

Capítulo 07

Reações de Polimerização Iniciadas
com Catalisadores Metálicos

SMM0303 – *Materiais Poliméricos I*

**Horário das aulas: as quartas e quintas
das 08h00 as 10h00 Google Meet**

Antonio J. F. de Carvalho

SMM/EESC

toni@sc.usp.br

Capítulo 7.

Polymerization Reactions Initiated by metal catalyst and Transfer Reactions

Pg. 157 a 180

7.1 Catalisadores de Polimerização de Ziegler-Natta

Anos 1950 – Ziegler compostos de alquil + haletos de metais de transição – Polimerização do etileno à temperatura ambiente e pressão atmosférica. (HDPE)

Por outro lado o processo de polimerização radicalar conduzido em elevada pressão produz um material ramificado. (LDPE).

Natta usou sistemas similares para o propileno, 1-buteno e outros para produzir materiais semi-cristalinos.

Catalisadores de Ziegler-Natta

1- Controlam a taxa de polimerização

2- A especificidade da reação (forma de entrada do monômero na cadeia em formação).

TABLE 7.1
Components of Ziegler–Natta Catalysts

Metal Alkyl or Aryl	Transition Metal Compounds
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	TiCl_4 ; TiBr_3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	TiCl_3 ; VCl_3
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$	VCl_4 ; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3\text{V}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$	$\text{Ti}(\text{OH})_4$; VOCl_3
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Li}$	MoCl_5 ; CrCl_3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	ZrCl_4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	CuCl
$((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N})_3\text{Al}$	WCl_6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	MnCl_2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AlLi}$	NiO

Existem catalisadores do tipo Ziegler-Natta tanto solúveis como insolúveis.

Contudo para monômeros não- polares, somente os insolúveis produzem polímeros isotáticos. Os solúveis produzem polímeros em geral atáticos.

Somente os catalisadores de Ziegler-Natta produzem polia- α -olefinas isotáticas

7.2 O Catalisador

Em geral a polimerização via Ziegler-Natta produz uma mistura de polímeros estereorregulares e atático. É necessário, portanto purificar o material.

