



# 7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003  
Centro de Convenções do Hotel Mercure  
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

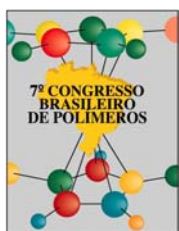
|  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Roberto F. S. Freitas - Coordenador /<br>Chairman (UFMG) | Laura Hecker de Carvalho (UFPB)       |
| Cláudio Gouveia Santos (UFOP)                            | Luiz Antonio Pessan (UFSCar)          |
| David Tabak (FIOCRUZ)                                    | Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG) |
| Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)                | Raquel S. Mauler (UFRGS)              |
| Éder Domingos de Oliveira (UFMG)                         | Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)        |
| Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)                     | Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)       |
| Kátia Monteiro Novack (UFOP)                             | Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)        |

## COMISSÃO CIENTÍFICA

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)     | Luiz Antonio Pessan (UFSCar)          |
| Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)    | Márcia C. Delpech (UERJ)              |
| Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)               | Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)    |
| Cesar L. Petzhold (UFRGS)                 | Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG) |
| Cláudio Gouveia Santos (UFOP)             | Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)     |
| Cristiano P. Borges ( COPPE/UF RJ)        | Nicole R. Demarquette (EPUSP)         |
| David Tabak (FIOCRUZ)                     | Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)        |
| Domingos A. Jafelice (Polietilenos União) | Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)       |
| Éder D. de Oliveira (UFMG)                | Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)       |
| Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)      | Roberto F. S. Freitas (UFMG)          |
| Judith Feitosa (UFC)                      | Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)        |
| Kátia Monteiro Novack (UFOP)              | Thais H. Sydenstricker (UFPR)         |
| Laura Hecker de Carvalho (UFPB)           |                                       |

**Associação Brasileira de Polímeros**

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP  
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br  
www.abpol.com.br



## POLIPROPILENO REGIOIRREGULAR OBTIDO COM O SISTEMA CATALÍTICO DADNiX<sub>2</sub>/MAO

Luciana P. da Silva<sup>1\*</sup>, Marcos L. Dias<sup>1\*</sup>, Geraldo L. Crossetti<sup>2</sup>, Cláudio C. Ziglio<sup>3</sup>, Carlos A. L. Filgueiras<sup>3</sup> e Griselda L. B. Galland<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup>Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano, UFRJ – [luciportal@ima.ufrj.br](mailto:luciportal@ima.ufrj.br); [mldias@ima.ufrj.br](mailto:mldias@ima.ufrj.br)

<sup>2</sup>Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ; <sup>3</sup>Depto. de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ;

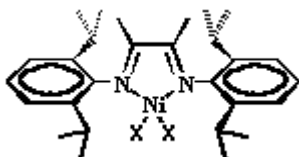
<sup>4</sup>Depto. de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRGS

### *Regioirregular Polypropylene obtained with the Catalyst System DADNiX<sub>2</sub>/MAO*

A class of complexes DADNiX<sub>2</sub> (X=NCS **1**, NCSe **2** and Br **3**) activated by methylaluminoxane (MAO) is capable of polymerizing ethylene and propylene with high activity and properties from soft elastomers to rigid plastics. Propylene polymers synthesized with **1**, **2** and **3** systems showed complicated spectrum of <sup>13</sup>C NMR. The spectra of polypropylene are similar to the spectrum of ethylene-propylene copolymers. The variety of small peaks due to branches was observed. The catalyst system **1** presents more regiodefects attributed to high content of 1,3-inserted units.

### Introdução

Complexos do tipo DADNiX<sub>2</sub> (DAD=ArN=C(Me)-C(Me)=NAr; Ar=2,6-diisopropilamina; M=Ni ou Pd; X=Br) ativados por metilaluminoxano (MAO) mostram alta eficiência na polimerização de olefinas, em especial etileno e propileno. Esses catalisadores geram polietilenos ramificados, os quais apresentam espectros de RMN de <sup>13</sup>C bastante complexos. No caso da polimerização de propileno, os polímeros obtidos com estes sistemas catalíticos são de grande interesse, visto que são materiais com propriedades elastoméricas e bastante amorfos<sup>1</sup>. Existem poucas publicações sobre a caracterização da microestrutura dos polímeros de propileno sintetizados com os referidos complexos<sup>2,3,4</sup>. Neste trabalho, explora-se a utilização do sistema catalítico DADNiX<sub>2</sub>/MAO na polimerização de propileno, utilizando-se dois novos catalisadores com ligantes pseudo-haletos (X=NCS **1** e NCSe **2**) (Figura 1).



**Figura 1.** Estrutura dos complexos DADNiX<sub>2</sub> (X=NCS **1**; NCSe **2** e Br **3**).

Os resultados são comparados com o seu análogo contendo o ligante bromo, obtendo-se, assim, informações sobre a performance desses sistemas catalíticos e microestrutura dos polipropilenos sintetizados com os referidos sistemas.

