

Nieto, Letícia¹; Milani, Marceo A.²; Galland, Griselda B.³

¹ Nieto, Letícia; Aluna de graduação do Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

² Milani, Marceo A.; Aluno de doutorado do Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³ Galland, Griselda B.; Orientadora - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

O polipropileno isotático (PP) é um dos polímeros mais utilizados mundialmente devido ao seu baixo custo, baixa densidade e um processamento relativamente fácil. Além disso, ele possui ótimas propriedades mecânicas, térmicas e físicas que podem ser melhoradas com a incorporação de uma carga nanométrica.

Com isso, o objetivo deste projeto é realizar um estudo prévio para saber quais as condições ideais para a polimerização homogênea do PP antes de realizar a introdução de uma nanocarga.

Metodologia

Neste estudo foi testado dois catalisadores metallocênicos e um complexo de níquel com ligantes diimina.

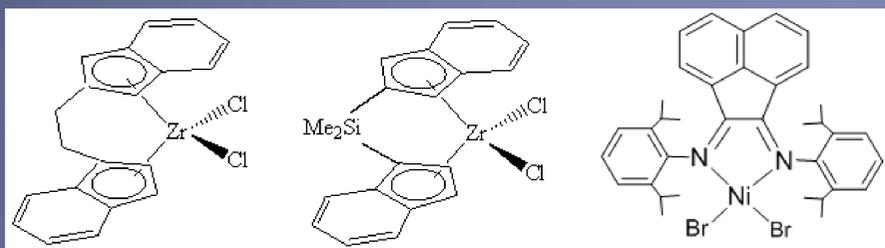


Figura 1. Estrutura molecular do Et(Ind)₂ZrCl₂ (catalisador I), do Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (catalisador II) e do complexo de níquel.

As polimerizações com estes catalisadores foram realizadas variando as condições de acordo com a figura abaixo.

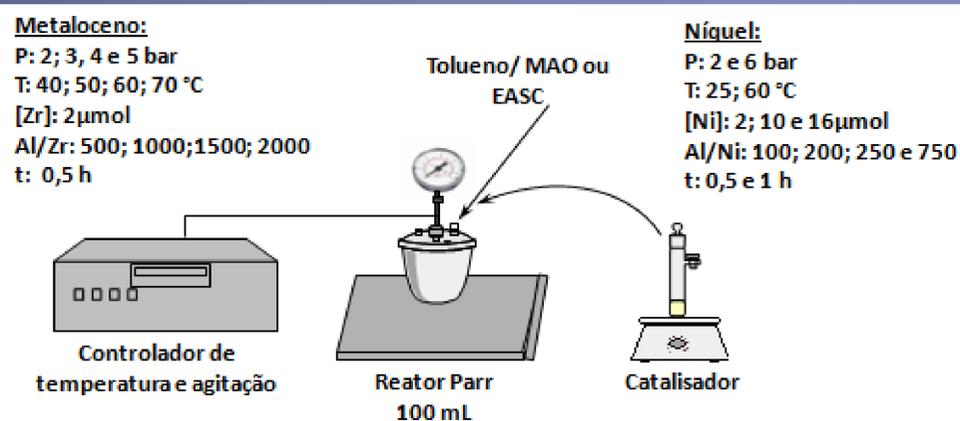


Figura 2. Fluxograma com as condições variadas para cada catalisador.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC) e difração de raio-X (XRD).

Resultados e Discussões

Conforme as tabelas e as figuras abaixo, vemos que quanto maior a pressão e a razão de Al/Metal e menor a temperatura, melhores serão as propriedades do polímero, tais como peso molecular e temperatura de cristalização.