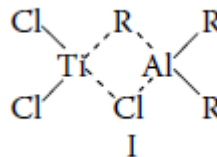
7.3 O Centro Ativo

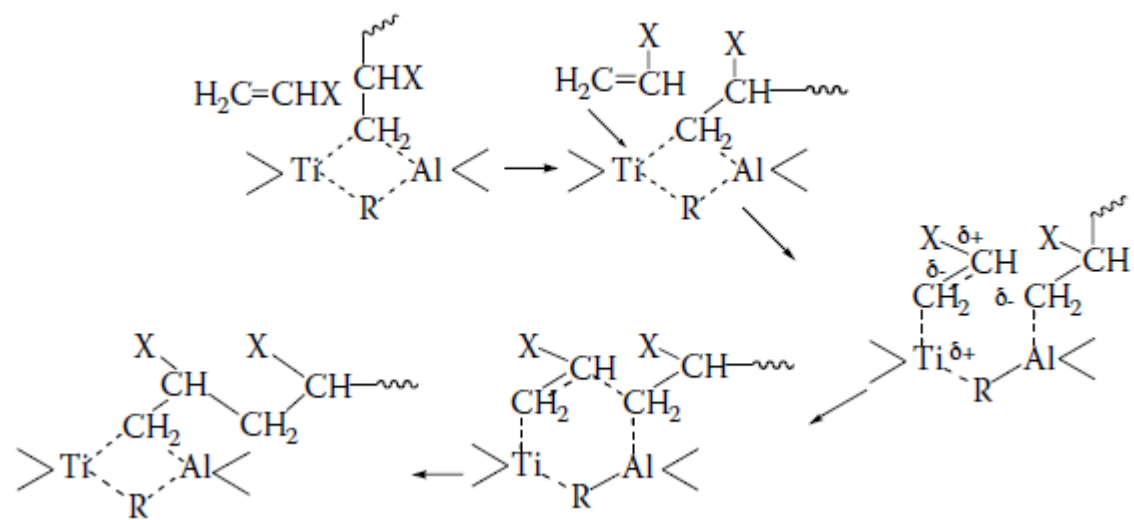
Bimetálico

Monometálico

Bimetálico

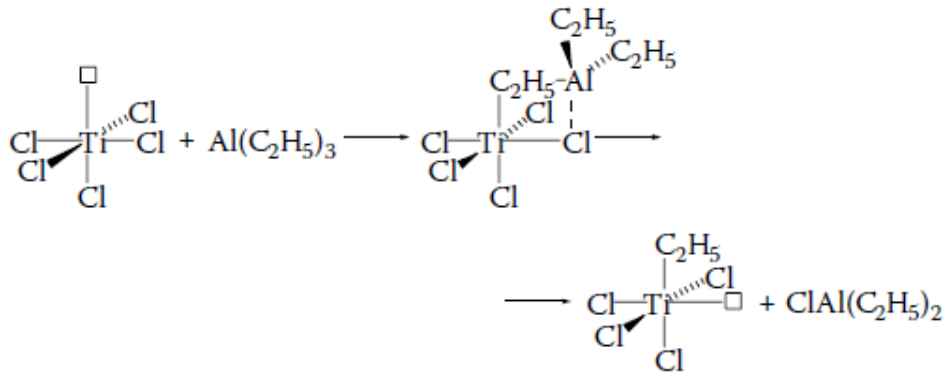
A olefina forma um complexo- π com íon do metal de transição,





Monometálico

Um primeiro estágio, é formada uma ligação no átomo de titânio forma um complexo com um centro ativo α -TiCl₃. O monômero então interage com o centro ativo, formando num complexo π com o titânio.

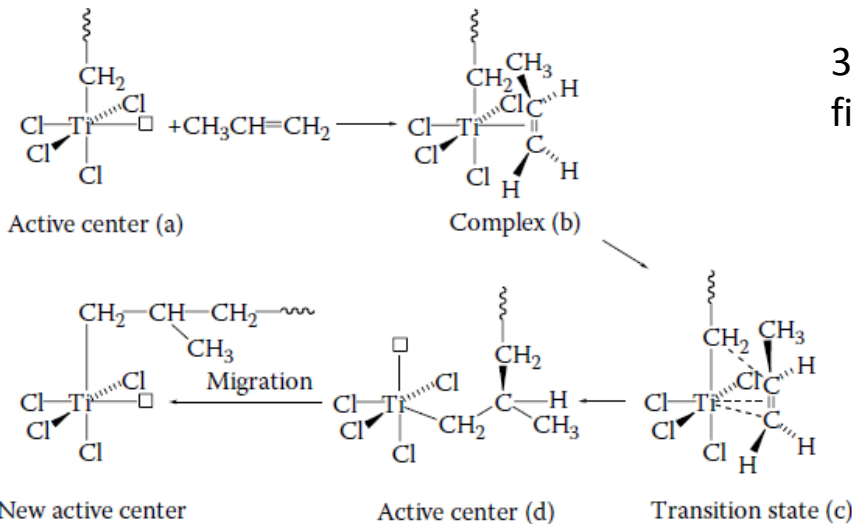


Características:

1- Uma vacância octaédrica no Ti³⁺ se complexa com a olefina,

2 – Presença de um grupo alkila para a ligação do metal de transição,

3 – A cadeia do polímero em crescimento fica ligada ao metal de transição.



Estereorregulação

O monômero deverá ser adsorvido pelo catalisador em uma posição única, de forma que a polimerização seja estereoespecífica.

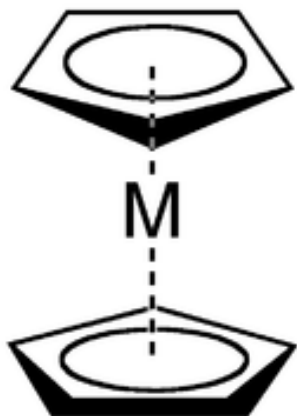
Abertura de Anel (ROMP) Metathesis

A maioria dos sistemas de catalisador ROMP é baseada em compostos de metais de transição, como tungstênio, molibdênio e rutênio.

