

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Alcoxisilanos como Doadores de Elétrons Externo na Polimerização de Propeno

Adriana Benetti Martinelli

Dissertação para obtenção do título de Mestre

em Engenharia

Porto Alegre, 2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Alcoxisilanos como Doadores de Elétrons Externo na Polimerização de Propeno

Adriana Benetti Martinelli

Bacharel em Química

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dione Silva Corrêa (DQ/ULBRA)

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos (IQ/UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Griselda Ligia Barrera de Galland (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe  
Coordenador do PPGEM

A meu esposo, meus pais e  
irmãos pelo apoio e incentivo nesta  
nova conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

À professora Maria Madalena Camargo Forte pelos conhecimentos transmitidos, pelo estímulo e esforço pessoal proporcionado.

À Ipiranga Petroquímica pela oportunidade e o apoio para realização do mestrado.

Aos meus colegas do Departamento de Desenvolvimento de Produto Rosina Coimbra, Fernando Franceschini, Carlos Wolf, Lawrence Muller, e ao Luciano Endres pelo incentivo e apoio técnico.

Aos colegas do Departamento de Controle de Qualidade pela presteza na realização dos ensaios.

À Professora Griselda Galland pelas análises e interpretações de espectros de NMR.

Ao professor Carlos Arthur pelo apoio recebido.

Às minhas amigas Patricia Krey e Adriana Franceschini pela amizade e estímulo.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XI
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIV
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Histórico.....	3
2.2 Catalisadores Ziegler-Natta .....	4
2.3 Doadores de Elétrons Interno (DI) e Externo (DE) .....	8
2.3.1 Interação do DI com o suporte de $MgCl_2$ .....	10
2.3.2 Interação do complexo cocatalisador/doador de elétrons externo (TEA/DE) com o catalisador $TiCl_4.MgCl_2.DI$ .....	13
2.3.3 Fatores que afetam o desempenho do doador de elétrons externo .....	20
2.3.4 Evolução no uso de doadores de elétrons externo a nível industrial.....	30
2.4 Influência da Adição de Hidrogênio na Reação de Polimerização.....	38
3 OBJETIVO.....	41
4 PARTE EXPERIMENTAL .....	42
4.1 Reagentes e Solventes.....	42
4.2 Polimerização de Propeno .....	43
4.2.1 Sistema de polimerização .....	43
4.2.2 Procedimento padrão da reação de polimerização .....	44
4.2.3 Procedimento padrão para preparo do sistema catalítico .....	45
4.3 Técnicas Analíticas .....	46
4.3.1 Taxa de Fluidez .....	46
4.3.2 Densidade Aparente.....	46
4.3.3 Teor de Solúveis em Xileno .....	46
4.3.4 Cromatografia de Permeação em Gel.....	47
4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}C$ .....	48

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1 Considerações Gerais.....	49
5.2 Influência da Razão Molar Al/Ti no Desempenho do Sistema Catalítico MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/CHMDS.....	52
5.3 Influência das Condições de Pré-contato no Desempenho do Sistema Catalítico MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/CHMDS.....	54
5.3.1 Influência do tempo de pré-contato.....	56
5.3.2 Influência da temperatura de pré-contato.....	57
5.4 Efeito da Estrutura do Grupo Hidrocarboneto R do DE (R <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> ) no Desempenho do Sistema Catalítico TiCl <sub>4</sub> .MgCl <sub>2</sub> .DIBP-TEA/DE.....	60
5.4.1 Efeito da estrutura do DE na atividade catalítica .....	62
5.4.2 Efeito da estrutura do DE nas características do PP produzido.....	65
5.5 Efeito da Adição de Hidrogênio no Desempenho do Sistema Catalítico .....	70
6 CONCLUSÃO .....	74
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	76
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Etapas básicas na formação do $TiCl_3$ [20] .....	4
Figura 2 Transformações das formas cristalinas do $TiCl_3$ [20].....	5
Figura 3 Espécies de $Ti^{+3}$ no catalisador $MgCl_2.TiCl_4$ ( $\square$ = vacâncias) [21]. .....	6
Figura 4 Fotomicrografia do crescimento do PP nas arestas do cristal de $MgCl_2$ . Polimerização em fase gás. ....	6
Figura 5 Influência da razão molar TEA/Ti na atividade catalítica (a), na constante de desativação ( $K_D$ ) (b), na velocidade máxima de reação ( $R_p$ ) (c) e no tempo de indução (d) (4 % $H_2$ vol.; TEA/PEEB=20) [26]. .....	8
Figura 6 Espécies de Ti ativo no catalisador $MgCl_2.TiCl_4.DI$ na polimerização de propeno. (Sítio-I = $Ti^{+3}$ monomolecular; Sítio II = $Ti^{+3}$ bimolecular) [38].....	12
Figura 7 Configurações erythro (a) e threo (b) de extremidades de cadeia de PP isotático [10]. ....	13
Figura 8 Possíveis reações de equilíbrio presentes na interação entre o catalisador e cocatalisador. (Cat-[] = Sítio livre) [44]. ....	16
Figura 9 Proposta de tipos de sítios ativos presentes na polimerização do propeno com catalisador Ziegler-Natta na presença de PTES e TEA [38]. ....	17
Figura 10 Proposta de tipos de sítios ativos de Ti isoespecíficos na presença de PTES [38]. .	18
Figura 11 Variação da atividade catalítica com a concentração de DE tipo alcoxisilano para o PP total e suas frações isotáticas e atáticas (catalisador $MgCl_2.TiCl_4.ftalato$ ) [52]. ....	19
Figura 12 Efeito da densidade eletrônica dos átomos de oxigênio do DE tipo metoxi e etoxisilanos na atividade catalítica para as frações de PP atáticas e isotáticas (60°C, 45 min, catalisador $MgCl_2.TiCl_4.DIBP-TEA/DE$ ) [54]. ....	22
Figura 13 Influência do volume do DE na atividade catalítica da produção de PP isotático[55]. ....	23
Figura 14 Distância entre os átomos de hidrogênios mais externos dos DE [54]. ....	23
Figura 15 Influência da largura do radical hidrocarboneto do DE na atividade catalítica do PP isoespecífico. ....	24
Figura 16 Efeitos do número de grupos alcoxi (a), tamanho do grupo alcoxi (b) e tamanho do grupo hidrocarboneto (c) na atividade catalítica (símbolos cheios) e isotaticidade do polímero (símbolos vazios), com a razão molar DE/TEA em função do tipo de alcoxisilano com o catalisador $TiCl_4.MgCl_2$ [56]. ....	26
Figura 17 Estrutura química de diversos DE testados por Harkonen [62]. ....	28
Figura 18 Variação da atividade catalítica para os DE tipo CHMDS ( $\diamond$ ) e DPMS ( $\Delta$ ) em função da razão molar TEA/DE (a) e da concentração de hidrogênio (b). ....	32



