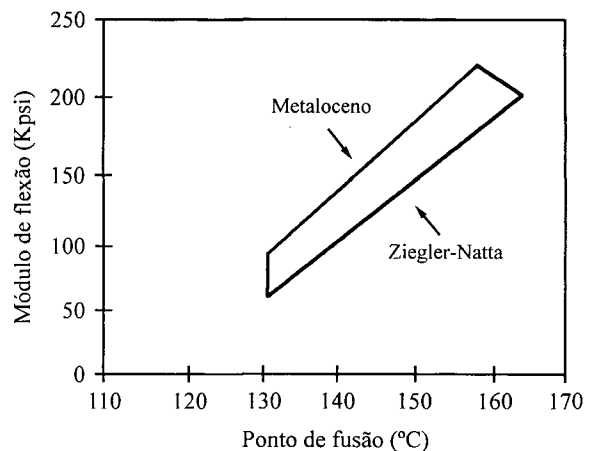


Figura 8. Módulo de Flexão versus Ponto de Fusão<sup>9</sup>.

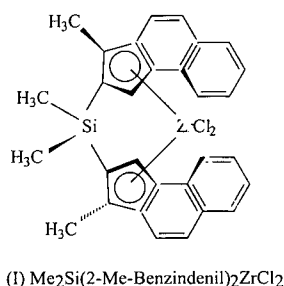
metaloceno e a microestrutura do polímero produzido por ele.

A Fig. 8 mostra um gráfico comparativo do módulo de flexão em função da temperatura de fusão de PP obtido por catalisador metalocênico e Ziegler-Natta. O módulo de flexão do polímero obtido com metaloceno é maior do que o obtido com catalisadores heterogêneos com a mesma temperatura de fusão<sup>9</sup>.

A Tabela 7 mostra dados comparativos de algumas das propriedades físicas e mecânicas de polipropileno isotático (iPP) obtido com catalisador metalocênico e de um copolímero a base de propileno-etileno, obtido com catalisador Ziegler-Natta<sup>14</sup>. O catalisador metalocênico permite a obtenção de um homopolímero de propileno com propriedades com faixa de valores, que com o catalisador convencional somente se obtém através da utilização de um comonômero (etileno) na polimerização. Assim polímeros produzidos com metalocenos podem ter as suas propriedades controladas pelo catalisador, enquanto que aqueles produzidos com catalisadores convencionais têm suas propriedades controladas através do processo de polimerização.

**Tabela 7.** Comparação entre dois polímeros de baixo ponto de fusão.

Propriedades	Copolímero EP obtido com Catalisador Ziegler-Natta (TiCl <sub>4</sub> )	Homopolímero de PP obtido com catalisador metalocênico (I)
	Propriedades controladas pelo processo	Propriedades controladas pelo catalisador
Ponto de Fusão (°C)	146	145
M <sub>w</sub> (Kg/mol)	190	200
ΔH <sub>m</sub> (J/g)	91	99
Cristalinidade (%)	54	59
Pêntade-mmmm (%)	85	92
Inserção errada/1000C	10 C <sub>2</sub>	2,3 inserção 1-2
Módulo de cisalhamento (N/m <sup>2</sup> )	570	705
Extraíveis em Hexano (%)	1,5	0,2



Após a descoberta do primeiro metaloceno para a síntese de iPP (1985), outra descoberta significativa foi a síntese de um metaloceno que permitiu a obtenção do polipropileno sindiotático (sPP) (Fina, 1988). Essa descoberta tornou possível a produção industrial de sPP, mais de 30 anos após a descoberta por Giulio Natta. O segredo deste catalisador está na sua simetria a qual difere daquela do catalisador para iPP. O sPP é um polímero com alta transparência, alta resistência ao impacto em altas temperaturas mas, apresenta comportamento diferenciado de moldagem<sup>2</sup>.

Recentemente, a Exxon anunciou a produção de polipropileno com catalisador metalocênico para a obtenção de filmes e fibras denominadas "Achieve"<sup>15</sup>. Os "grades" para filmes apresentam melhor dureza, transparência, selagem e resistência ao rasgo.