Tabela 1. Estudo da razão Al/Zr para os catalisadores metallocênicos. Condições reacionais: T=70 °C; P=3 bar; [Zr]: 2 μmol; t=0,5h; V_{total}=40mL

Reação	Catalisador	Al/Zr	Atividade (kg/mol.h.bar)	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
LRI01	I	2000	5576	83	113	24	11560	2,2
LRI05	I	1500	6076	90	121	31	12440	1,9
LRI02	I	1000	4980	91	125	31	11320	1,9
LRI03	I	500	3673	86	116	26	10670	2,3
LRII06	II	2000	4755	100	133	43	28050	1,8
LRII12	II	1500	4636	100	133	40	28540	1,9
LRII05	II	1000	853	101	133	40	27810	1,9
LRII10	II	500	2216	100	133	41	26350	2,4

Tabela 2. Estudo da pressão para os catalisadores metallocênicos. Condições reacionais: T=70 °C; Al/Zr= 1500; [Zr]: 2 μmol; t= 0,5h; V_{total}= 40mL

Reação	Catalisador	Pressão (bar)	Atividade (kg/mol.h.bar)	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
LPI05	I	2	4203	83	114	26	11320	1,9
LRI05	I	3	3042	90	121	31	12450	1,9
LPI06	I	4	4916	91	121	31	13360	1,9
LPI07	I	5	6213	91	121	31	14610	1,9
LPII01	II	2	3090	98	129	38	23590	1,8
LRII12	II	3	4636	100	133	40	28540	1,9
LPII03	II	4	880	100	133	42	30830	1,9
LPII04	II	5	2616	101	134	45	31780	1,8

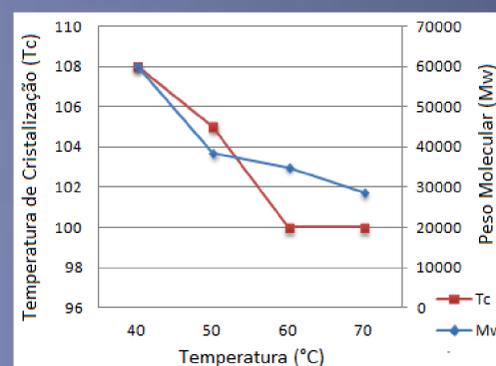
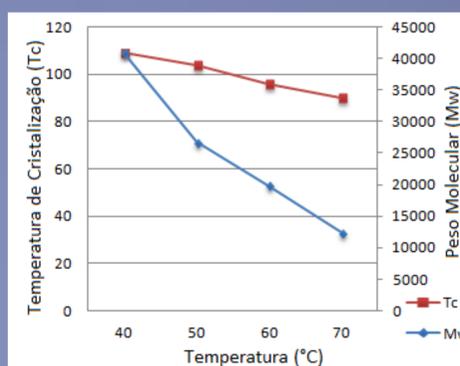


Tabela 3. Estudo do catalisador de níquel. Condições reacionais: t= 1h; V_{total}= 40mL

Reação	Cocatalisador	Al/Ni	Pressão (bar)	[Ni] (μmol)	Temperatura (°C)	Atividade (kg/mol.h.bar)
M1HP14	EASC	100	3	16	25	60,21
M1HP15	EASC	100	6	16	25	34,75
M1HP01	EASC	200	6	2	60	-
M1HP08	EASC	200	6	2	25	-
M1HP03	MAO	200	6	2	60	-
M1HP12	MAO	750	3	16	25	16,75
M1HP11	MAO	250	3	10	25	10,33
M1HP10	MAO	250	6	10	25	5,17

Conclusão

O catalisador que melhor atuou foi o Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (catalisador II) devido aos melhores valores encontrados para o peso molecular e temperatura de cristalização do polímero obtido. Com isso, conclui-se que as melhores condições seriam: T= 40°C, P= 3bar e Al/Zr= 1500. Além disso, pode-se concluir que o catalisador de níquel é pouco ativo na polimerização de PP e que os polímeros obtidos são amorfos, devido ao seu aspecto "pegajoso" o que foi confirmado por RMN de C13.

Referências Bibliográficas

- Milani, M. A.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Galland, G. B. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3598.
- Dias, M. L.; Silva, L. P.; Crossetti, G. L.; Gallando, G. B.; Filgueiras, C. A. L.; Ziglio, C. M. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 458.