Figura 19	Varição da taxa de fluidez (MFR) (a e b), polidispersão (Mw/Mn) (c) e solúveis em xileno (XS) (d) do polipropileno em função da razão molar TEA/DE (-◇- CHMDS e -Δ- DPMS) (a, c e d) e da concentração de hidrogênio (b).....	33
Figura 20	Efeito do tipo de DE (CHMDS e DCPDS) na atividade catalítica (a) e propriedades dos polímeros obtidos (b, c e d) com diferentes tipos e teores de DI. ....	35
Figura 21	Varição da atividade catalítica (a, c) e solúveis em xileno (XS) (b, d) em função da concentração e do tipo de DE: CHMDS (◇), DBDS (Δ) e BMDS. (0). .	38
Figura 22	Influência da concentração de hidrogênio na atividade catalítica (a), na constante de desativação (Kd)(b), na velocidade de reação (Rp) (c) e no período de indução (d) em polimerização de propeno (MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .EB – TEA/PEEB, 42°C, 75 min) [26]. ....	40
Figura 23	Tipos de inserções do propeno no centro catalítico: 1-2 regio regular e 2-1 regio irregular [26].....	41
Figura 24	Fluxograma do sistema de polimerização de propeno. ....	43
Figura 25	Sistema de preparação do complexo catalítico. ....	45
Figura 26	Influência da razão molar Al/Ti na atividade do sistema catalítico (MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DI-TEA/CHMDS (a), na taxa de fluidez (MFR) (b), nos solúveis em xileno (XS) (c) e na densidade aparente (DA) (d) do polipropileno produzido. ....	53
Figura 27	Influência do tempo de pré-contato na atividade do sistema catalítico TiCl <sub>4</sub> .MgCl <sub>2</sub> .DI-TEA/CHMDS (a), na taxa de fluidez (MFR) (b), nos solúveis em xileno (XS) (c) e na densidade aparente (DA) (d) do polipropileno produzido. ....	56
Figura 28	Influência da temperatura de pré-contato na atividade do sistema catalítico TiCl <sub>4</sub> .MgCl <sub>2</sub> .DI-TEA/CHMDS (a), na taxa de fluidez (MFR) (b), nos solúveis em xileno (XS) (c) e na densidade aparente (DA) (d) do polipropileno produzido. ....	58
Figura 29	Efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE (R <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> ) na atividade do catalisador MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/DE para R= ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS), di-n-propil (DPDS) e 3,3,3-trifluorpropil e metil (FPMDS).....	63
Figura 30	Efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE (R <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> ) nos solúveis em xileno (XS) do polipropileno produzido. (R= ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS), di-n-propil (DPDS) e 3,3,3-trifluorpropil e metil (FPMDS)).....	66
Figura 31	Efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE (R <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> ) na taxa de fluidez (MFR) do polipropileno produzido. (R= ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS), di-n-propil (DPDS) e 3,3,3-trifluorpropil e metil (FPMDS)).....	68
Figura 32	Influência da adição de hidrogênio na atividade do sistema catalítico TiCl <sub>4</sub> .MgCl <sub>2</sub> .DIBP-TEA/FPMDS (a), na taxa de fluidez (MFR) (b) e nos solúveis em xileno (XS) (c) do polipropileno obtido.....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Efeito do tamanho do substituinte hidrocarboneto do DE nas propriedades do PP [44]. .....	14
Tabela 2 Teor de DE e DI no catalisador após tratamento deste com TEA e deste com DE do tipo alcoxisilanos [44]. .....	15
Tabela 3 Atividade catalítica, densidade eletrônica e volume de diferentes DE usados na polimerização do propeno (60°C, 45 min, catalisador MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/DE) [54]. .....	21
Tabela 4 Atividade catalítica e taticidade dos PP obtidos na polimerização de propeno com MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP e diversos DE .....	29
Tabela 5 Especificações dos doadores de elétrons externos (DE) empregados nesta dissertação .....	42
Tabela 6 Reagentes e condições de polimerização do propeno.....	44
Tabela 7 Alcoxisilanos utilizados como DE nesta dissertação.....	51
Tabela 8 Influência da razão molar Al/Ti na atividade do catalisador MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/CHMDS e propriedades do polipropileno produzido.....	52
Tabela 9 Influência das condições de pré-contato (tempo e temperatura) no desempenho do sistema catalítico (MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/CHMDS).....	55
Tabela 10 Massas molares e microestrutura de polipropilenos obtidos com temperaturas de pré-contato de 5, 10 e 35°C. ....	59
Tabela 11 Influência da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE (R <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> ) no desempenho do catalisador TiCl <sub>4</sub> .MgCl <sub>2</sub> .DIBP-TEA/DE.....	62
Tabela 12 Influência da concentração de hidrogênio no desempenho do sistema catalítico MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/FPMDS. ....	70
Tabela 13 Efeito da concentração de hidrogênio nas massas molares médias dos polímeros obtidos com o sistema catalítico MgCl <sub>2</sub> .TiCl <sub>4</sub> .DIBP-TEA/FPMDS. ....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AlEt <sub>3</sub> ou TEA	Trietilalumínio
Al (OEt <sub>3</sub> )	Etilato de alumínio
CHMDS	Ciclohexilmetildimetoxisilano
DA	Densidade aparente
DCPDS	Diclopentildimetoxisilano
DPDS	Di-n-propildimetoxisilano
DE	Doador de elétrons externo
DI	Doador de elétrons interno
DIBP	Ftalato de di-isobutila
DIOP	Ftalato de dioctil
DNBP	Ftalato de di-n-butila
DPMS	Difenildimetoxisilano
EB	Benzoato de etila
FPMDS	3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxisilano
I.I.	Índice de isotaticidade
Me(EtO) <sub>3</sub> Si	Metiltrietoxisilano
MgCl <sub>2</sub>	Dicloreto de magnésio
MNDO	Método mecânico quântico (Modified Neglect of Diatomic Overlap)
MFR	Taxa de fluidez (Melt Flow Index)
MPT	p-toluato de metila
NMR	Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)
PEEB	Benzoato de 4-etoxietila
Ph(EtO) <sub>3</sub> Si ou PTES	Feniltrietoxisilano
Ti	Titânio
Ti <sup>+3</sup>	Titânio no estado trivalente
TiCl <sub>4</sub>	Tetracloroeto de titânio
TIBA	Triisobutilalumínio
ZN	Ziegler-Natta

## RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito do grupo hidrocarboneto do doador de elétrons externo (DE), do tipo alcoxisilano, no desempenho do catalisador  $MgCl_2.TiCl_4.DI-AlEt_3/DE$  na polimerização de propeno. Os DE testados apresentam estrutura genérica do tipo  $R_2Si(OMe)_2$  e os mesmos foram avaliados com um catalisador comercial do tipo  $MgCl_2.TiCl_4.DI$  na polimerização de propeno em escala de laboratório.

Foram empregados quatro doadores de elétrons externos, sendo um usualmente utilizado em processos industriais, o Ciclohexilmetildimetoxissilano (CHMDS). O Diciclopendimetoxissilano (DCPDS) foi escolhido pela sua alta atividade catalítica e controle da estereoespecificidade, o 3,3,3-trifluorpropilmetildimetoxissilano (FPMDS) pela elevada sensibilidade ao hidrogênio. O quarto DE utilizado foi o Di-n-propildimetoxissilano (DPDS), sendo o mesmo escolhido pela sua elevada atividade catalítica.

Os grupos hidrocarbonetos diciclopendil conferiram ao DCPDS o envenenamento seletivo dos sítios catalíticos bem como boa afinidade com o catalisador em estudo. O DCPDS propiciou elevada atividade catalítica, sendo esta em torno de 43 kg PP/g cat.2 h, bem como boa estereoespecificidade, tornando possível a produção de polipropileno com teor de solúveis em xileno da ordem de 1,7 %. O grupo hidrocarboneto 3,3,3-trifluorpropil, presente no FPMDS demonstrou favorecer a ação do hidrogênio, possibilitando a produção de polipropileno com taxa de fluidez superior em duas vezes a dos polímeros obtidos com o uso do CHMDS sob as mesmas condições de polimerização. O DPDS apresentou atividade catalítica similar a do CHMDS, ou seja de 32 kg PP/g cat.2 h, com a desvantagem de apresentar baixo controle da estereoregularidade do catalisador, indicando que os grupos hidrocarbonetos lineares n-propil presentes no DPDS não conferem boa performance a este DE.

Desta forma, os testes realizados ratificam as informações constantes na literatura para o DCPDS e o FPMDS, ou seja, apresentam determinadas peculiaridades e, quando estas forem requeridas, estes DE devem ser empregados em substituição ao CHMDS. Cabe salientar que o mesmo não ocorreu para o DPDS, porém, neste caso, verificou-se

recentemente junto ao fornecedor deste produto que o mesmo foi produzido apenas em escala experimental devido ao seu mau desempenho.

No pré-contato entre o catalisador e o cocatalisador, verificou-se que é preferível o emprego de baixas temperaturas (5°C) e pequenos tempos de pré-contato (5 min) entre ambos. Testes realizados indicaram que ao passar de 5 para 10 °C ocorre uma queda da atividade e da estereoespecificidade do catalisador. Para temperaturas de pré-contato da ordem de 10 a 35°C praticamente não houve variação da atividade catalítica, porém, observa-se uma diminuição da estereoregularidade do polipropileno. Intervalos de tempo na faixa de 15 a 120 min ocasionam uma pequena queda na atividade catalítica e os valores de taxa de fluidez deslocam-se para valores superiores.