A BASF também anunciou recentemente a produção, em escala semicomercial, de polipropileno com ênfase em homopolímeros e copolímeros aleatórios<sup>16</sup>.

Os "grades" de polipropileno obtidos com metalocenos para moldagem por sopro apresentam melhor transparência associada a maior resistência ao fundido. Os "grades" para moldagem por injeção oferecem melhor rigidez combinada com dureza,

melhores resistência ao impacto a baixa temperatura e propriedades de fluidez<sup>17</sup>.

O melhor desempenho dos polipropilenos obtidos com metalocenos deve-se ao fato que estes apresentam taticidade mais homogênea e copolímeros aleatórios com distribuição de composição (CD) mais estreita. Essas características são resultantes de uma estereoespecificidade quase que totalmente homogênea exibida pelos catalisadores metalocênicos, uma vez que estes apresentam um único tipo de centro ativo.

#### *Poliestireno obtido com catalisador metalocênico*

Desde a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, uma extensa pesquisa sobre a polimerização estereoespecífica de olefinas tem sido realizada. Na maioria dos casos, com esses catalisadores, os polímeros isotáticos são facilmente obtidos e produzidos em nível industrial. Os polímeros sindiotáticos, ao contrário, dificilmente são obtidos. Os catalisadores metalocênicos permitiram pela primeira vez a síntese de poliolefinas com estereorregularidades diferentes das até então obtidas para o polipropileno, como permitiram também a síntese de poliestireno sindiotático (SPS).

A Tabela 8 apresenta uma relação de catalisadores ansa-metalocênicos, utilizados na polimerização de estireno e de propileno, relacionando o tipo de catalisador com a estereoquímica dos polímeros formados

A estereoquímica dos polímeros obtidos com catalisadores metalocênico pode ser variada através da variação do tipo de estrutura dos mesmos. Entretanto, pode-se observar que um mesmo tipo de catalisador produz ambos os polímeros com estereoquímica



**Tabela 8.** Tipo de catalisador versus estereoquímica do PS e PP<sup>18</sup>.

CATALISADOR	ESTEREOQUÍMICA	
	PP	PS
	Atático	Sindiotático [rrr] = 1.0
	Atático	Sindiotático [rrr] = 1.0
	Isotático [mm] = 0.57	Sindiotático [rrr] = 1.0
	Atático [mm] = 0.19	Atático
	Isotático [mm] = 0.52	Atático
	Isotático	Atático
	Isotático [mm] = 0.96	Atático

diferentes, sendo portanto neste caso influenciada pelo tipo do monômero polimerizado. Tal observação comprova a versatilidade desse tipo de catalisador, que permite uma diversidade de opções na obtenção de poli(alfa-olefinas).

A Tabela 9 apresenta as propriedades térmicas dos três tipos de PS existentes isotático, atático e sindiotático<sup>18</sup>. O poliestireno atático (aPS) ou convencional, produzido via radicais livres, é um dos plásticos existentes mais comuns e material indispensável no campo de aplicações elétricas que requerem uma certa dureza. Apesar do poliestireno possuir excelentes propriedades não encontradas em plásticos “commodities”, como as poliolefinas, a sua natureza amorfa limita a sua área de aplicação devido a sua baixa resistência ao calor e solventes. O ponto de amolecimento desse polímero não é muito alto, e assim a sua aplicação em altas temperaturas é restrita.

O poliestireno isotático (iPS), sintetizado por Natta em 1955, utilizando catalisador tipo Ziegler-Natta, é um polímero com alto ponto de fusão, da ordem de 240°C, e pode ser utilizado onde se requer alta resistência ao calor. Entretanto a industrialização do iPS através desses catalisadores foi inviável. Além disso, o iPS tem baixa velocidade de cristalização, o que restringe a sua aplicação. Por outro lado o PS sindiotático possui ponto de fusão mais elevado, da ordem de 270 °C, tem maior velocidade de cristalização e pode ser utilizado em aplicações onde se requer alta resistência ao calor.