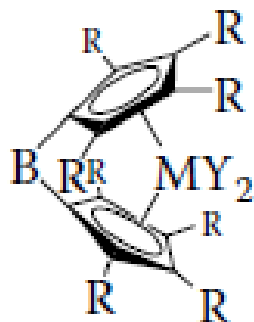
Catalisadores Metallocenos

Catalisadores Ziegler-Natta solúveis

Metallocenos: Composto organometálico constituído de dois ânions ciclopentadienila complexados a um metal em estado de oxidação +2. A complexação se dá via elétrons π com o metal.



Metais: Zr; Ti; Hf (háfnio);



Y = halogen or alkyl group

R = H, alkyl or fused ring system

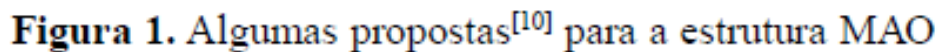
M = transition metal from groups 4B, 5B or 6B

Os dois tipos de catalisadores metalocênicos são:

1 - *Metalocenos combinando aluninoxanas*

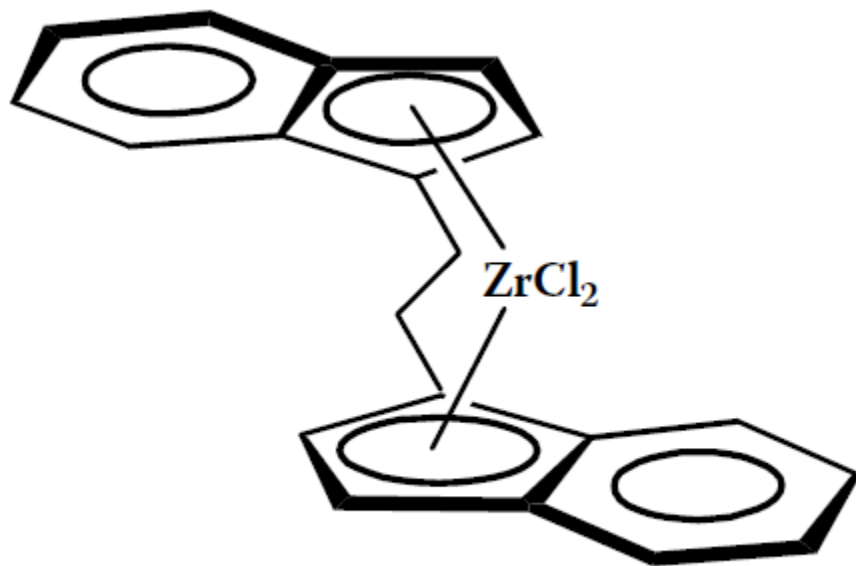
2 - *Metalocenos catiônicos*

metalloceno/metilaluminoxano (MAO)