A adição de pequenas quantidades de hidrogênio possibilitou um aumento significativo da atividade catalítica. Neste caso, quando esta foi elevada de 0,004 para 0,014 % em massa (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>) houve um acréscimo de 250 % na atividade do sistema catalítico empregado (MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP- TEA/FPMDS).

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effect of external donor structure (ED) type alcoxysilane on the  $\text{MgCl}_2\cdot\text{TiCl}_4$ . ID-TEA/ED catalyst performance in the propene polymerization. The tested DE present a generic structure type  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  and they were evaluated with a commercial catalyst type  $\text{MgCl}_2\cdot\text{TiCl}_4\cdot\text{ID}$  on propene polymerization in a laboratory scale.

Four external donors were used, being one of them applied in industrial processes, the CHMDS. The DCPDS was chosen for its high activity and stereospecificity control. The FPMDS for its high sensibility to hydrogen. The last ED used was the DPDS and this one was chosen for its high activity.

The hydrocarbon groups diclopentyl, provided to DCPDS an selective poisoning of catalyst sites as well as good interaction with the used catalyst. The DCPDS give a high catalyst activity and the values were about 43 kg PP/ g cat.2 h, as well as by the control of the polymer stereoregularity, making it possible the production of PP with soluble xylene equal to 1.7 %. The hydrocarbon group 3,3,3-trifluoropropyl, presented at FPMDS, permitted a good hydrogen action and so it is possible to produce PP with a high melt flow index, superior two times the polymers produced with the CHMDS under the same polymerization conditions. The DPDS presented a catalyst activity similar to the CHMDS, or rather, around 32 kg PP/g cat.2 h, with the disadvantage of showing low control of catalyst stereoregularity and indicating that linear hydrocarbons n-propyl groups of the DPDS do not allow reasonable performance to this electron donor.

Thus, the accomplished tests are in accordance with the literature about DCPDS and FPMDS, that is, they present specific peculiarities and when they are required, these electron donors should be used in substitution to the CHMDS. It is important to emphasize that the same did not occurred to the DPDS, however in this case, we know that this product was produced only in a experimental scale, because of its bad performance.

According to the pre-contact conditions between catalyst and cocatalyst, we observe that it is better to use low temperature ( $5^\circ\text{C}$ ) and short times of pre-contact (5 min).

The tests carried out indicated that when the temperature changes from 5 to 10°C there is a decrease in activity and stereospecificity of the catalyst. For pre contact temperatures around 10 to 35°C there was no variance in the catalytic activity, but we notice a decrease of stereoregularity of the polypropylene. Time intervals from 15 to 120 min at 25°C produced a small reduction in the catalyst activity and the melt flow index tend to present higher values.

Small quantities of hydrogen have had a significant effect on the catalytic activity. When the amount of this was increased from 0,004 to 0,014 % in mass ( $C_3H_6/H_2$ ), was observed an increase of around 250 % in the catalyst activity employed ( $MgCl_2.TiCl_4.DIBP-TEA/FPMDs$ ).

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta nos anos 50 por Ziegler e Natta, os catalisadores Ziegler-Natta (ZN) foram aperfeiçoados com desenvolvimento de várias gerações de catalisadores com performances diferenciadas, especialmente com relação à aplicação industrial devido à possibilidade de produção de uma vasta gama de produtos. Estes catalisadores ainda hoje mantêm um incontestável valor comercial. Contudo, a partir de 1980, vem sendo desenvolvida uma nova classe de catalisadores organometálicos, denominada de metallocenos, capaz de produzir poliolefinas com características inovadoras. A grande vantagem destes catalisadores é que eles apresentam sítios ativos uniformes, o que permite a obtenção de estruturas poliméricas muito mais regulares do que as obtidas com os catalisadores Ziegler-Natta. Atualmente o desenvolvimento e aplicação industrial dos catalisadores metallocenos tem sido objeto de muitos estudos.

Embora os sistemas catalíticos ZN sejam conhecidos e usados comercialmente, há verdadeiras lacunas no conhecimento da estrutura do complexo catalítico que são ainda objeto de um grande número de trabalhos acadêmicos e patentes [1-4], o que mostra o potencial de pesquisa em aberto nesta área. As principais lacunas incluem uma melhor compreensão do mecanismo de polimerização, da estrutura dos centros ativos, a influência do tipo e composição do catalisador sobre a cinética de polimerização e o efeito das condições reacionais sobre as propriedades do polímero em estudo [5].

Os catalisadores Ziegler-Natta são definidos como sendo um complexo derivado de um haleto de metal de transição, por exemplo, titânio, cromo ou vanádio com um hidreto metálico e/ou alquil metálico. Tipicamente é empregado um haleto de titânio suportado em um composto de magnésio complexado com organoalumínio [6]. Na polimerização de propeno, onde além da atividade catalítica a estereoespecificidade é importante, uma base de Lewis ou doador de elétrons deve ser utilizada, tanto na preparação do catalisador (doador de elétrons interno) como durante a polimerização propriamente dita (doador de elétrons externo). Sistemas catalíticos com alta atividade e estereoespecificidade têm sido obtidos através do aprimoramento da técnica de fixação do composto de tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) no suporte de dicloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) e utilização de vários doadores de elétrons internos (DI) e externos (DE) [7].