O Poliestireno sindiotático (sPS) apresenta resistência química e ao calor superior ao poliestireno convencional, o que lhe permite substituir o nylon e o Poli(tereftalato de etileno) (PET). O sPP produzido com metalloceno foi descoberto pela Idemitsu Kosan (patente de 1985) que vem realizando pesquisa em conjunto com a Dow Chemical, desde 1989, para o desenvolvimento desse material visando a sua aplicação no mercado.

**Tabela 9.** Propriedades térmicas dos três tipos de poliestireno<sup>18</sup>.

	PS Atático	PS Isotático G. Natta (1955)	PS Sindiotático Ishihara (1985)
	Amorfo	Cristalino	Cristalino
Velocidade de cristalização	-	Lenta	Rápida
T <sub>g</sub> (°C)	100	99	100
T <sub>m</sub> (°C)	-	240	270

**Tabela 10.** Propriedades físicas típicas do poliestireno (PS) e PET.

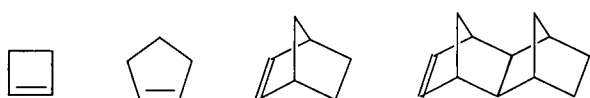
Propriedades	PS			PET
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,01	1,09	1,26	1,55
Resistência à tensão (MPa)	35,3	71,6	118	152
Alongamento (%)	20	3,1	2,5	2,5
Resistência à flexão (MPa)	63,7	115	185	196
Módulo de flexão (MPa)	2550	4000	9020	9810
Resistência ao impacto Izod (Kg/m <sup>2</sup> )	10	8,8	10,8	8
Constante dielétrica (1 MHz)	2,6	2,8	2,9	3,5

A Tabela 10 apresenta as propriedades físicas típicas do sPS em comparação com as do PET. Uma grande quantidade de produtos foram formulados com o sPS, incluindo resinas reforçadas com vidro, e “grades” com impacto modificado, para aplicações específicas. Esses sPS exibem excepcionais propriedades elétrica, baixa densidade, dureza e módulo competitivo com outros termoplásticos de engenharia<sup>18</sup>.

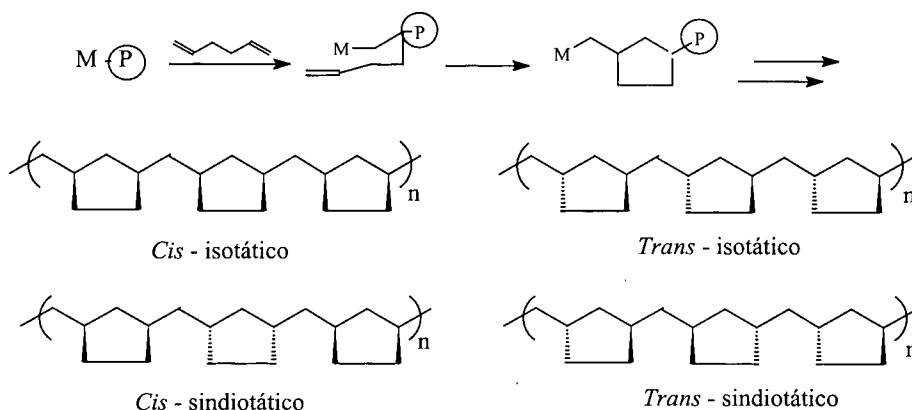
## Outros Polímeros

### 1. Poli(cicloolefinas)

Uma característica própria dos catalisadores metalocênicos é a sua capacidade de induzir a polimerização de olefinas cíclicas sem que haja a metátese de abertura de anel, normalmente observada com os catalisadores Ziegler-Natta na polimerização de cicloolefinas. Monômeros como os mostrados na Fig. 9, o ciclobuteno, ciclopenteno, norborneno e o dimetano-octa-hidronaftaleno, são polimerizados



**Figura 9.** Olefinas cíclicas polimerizáveis com catalisadores de metalocenos<sup>19</sup>.



**Figura 10.** Ciclopolymerização de dienos não-conjugados<sup>20</sup>.

com altas atividades por catalisadores de zirconocenos quirais<sup>19</sup>.