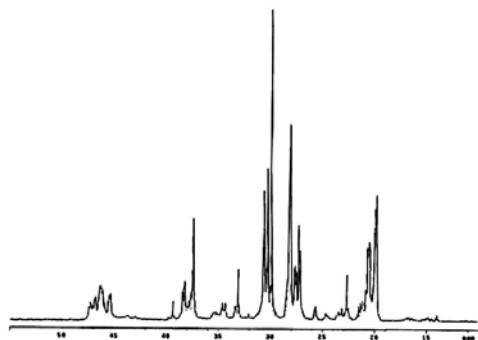
### Experimental

Os catalisadores DADNi(NCS)<sub>2</sub> **1**, DADNi(NCSe)<sub>2</sub> **2** e DADNiBr<sub>2</sub> **3** foram sintetizados pelo grupo. Os polipropilenos foram obtidos através de polimerizações de propileno realizadas em reator Büchi com capacidade de 500 mL, acoplado a um medidor de fluxo Brooks (0-1000 mL/min). Tolueno, previamente seco através de destilação, foi utilizado como solvente e MAO (Witco) como cocatalisador. A razão molar Al/Ni foi de 500 e a concentração de Ni utilizada foi de 1,6 x 10<sup>-5</sup> mol. As reações foram realizadas nas temperaturas de 15, 25 e 50°C e a pressão foi de 1 e 3 bar. As reações tiveram a duração de 1 hora. Após o período reacional, os polímeros foram precipitados em solução de HCl/Etanol e secos sob vácuo em estufa. Os materiais obtidos foram analisados por GPC e RMN de <sup>13</sup>C.

### Resultados e Discussão

Os três sistemas estudados apresentaram-se ativos na polimerização de propileno. O sistema **1** foi o que apresentou a maior atividade catalítica, cuja atividade máxima foi de 130 KgPP/molNi.h, nas condições estudadas, seguido dos sistemas **3** e **2**, os quais

apresentaram atividades máximas de 58 KgPP/molNi.h e 33 KgPP/molNi.h, respectivamente. Observou-se que o perfil de consumo de propileno para os três sistemas apresentou-se diferenciado, nas mesmas condições. Os pesos moleculares obtidos utilizando-se os sistemas **1** e **3** apresentaram-se bastante altos, na faixa de 150.000 a 300.000. A polidispersão para estes sistemas apresentou-se estreita, em torno de 2. Os polímeros apresentaram-se bastante amorfos, transparentes e com



elasticidade.

A Figura 2 apresenta um espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de uma amostra de polipropileno obtido com o sistema catalítico **1**.

**Figura 2.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PP sintetizado com DADNiNCS<sub>2</sub>/MAO (sistema **1**).

Os espectros dos polipropilenos obtidos com os três catalisadores são bastante similares entre si e se assemelham a espectros de copolímeros de etileno-propileno. Entretanto, a variedade de pequenos picos existentes entre as faixas de 32 a 40 ppm e de 22 a 26 ppm sugere a presença de ramificações.

A Tabela 1 mostra a distribuição de pênades de segmentos lineares de polipropileno, que se apresentam muito semelhantes.

Esses segmentos são ricos em pênades centradas em tríades rr. Entretanto, constitui-se, ainda, em um material predominantemente atático.

Picos presentes em 30,4 ppm indicativos de longas seqüências de CH<sub>2</sub> são observados nos polímeros de propileno obtidos com os três catalisadores. Todavia, o espectro do polipropileno obtido com sistema **1** apresentou maior número desses regiodefeitos,

atribuídos a grande quantidade de inserção 1,3, quando comparados aos demais sistemas catalíticos.

A quantidade de segmentos de etileno originados de inserções 1,3 foi estimada considerando os polímeros sintetizados como copolímeros de etileno-propileno<sup>5</sup>. Os resultados mostram que o sistema **1** apresentou maior percentual de segmentos de etileno, o qual foi de 46,9%, comparados aos sistemas **2** e **3**, os quais foram de 38,3 e 40,5%, respectivamente.

## Conclusões

Os novos catalisadores do tipo DADNiX<sub>2</sub> quando ativados com MAO mostraram eficiência na polimerização de propileno, sendo mais ativo o sistema **1**. Esses sistemas catalíticos geraram polímeros predominantemente atáticos e com regiodefeitos, devido a grande quantidade de inserção do tipo 1,3. Os polímeros apresentaram-se amorfos e transparentes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à POLIBRASIL pelo fornecimento de propileno e ao CNPq, CNPq/CTPetro, e PRONEX, pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Z. Guan *Chem. Eur.* 2002, 8, 3087.
2. C. Pellecchia; A. Zambelli; M. Mazzeo; D. Pappalardo *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 1998, 128, 229-237.
3. D. Pappalardo; M. Mazzeo; S. Antinucci; C. Pellecchia *Macromolecules* 2000, 33, 9483-9487.
4. E. F. McCord; S. J. McLain; L.T.J. Nelson; S. D. Arthur; E. B. Coughlin; S. D. Ittel *Macromolecules* 2001, 34, 362-371.
5. M. De Pooter; P. B. Smith; K. K. Bennett; M. D. Meadows; C. G. Smith; H. P. Schouwenaars; R. A. Geerards *J. Applied Polymer Science* 1991, 42, 399-408.

**Tabela 1.** Microestrutura dos Polipropilenos sintetizados com o sistema catalítico DADNi(X)<sub>2</sub> (**1**, **2** e **3**)/MAO

| Sistema  | Pentades centradas em mm (%) |      |      | Pentades centradas em mr (%) |      |      |      | Pentades centradas em rr (%) |      |      |
|----------|------------------------------|------|------|------------------------------|------|------|------|------------------------------|------|------|
|          | mmmm                         | mmmr | rmmr | mmrr                         | mrmr | rmrr | rmmr | rrrr                         | rrrm | mrrm |
| <b>1</b> | 3.2                          | 2.6  | 2.6  | 5.3                          | 12.0 | 9.2  | 12.3 | 8.9                          | 20.3 | 23.4 |
| <b>2</b> | 1.7                          | 1.4  | 2.3  | 3.9                          | 15.2 | 5.2  | 14.0 | 8.8                          | 22.2 | 25.2 |
| <b>3</b> | 2.0                          | 1.5  | 2.4  | 4.5                          | 8.0  | 13.7 | 13.4 | 10.0                         | 21.0 | 23.3 |