Existe uma variedade de patentes [8-9] que descrevem o uso de DE com diferentes estruturas químicas mas, devido ao número de componentes empregados e complexidade dos sistemas catalíticos, o entendimento do real papel destes ainda não é claro, uma vez que podem interagir com todos os componentes do catalisador.

A maioria dos DE usados nos processos industriais de polimerização de propeno com catalisador ZN suportado em  $MgCl_2$  são do tipo alcoxisilanos  $[R_nSi(OR')_{4-n}]$ . Desde que as vantagens destes doadores de elétrons externos tornaram-se evidentes no início dos anos 80, muitas investigações têm sido feitas para entender a relação entre sua estrutura e a performance do sistema catalítico [10]. A estrutura do alcoxisilano apresenta significativa influência na performance do sistema catalítico. Trabalhos publicados por Soga [11-12] têm fornecido alguns critérios para escolha de um bom DE do tipo alcoxisilano. Este deve ter no mínimo dois grupos alcoxi, preferencialmente metoxi e 1 ou 2 grupos alquil ramificados. Outras patentes [13] sugerem que um bom DE deve ter preferencialmente estrutura dimetoxi com um grupo alquil volumoso ou um cicloalquil, contendo no mínimo 1 carbono secundário ou terciário, sendo que o segundo alquil deve conter um carbono primário.

Neste trabalho, buscou-se estudar o efeito de diferentes alcoxisilanos na polimerização do propeno. Foram avaliados o Diciclopentildimetoxisilano (DCPDS), o 3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxisilano (FPMDS) e o Di-n-propildimetoxisilano (DPDS), comparativamente ao Ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDS) utilizado comercialmente. Este último DE foi utilizado para avaliação da influência da relação Al/Ti e das condições de pré-contato, parâmetros estes muito importantes no desempenho do sistema catalítico. Os DE avaliados contém dois grupos metoxi, diferindo estruturalmente entre si em relação à ramificação alquil e à presença de halogênio. Para o DE com maior sensibilidade ao hidrogênio, avaliou-se também a influência da concentração deste no desempenho do catalisador.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico

Em 1953, o professor Karl Ziegler e colaboradores, do instituto Max Planck em Mülheim, na Alemanha, descobriram que a combinação de certos compostos de metal de transição e compostos organometálicos ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ) polimerizavam eteno a baixas pressões e temperaturas [14]. Em 1954, Giulio Natta, do Instituto Politécnico de Milão, na Itália, utilizando o catalisador descoberto por Ziegler em estado de oxidação menor ( $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), tornou possível a síntese de um polímero estereoregular, o polipropileno (PP) isotático. Entretanto este sistema não era suficientemente ativo para eliminar a etapa de lavagem do polímero ou de eliminação de resíduos catalíticos. No início dos anos 70 houve um aprimoramento dos catalisadores à base de  $\text{TiCl}_3$  pelo aumento da área superficial ( $150 \text{ m}^2/\text{g}$  em substituição aos com  $30\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que possibilitou a obtenção de sistemas mais ativos e estereoespecíficos. Esses passaram a ser denominados de 2ª geração, caracterizando-se por uma atividade catalítica 5 vezes superior. Exemplos representativos dos catalisadores de 2ª geração são aqueles patenteados pela Solvay [15] e Mitsubishi [16]. Os catalisadores de  $\text{TiCl}_4$  suportados, chamados de 3ª geração, surgiram ainda nos anos 70 e tinham como principais características o uso de  $\text{MgCl}_2$  e de doadores de elétrons na preparação do suporte (doador de elétrons interno) e durante a polimerização do propeno (doador de elétrons externo). Esses últimos conferiam alto nível de isotaticidade ao polipropileno (95 %), porém causavam um decréscimo da atividade catalítica.

Um processo voltado para a identificação de compostos doadores de elétrons mais adequados para a otimização do catalisador foi descrito em 1975 na patente da Montedison/Mitsui [17], mas somente em 1978 foi patenteadado o primeiro processo de alto rendimento para a produção de PP, o qual consistia no uso de benzoato de etila (EB) como DI e p-toluato de metila (MPT) como DE [18].

Os catalisadores de 4ª geração são preparados por deposição do  $\text{TiCl}_4$  sobre partículas esféricas de  $\text{MgCl}_2$  com o objetivo de produzir partículas de polímero com características morfológicas semelhantes (fenômeno de réplica).

Os desenvolvimentos do início dos anos 80 estavam relacionados às novas combinações de doadores de elétrons chamados de ftalatos como DI e alcoxisilanos como DE, os quais caracterizam-se por apresentar um balanço superior entre a atividade catalítica e isotaticidade [19]. Os avanços relacionados ao controle de morfologia do suporte e obtenção deste na forma esférica, bem como o uso dos alcoxisilanos como DE, deram origem ao processo Spheripol, o qual foi empregado pela primeira vez em 1982 em Brindisi, na Itália, pela *joint-venture* da Himont (JV Montedison e Hercules).

No final dos anos 80, os desenvolvimentos se caracterizaram pelo emprego de compostos do tipo 1-3 diéteres, os quais são adicionados na preparação do catalisador como DI. Os mesmos proporcionam elevado índice de isotaticidade (I.I.) do polímero e atividade catalítica e poderiam dispensar o uso obrigatório de um DE.