Os homopolímeros obtidos pela polimerização desses monômeros cicloolefínicos são altamente cristalinos com ponto de fusão acima de 400 °C<sup>19</sup>, temperatura esta, próxima de sua temperatura de decomposição. Devido a sua insolubilidade em solventes comuns, a determinação da estrutura desses polímeros tem sido dificultada.

Copolímeros de etileno com mais do que 15% em mol de cicloolefinas (COC) são produtos amorfos ao contrário dos respectivos homopolímeros. Esses possuem temperaturas de transição vítrea relativamente altas que excedem a 200 °C. Possuem alta resistência mecânica, alta transparência, baixa birrefringência, boa estabilidade térmica e resistência química. Apresentam densidade 20% mais baixa do que a sua resina concorrente, o policarbonato.

Devido ao seu alto grau de pureza essas resinas de COC podem ser usadas com grandes vantagens em aplicações fotoeletrônicas tais como fibras óticas, “compact discs” e “CD-Roms”<sup>19</sup>. Essas resinas também podem ser utilizadas para filmes, manufatura de lentes e equipamentos em medicina e química.

As companhias Hoechst e Mitsui, através de uma “joint venture” vendem este material no mercado

com o nome de "TOPAS". O polímero COC consiste inteiramente de carbono e hidrogênio, e então nenhum produto tóxico é formado durante o seu armazenamento, reciclo ou incineração.

## 2. Ciclopolymerização de diolefinas

Outros tipos de polímero que podem ser sintetizados com metallocenos são aqueles com unidade monomérica cíclica (1,3-cicloalquênica) ligadas por grupos metileno, obtidos pela ciclopolymerização de dienos não-conjugados<sup>20</sup>.

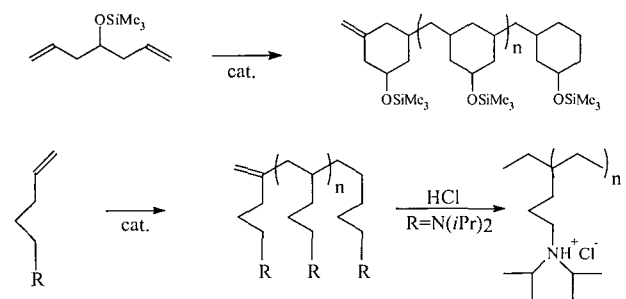
A Fig. 10 mostra a microestrutura do polímero resultante da polimerização de 1,5-hexadieno, determinada pela estereoquímica cis/trans dos anéis formados na cadeia polimérica e pela estereoquímica relativa entre esses anéis.

O polímero obtido pela ciclopolymerização do 1,5-hexadieno apresenta ponto de fusão sensível à relação cis/trans do carbociclo. Os polímeros trans são ceras com ponto de fusão menor do que 70 °C e os polímeros contendo 90% dos anéis na configuração cis são cristalinos e fundem a 189 °C<sup>21</sup>.

A forma *trans*-isotática representa um polímero quiral; polímeros com rotações ópticas são obtidos com catalisadores do tipo *rac*- Et[THInd<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> / MAO

## 3. Poliolefinas funcionalizadas

Apesar das inúmeras tentativas de obtenção de poliolefinas funcionalizadas utilizando-se catalisadores do tipo Ziegler-Natta, não foi possível se obter esses polímeros devido a incompatibilidade do catalisador com os grupos funcionais dos monômeros polares. Os catalisadores metalocênicos tornaram possível a obtenção de polímeros funcionalizados pelo fato dos mesmos serem mais tolerantes a grupos polares dos que os catalisadores Ziegler-Natta. A Fig. 11 apresenta alguns exemplos de polímeros com grupos funcionais<sup>22</sup>.



**Figura 11.** Polímeros com grupos funcionais O- e N- obtidos com catalisadores à base de zirconoceno ativados por boranos.  $Cp_2^*ZrMe^+MeB(C_6F_5)_3^-$ <sup>22</sup>.

## Conclusões

Um dos aspectos mais notáveis dos catalisadores metalocênicos parece ser a sua capacidade de produzir uma variedade sem precedente de poliolefinas. A capacidade de produzir materiais poliméricos "taylor-made" com diferentes estereo- e regio-regularidades, pesos moleculares diversos, diferentes polidispersões, copolímeros e ciclopolímeros, excede em muito a dos catalisadores Ziegler-Natta até então utilizados.

