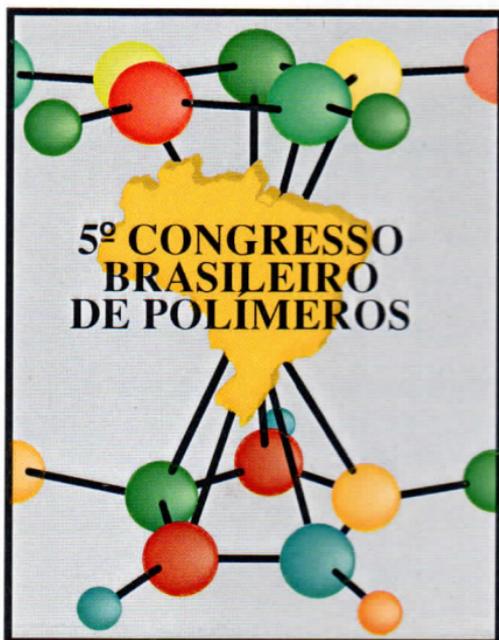


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Júlio Harada (Basf S/A)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)

Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)

Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)

Luiz Henrique C. Mattoso (CNPDIA/EMBRAPA)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)

Maria Zanin (DEMa/UFSCar)

Hélio Wiebeck (EPUSP)

Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)

João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)

Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)

José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)



## POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO COM CATALISADORES METALOCÊNICOS.

Andreia da Silva e Silva, João Henrique Zimnoch dos Santos e Griselda Barrera Galland  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brasil

**Abstract** This work shows the synthesis of polypropylene using the metallocene catalyst  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . The properties and characteristics of the products obtained were analysed by GPC, DSC e  $^{13}\text{C}$ -NMR, to check the influence of the reaction temperature and Al/Zr ratio. We concluded that in these reaction conditions it is obtained isotactic polypropylene. As the reaction temperature increases it is observed an increase in the activity and decrease in the molecular weights. As the Al/Zr ratio used increases the isotacticity of polypropylene increases.

**PALAVRAS –CHAVE:** Polipropileno, catalisadores metallocênicos, isotaticidade,  $^{13}\text{C}$ -NMR, razão Al/Zr, polimerização.

### INTRODUÇÃO

Os catalisadores metallocênicos são uma geração nova de catalisadores que chamaram a atenção por causa da sua alta atividade e versatilidade com diferentes monômeros. Eles possibilitam a atenção de novos produtos como, por exemplo, polipropileno sindiotático (PPs) e amorfo (PPa) além do polipropileno isotático (PPi) de alto valor comercial. Os PPs possuem metade da rigidez e da dureza dos PPI apresentando também três vezes mais resistência ao impacto, e três vezes mais transparência.<sup>1</sup>

Porém os catalisadores metallocênicos em solução não podem ser utilizados diretamente nas plantas industriais existentes atualmente, que empregam catalisadores em materiais inertes como, por exemplo, sílica.

Com o intuito de obter polipropilenos com diferentes estereoregularidades e aplicabilidade industrial foi estudada a síntese de propileno utilizando catalisadores metallocênicos em solução e suportados.

Neste trabalho apresentamos alguns resultados da variação dos parâmetros de reação como a temperatura e a razão de cocatalisador/catalisador na polimerização de propeno com o catalisador metallocênico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pesos moleculares e polidispersão (DPM) foram determinados por análise de GPC num aparelho Waters, modelo 150C equipado com detector de índice de refração diferencial, tipo de deflexão ótica através de fibras óticas. A temperatura a análise foi 140 °C e o solvente utilizado foi 1,2,4-triclorobenzeno. As temperaturas de fusão e cristalinidade foram obtidas por DSC através de um DSC-PL da Polymer Laboratories a uma velocidade de aquecimento de 10°C /minutos. A taticidade dos polímeros foram obtidas por  $^{13}\text{C}$ -NMR em um equipamento Varian Inova 300 operando a 75 MHz, este é um método muito importante para o estudo estereoquímico dos polímeros polivinílicos.

A tabela 1 apresenta os dados obtidos para uma série de polímeros com razão metalloceno/MAO igual a 1750, P=1,6 bar, 30 min de reação,  $1,9 \times 10^{-6}$  mols de catalisador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  variando apenas as temperaturas. (30,40,50 e 60 °C)

Tabela 1: propriedades de amostras de polipropileno em diferentes temperaturas.

Amostra/T	Mn	Mw	Mw/Mn(DPM)	Atividade $\times 10^{-6}$ g polímero/ mol Zr.h. bar
As5/ 30°C	20000	39000	1,96	7,7
As4/ 40°C	15000	29000	1,95	7,0
As7/ 40°C	16000	33000	2,10	7,7
As3/ 50°C	13000	30000	2,40	10,0
As14/ 60°C	8000	17000	2,10	6,8
As10/ 60°C	7400	16000	2,20	9,5

Comparando-se estes resultados verifica-se a tendência em diminuir o peso molecular com o aumento da temperatura. Nota-se também que a DPM independe da variação da temperatura nestas condições, mantendo-se em torno de 2,0.