## 2.2 Catalisadores Ziegler-Natta

Existem vários métodos para síntese das formas cristalinas do  $TiCl_3$  [14], entre estes, aquele que utiliza alquilalumínio como agente redutor é o mais utilizado. A Figura 1 mostra as etapas básicas sugeridas na formação de  $TiCl_3$  através da redução de  $TiCl_4$  com  $AlEt_3$ , sendo que o mecanismo envolvido é muito complexo e até hoje não foi muito bem elucidado [20]. De uma maneira geral ocorre alquilação do composto de titânio pelo alquilalumínio seguida de uma liberação do grupo alquila com conseqüente redução do Titânio de  $Ti^{+4}$  para  $Ti^{+3}$ . Nestes catalisadores ocorre coprecipitação de tricloreto de alumínio em torno de 33 %.

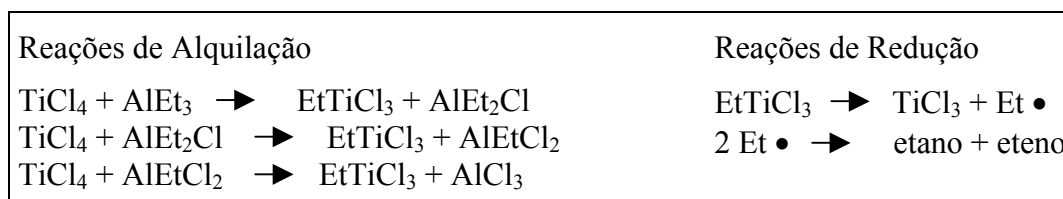


Figura 1 Etapas básicas na formação do  $TiCl_3$  [20]

De acordo com o método de preparação, os catalisadores à base de  $TiCl_3$  encontram-se em 4 diferentes formas cristalinas, ou seja,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ou  $\delta$ . A forma  $\beta$  é marrom e apresenta uma estrutura linear. As formas  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são violetas e apresentam estrutura em camadas onde cada átomo de Ti encontra-se ligado a outros 3 por pontes de Cl. As mesmas diferem entre si apenas no modo de empacotamento das camadas de  $TiCl_3$ , o qual é hexagonal na forma  $\alpha$ ,

cúbico na forma  $\gamma$  e na forma  $\delta$ , a qual é uma estrutura mais desordenada e apresenta uma forma randômica de empacotamento cúbico e hexagonal. A Figura 2 mostra as possibilidades de interconversão entre estas formas.

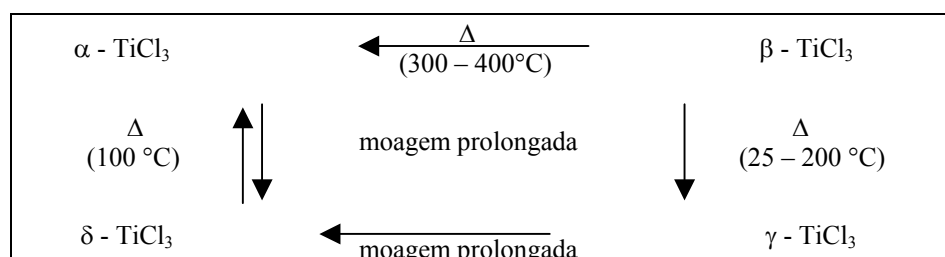


Figura 2 Transformações das formas cristalinas do  $\text{TiCl}_3$  [20]

O catalisador de  $\text{TiCl}_3$ , além de permitir pela primeira vez a produção de uma alfa-olefina estereoregular (polipropileno isotático) comercial, foi a chave ou ponto de partida para todo o desenvolvimento das gerações posteriores de catalisadores para obtenção de polipropileno.

No caso do  $\text{MgCl}_2$ , são conhecidas duas formas cristalinas ( $\alpha$  e  $\beta$ ). A forma  $\alpha$  é mais usual, apresenta empacotamento cúbico fechado. A forma  $\beta$  é menos estável e apresenta empacotamento hexagonal fechado.

Devido à semelhança estrutural e iônica entre o  $\text{TiCl}_3$  e o  $\text{MgCl}_2$ , este foi sem dúvida o melhor suporte para o  $\text{TiCl}_4$  no desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta suportados. A semelhança entre ambos e a obtenção de espécies de  $\text{TiCl}_3$  fixas na superfície do  $\text{MgCl}_2$ , formadas após tratamento do catalisador suportado com o alquilalumínio, permitiu a proposição das espécies ativas formadas nestes. Uma vez que estas são semelhantes às presentes no catalisador não suportado, o mecanismo de polimerização do catalisador a base de  $\text{TiCl}_3$  e suportados em  $\text{MgCl}_2$  também é o mesmo.

Existem, na ausência de doador de elétrons interno, dois tipos de estruturas para as espécies ativas de  $\text{Ti}^{+3}$  formadas na superfície  $100$  do  $\text{MgCl}_2$ . Uma delas é monomolecular e possui duas vacâncias, e a outra é bimolecular e apresenta uma vacância. Essas denominações têm sido usadas para mostrar que um ou dois átomos metálicos, ou de titânio, estão envolvidos na formação do complexo catalítico, sendo que a monomolecular (Sítio I) origina polímero atático, e a bimolecular (Sítio II), polímero isotático. A Figura 3 ilustra os dois tipos de estruturas de espécies ativas formadas na superfície do  $\text{MgCl}_2$ , propostas por Búsico e colab [21].