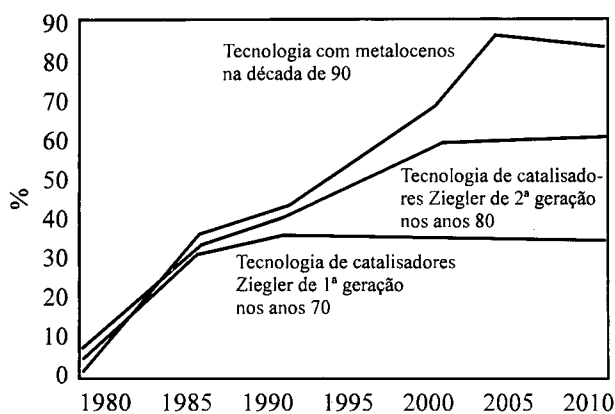
Os principais pesquisadores que vem desenvolvendo pesquisas em síntese de catalisadores metalocênicos em Universidades são H. Brintzinger - Universidade de Constance/Alemanha; R. Jordan - Universidade de Iowa/USA; W. Kaminsky - Universidade de Hamburgo/Alemanha; J. Ewen - Autônomo/consultor de empresas; R. Waymouth, Universidade de Stanford/USA; W. Chien - Universidade de Massachussetts/USA; K. Soga - JAIST/Japão; V. Busico - Universidade de Nápoli/Itália.

Assim como os catalisadores Ziegler-Natta, os catalisadores metalocênicos tiveram o seu maior desenvolvimento em laboratórios industriais de empresas que investem consideravelmente em pesquisas tais como: *Dow Chemical, Quantum, Exxon, Mitsubishi, Fina Oil, Mitsui Toatsu, Hoechst, Mitsui Petrochem, Union Carbide, Sumitomo Petrochem, Basf, Mobil, Montell, Asahi Chemical, Chisso Petrochem, Phillips*.

Dessas empresas tem-se destacado consideravelmente a Dow Chemical e Exxon na produção de polietilenos e a Hoechst no desenvolvimento de catalisadores para polipropilenos, com produção garantida destes nos próximos anos. A aplicação prática dos catalisadores metalocênicos em processos catalíticos, requer ainda em nível industrial a adequação dos mesmos nos processos existentes, como tal ou como catalisadores suportados em suportes inertes como por exemplo sílica.

Apesar do curto período desde a descoberta dos catalisadores metalocênicos, já existem tecnologias para produção de poliolefinas com novas propriedades físicas e para produção de outros polímeros à base de monômeros cíclicos e/ou funcionalizados.

A produção comercial de polímeros com catalisadores de metallocenos está apenas começando, tendo sido produzidas em torno de 150 a 200 mil toneladas no ano de 1995. Desde então, muitas unidades industriais das empresas relacionadas acima



**Figura 12.** Penetração do PE metalocênico no mercado de Polietileno<sup>2</sup>. (Fonte: SRI internacional)

têm sido adaptadas para utilizarem esses catalisadores. Atualmente o potencial de produção de poliolefinas metalocênicas já é de mais de 1 milhão de toneladas/ano e provavelmente esta produção se expandirá em muito nos próximos anos.

A Fig. 12 mostra a perspectiva da utilização de m-PE no mercado de PE de baixa densidade obtidos por diferentes tecnologias, onde está prevista a utilização desta resina como uma terceira poliolefina de baixa densidade<sup>2</sup>.