A atividade catalítica obedece a tendência contrária aos pesos moleculares, com o aumento da temperatura observa-se um discreto aumento de atividade.

Adotou-se a temperatura de 30 °C como padrão mantendo-se as outras condições inalteradas afim de estudar um outro fator, também importante, que é a razão [Al]/[Zr]. Esta temperatura foi selecionada porque entre as estudadas foi a que possibilitou a obtenção de polímeros com pesos moleculares mais altos e com uma atividade ainda boa. Na tabela 2 são mostrados os resultados das análises de GPC e da atividade de uma série de polímeros obtidos na temperatura 30°C, com a pressão, o números de mols de Zr, o tempo de reação e o catalisador mantidos como no experimento anterior, distinguindo-se apenas pela variação da razão Al/Zr (200, 500, 1000, 1750, 2000 e 2500) Pela análise da tabela 2 percebemos que o peso molecular dos polímeros não varia com a razão Al/Zr.

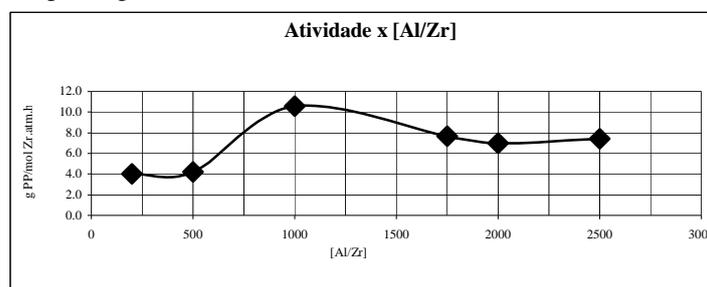
Tabela 2: propriedades das amostras de polímeros com diferentes razões [Al]/[Zr].

Amostra-[Al]/[Zr]	Mn	Mw	Mw/Mn
As 26 / 200	20.000	47.000	2,40
As 17 / 500	21.000	41.000	2,00
As 27 /1000	18.650	53.000	2,87
As 5 /1750	20.000	39.000	2,00
As 24 /2000	18.000	36.000	2,1
As 20 /2500	21.300	99.000	4,60

A figura 1 apresentada abaixo mostra como variam as atividades dos polímeros para as diferentes razões Al/Zr.

Figura 1: atividade catalítica para polipropileno com razões diferentes.

Como pode-se ver pela figura na razão Al/Zr 1000 obtém-se maior atividade catalítica, para razões 200



e 500 esses valores são baixos e não diferem muito.

A tabela 3 apresenta os dados obtidos na análise de <sup>13</sup>C-NMR no comportamento dos polímeros quanto a isotaticidade, de acordo com a variação da temperatura, bem como da razão de cocatalisador/catalisador.

Tabela 3: taticidade dos polímeros em função da temperatura e da razão Al/Zr.

Amostra/ Al/Zr	Temperatura	tríades mm	tríades mr	tríades rr	díades m	díades r
As 16/ 200	30°C	0,8375	0,1301	0,032	0,9030	0,0970
As 5/1750	30°C	0,8714	0,1035	0,0251	0,9230	0,0768
As 7/ 1750	40°C	0,8877	0,0847	0,0275	0,930	0,0698
As 3/ 1750	50°C	0,8344	0,1322	0,0333	0,9005	0,0994
As 14/ 1750	60°C	0,7932	0,1573	0,0494	0,8719	0,1281

Estudando as tríades dos polipropilenos obtidos vemos que para uma mesma temperatura (30°C) a variação de razão Al/Zr de 200 e 1750 aumenta a isotaticidade do mesmo. A variação da temperatura entre 30 e 60°C, mantendo constante a razão Al/Zr em 1750, mostra um aumento de isotaticidade entre 30 e 40°C e uma diminuição entre 40 e 60°C.

## CONCLUSÃO

Pela série de experimentos realizados podemos concluir que: a temperatura de reação influencia inversamente sob os pesos moleculares, com aumento da temperatura os pesos moleculares diminuem; a atividade catalítica é diretamente proporcional a temperatura, com o aumento da temperatura as atividades catalíticas aumentam; a polidispersão mantém-se próximo a 2,0 sendo portanto independente da temperatura; numa mesma temperatura (30°C) a isotaticidade aumenta quando a razão Al/Zr é aumentada; mantendo-se fixa a razão Al/Zr e variando-se a temperatura (30,40,50,60°C) tem-se um aumento em 30 e 40 °C e diminuição entre 40 e 60 °C.

**REFERÊNCIA:** 1. Gupta, V.K.; Satish, S.; Bharddwaj; J.M.S. – REV. Macromol. Chem. Phys., C 34(3), 439-514

**AGRADECIMENTOS:** Rhae-CNPq, PADCT III, CNPq.