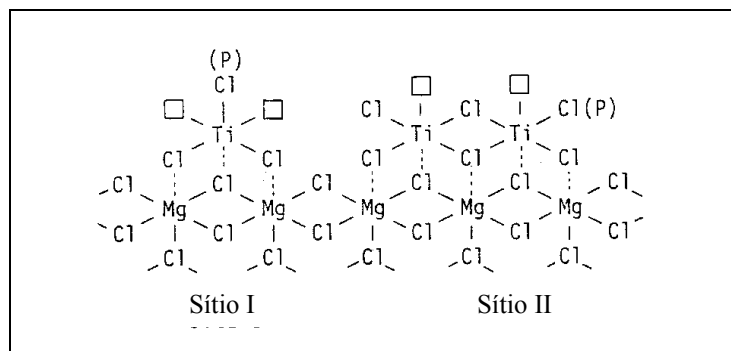


Figura 3 Espécies de  $Ti^{+3}$  no catalisador  $MgCl_2 \cdot TiCl_4$  ( $\square$  = vacâncias) [21].

Em ambos os casos pode ser esperado que os centros catalíticos não sejam distribuídos uniformemente na superfície do  $MgCl_2$ , mas preferencialmente localizados em alguma posição de alta energia livre (face interior da extremidade das bordas, vértices, etc.). A Figura 4 mostra uma fotomicrografia de um grão em crescimento do polímero no qual este é mais acentuado nos vértices e arestas dos cristais de  $MgCl_2$ , suportando a idéia que estas posições podem acomodar um número superior de átomos de Ti ou átomos de Ti com maior atividade catalítica. Posteriormente, o crescimento do polímero ocorre também nas faces basais, passando o polímero da forma lamelar para a forma globular. Esta réplica morfológica é usual na obtenção de polímeros obtidos com catalisador ZN heterogêneo [22].

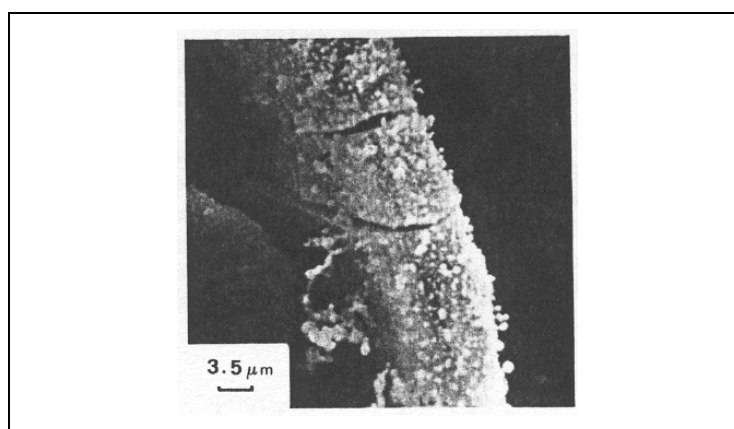


Figura 4 Fotomicrografia do crescimento do PP nas arestas do cristal de  $MgCl_2$ . Polimerização em fase gás.

Estudos importantes foram realizados para verificar a natureza da ligação entre o composto de Ti e o  $\text{MgCl}_2$ , assim como a sua distribuição na superfície do suporte. De acordo com Barbé [22] as principais conclusões são:

- a ligação estrutural é formada entre os dois compostos via substituição dos ions superficiais de  $\text{Mg}^{+2}$  por ions de  $\text{Ti}^{+4}$  (os raios iônicos são 0.65 e 0.70 Å, respectivamente) [23];
- coordenação do  $\text{TiCl}_4$  através de pontes de Cl com átomos de Mg não saturados localizados na superfície do  $\text{MgCl}_2$  [24-25].

Os catalisadores Ziegler Natta requerem o uso de um cocatalisador para alcançar níveis de atividade catalítica adequados. Muitos compostos alquil-metal podem ser usados como ativadores de catalisadores suportados em  $\text{MgCl}_2$ . Entretanto o uso é praticamente limitado a compostos alquilalumínio, devido ao preço e à performance do catalisador. Os trialkilaluminios, em particular trietilalunínio (TEA) e triisobutilalumínio (TIBA), são geralmente preferidos na polimerização do propeno, quando utilizados com catalisadores suportados em  $\text{MgCl}_2$ . Estes, além de promoverem maior atividade catalítica do que haletos de alquilalumínio, também induzem maior estereoespecificidade.

Outro papel desempenhado pelo cocatalisador é a sua atuação como eliminador de impurezas, devido a sua alta reatividade em relação a compostos com hidrogênio ácido e oxigênio.

A Figura 5 mostra o resultado de um estudo sobre a influência da razão molar TEA/Ti. Foi empregado para esta finalidade o catalisador de alta atividade  $\text{MgCl}_2\cdot\text{TiCl}_4\cdot\text{EB}$  com o Benzoato de 4-etoxietila (PEEB) e o TEA, como doador de elétrons externo e cocatalisador, respectivamente [26]. Observa-se que a atividade catalítica e a velocidade máxima de reação ( $R_p$ ) são quase independentes da razão molar TEA/Ti. Para razões molares TEA/Ti de 100 a 500 é observado um leve incremento destas e acima de 500, um leve decréscimo. Observa-se também um aumento da constante de desativação ( $K_D$ ) com a razão molar TEA/Ti e uma redução significativa no tempo de indução ao elevar de 100 para 200 a razão TEA/Ti, permanecendo num patamar para razões molares superiores a esta.[26].