## Referências Bibliográficas

1. Forte, M.M.C.; Miranda, M.S.L. - "Metalocenos Preparam Revolução nos Plásticos", Química e Derivados, março, 28-35, (1995).
2. Schut, J.H. - "Competition for Metallocenes could turn ugly", *Plastics World*, janeiro, 33-36, (1995).
3. Hosoda, S.; Uemura, A.; Shigematsu, Y.; Yamamoto, I.; Kojima, K. - "Structure and properties of ethylene/ $\alpha$ -olefins copolymers polymerized with homogeneous and heterogeneous", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 89 - Proceedings of the international symposium on Catalyst Design for Tailor-made polyolefins, Ed. K. Soga e M. Terano, Elsevier, 365-372, (1994).
4. Lee, C.C. - "Lecture on Polyolefins Catalyst", Catalyst Consultant Inc., PPH, Triunfo, dezembro, (1994).
5. Catálogo Dow Plastics - "Engage Polyolefin Elastomers" Dow Chem., USA, (1995).
6. Catálogo Dow Plastics - "Affinity Polyolefin Plastomers" Dow Chem., USA, (1995).
7. Miranda, M.S.L. - "Copolimerização de etileno com  $\alpha$ -olefinas. Correlação entre tipo de catalisador e incorporação de comonômero", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, Brasil, (1994).
8. Miranda, M.S.L.; Dupont, J.; Quijada, R.; Scipioni, R.B.; Galland, G.B. - "Copolymerization of ethylene with 1-hexene and 1-octene: Correlations between type of catalyst and comonomer incorporated", *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 3991-4000, (1995).
9. Kashiwa, N. - "Feature of Metallocene-Catalized Polyolefins", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 89 - Proceedings of the international symposium on Catalyst Design for Tailor-made polyolefins, Ed. K. Soga e M. Terano, Elsevier, 381-388, (1994).
10. Forte, M.M.C. - "Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta com morfologia controlada e avaliação na polimerização de propileno", Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Brasil, (1995).
11. Schut, J.H. - "The Metallocene Catalyst Ferment continues", *Plastics World*, maio, 47-53, (1995).
12. Meneghetti, M.R.; Forte, M.C.; Dupont, J. - "Propene polymerization using metallocenes as catalyst and Aluminoxana as cocatalyst", 2o Simpósio Íbero-Americano de Polímeros/4o Simpósio Latino-Americano de Polímero/VI Internacional Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, setembro, (1994).
13. Meneghetti, M.R.; Forte, M.C.; Dupont, J. - "Correlation between Configuration/conformation of zirconocenes on the stereoselectivity of the propylene polymerization reaction", *Polymer Bulletin*, 35, 431-434, (1995).
14. Baum, R. - "Elastomeric Polypropylene-Oscillating Catalyst Controls Microstructure", *C&EN*, Janeiro, 6-7, (1995).
15. Hundenberg, K.D.; Kerth, J.; Langhauser, F.; Müller, P. - "Progress in Gas Phase Polymerization of Propylene with Supported TiCl<sub>4</sub> and Metallocenes Catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 89, Proceedings of the international symposium on Catalyst Design for Tailor-made polyolefins, Ed. K. Soga e M. Terano, Elsevier, 373-380, (1994).
16. Sem autor - "Exxon set to launch metallocene iPP", *European Chemical News*, 18 a 24 de setembro, 19, (1995).
17. Best, J.R. - *Business Intelligence, Plastics Week*, Vol XIX, 41, outubro, 6, (1995).
18. Sem autor - "These Metallocenes are Polypropylenes", *Plastics Week*, Vol. XIX, 36, setembro, 1-2, (1995).
19. Ishihara, N. e Kuramoto, M. - "Synthesis and Properties of Syndiotactic Polystyrene", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 89, Proceedings of the international symposium on Catalyst Design for Tailor-made polyolefins, Ed. K. Soga e M. Terano, Elsevier, 339-350, (1994).
20. Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. - "Stereospecific Olefin Polymerization with chiral metallocene catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1143, 1995.
21. Mogstad, A.L.; Waymouth, R.M. - "Chain Transfer to Aluminum in the Homogeneous Cyclopolimerization of 1,5-Hexadiene", *Macromolecules*, 25, 2282, (1992).
22. Resconi, L.; Coates, G.W.; Mogstad, A.L.; Waymouth, R.M. - "Stereospecific Cyclopolimerization with Group-4 Metallocenes", *Macromol. Sci. Chem. Ed.*, A 28, 1225, (1991).
23. Kesti, M.R.; Coates, G.W.; Waymouth, R.M. - "Homogeneous Ziegler-Natta Polymerization of Functionalized Monomers Catalyzed by Cationic Group IV Metallocenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9679, (1992).