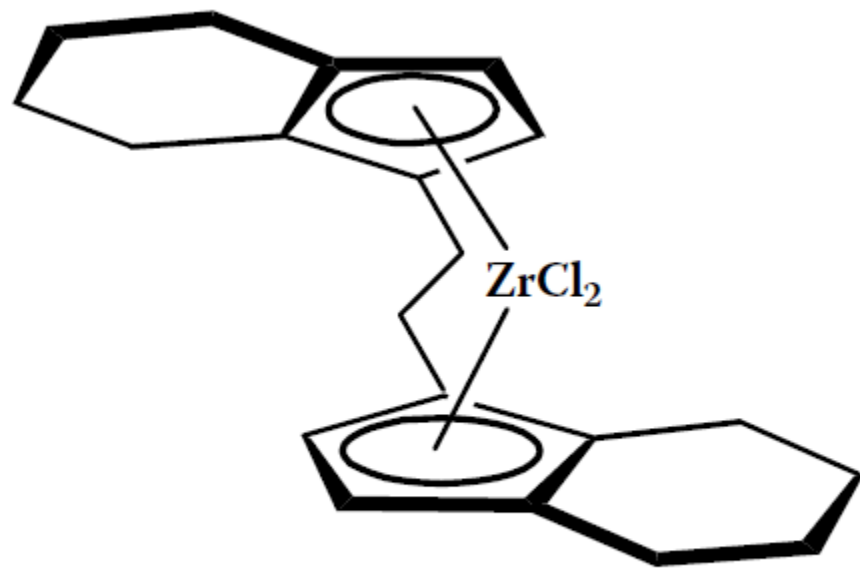


Fonte: Marques, MFVM et al., Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização, Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia (ABPol), p. 26, julSet 98.

Catalisadores de Brintzinger



(1)



(2)

2 - *Metallocenos catiônicos*

São catalisadores formados a partir de um complexo com um cátion de um metal de transição. Um ânion de estabilização deve estar associado.

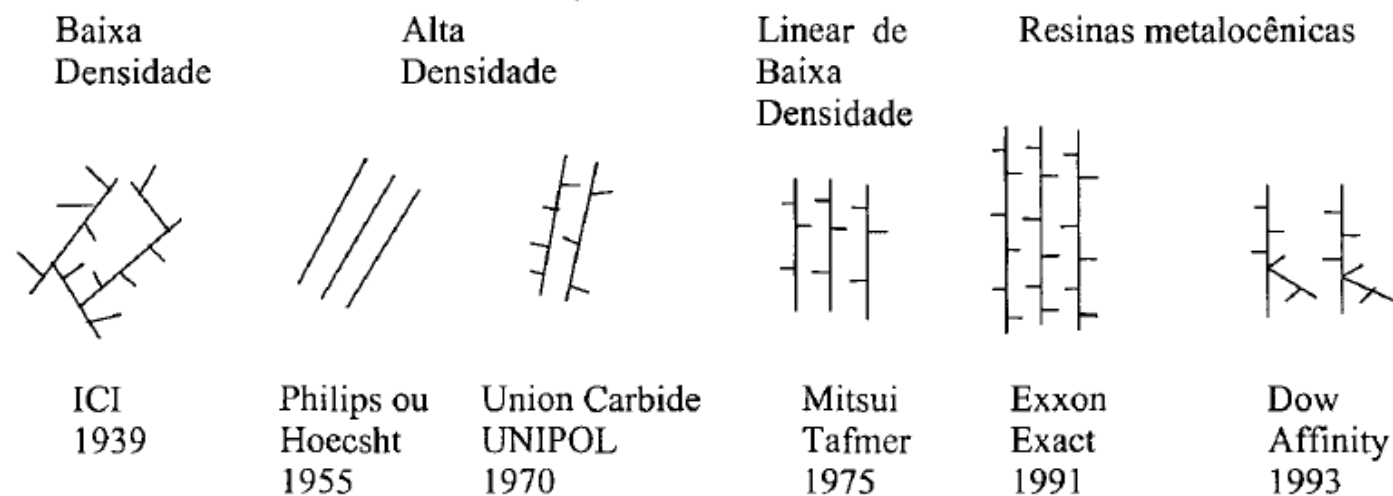


Figura 1. Evolução estrutural do polietileno².

Fonte: Fortes, MC, Miranda, MSL, Dupont, J., *Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metallocênicos*, Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia (ABPol) jul/set 96, pp. 49-60.

Para as próximas Aulas

Capítulo 8. Polymers in Solution

8.1 Thermodynamics of Polymer Solutions

8.2 Ideal Mixtures of Small Molecules

8.3 Nonideal Solutions

8.4 Flory-Huggins Theory: Entropy of Mixing

8.5 Entalpy Change of Mixing

8.6 Free energy of Mixing

8.7 limitation of Flory-Huggins Theory

8.8 Phase Equilibria

Da pg. 197até a pg. 208

8.11 Lower Critical Solution Temperatures pg. 213 a 215

8.12 Solubility and the Cohesive Energy Density pg. 216 a 219

8.13 Polymer-Polymer Mixtures (Blendas Poliméricas) pg. 219 a 223