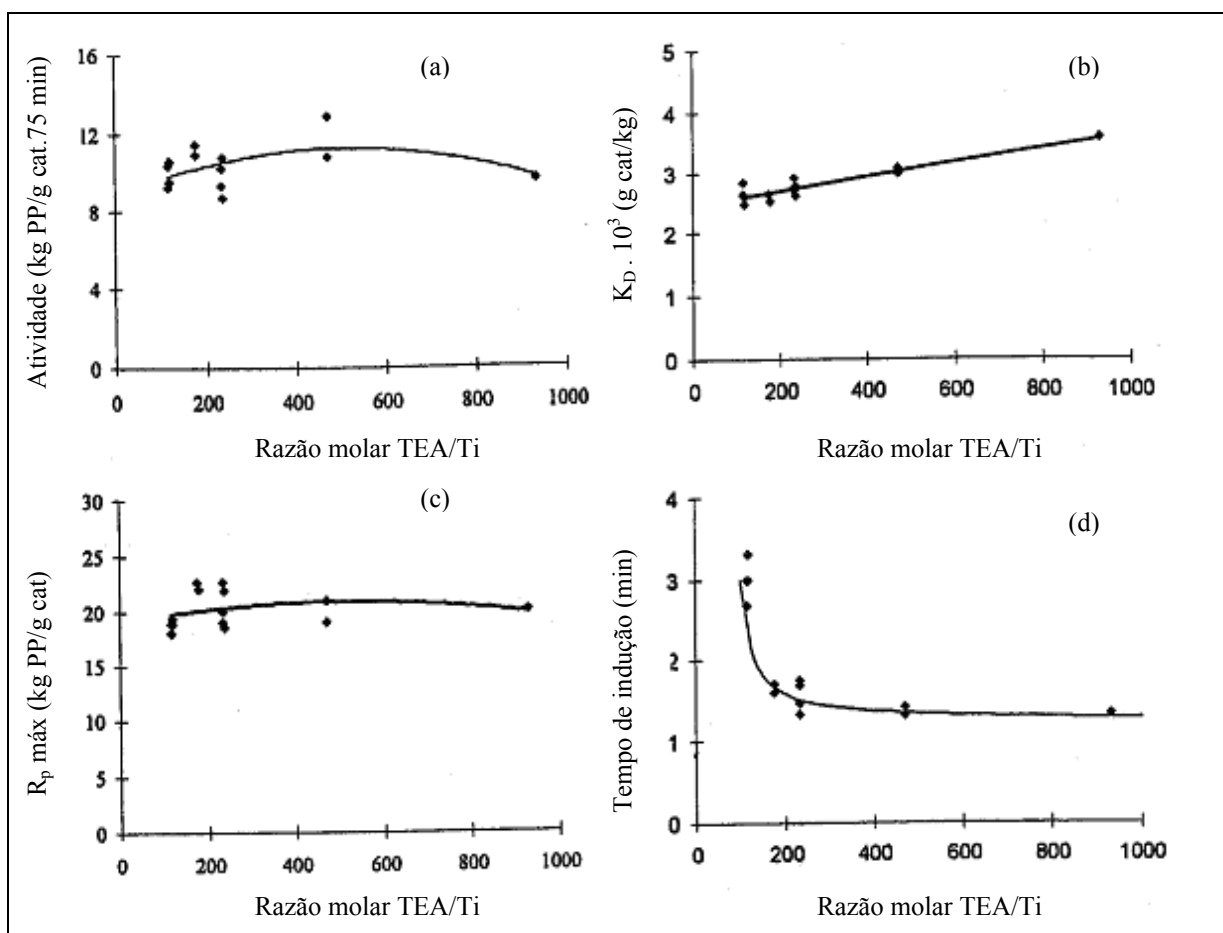


Figura 5 Influência da razão molar TEA/Ti na atividade catalítica (a), na constante de desativação ( $K_D$ ) (b), na velocidade máxima de reação ( $R_p$ ) (c) e no tempo de indução (d) (4 %  $H_2$  vol.; TEA/PEEB=20) [26].

### 2.3 Doadores de Elétrons Interno (DI) e Externo (DE)

O propeno, por ser uma molécula pró-quiral, pode assumir diferentes configurações espaciais ao ser adicionado na cadeia em crescimento no centro ativo da polimerização. Para que a molécula do polipropileno produzida tenha uma configuração definida (isotática), o sítio ativo deve ser estereoespecífico de forma que o monômero seja introduzido na cadeia polimérica em determinada posição. Esta estereoespecificidade nos catalisadores Ziegler-Natta suportados tem sido conseguida através da adição de compostos denominados de base de Lewis ou doadores de elétrons.

Além de conferir estereoespecificidade, o doador de elétrons promove um incremento na atividade catalítica. O doador de elétrons incorporado ao catalisador durante a

sua etapa de preparação é denominado de doador de elétrons interno (DI). Dentre estes incluem-se uma variedade de álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos como os ésteres, anidridos, bem como diferentes éteres, silanos, siloxanos, etc. O uso simultâneo de vários DI também é possível [27].

Quando o doador de elétrons externo é adicionado na etapa de polimerização, em conjunto com o cocatalisador, este é denominado de doador de elétrons externo (DE), sendo empregado com a finalidade de garantir alta estereoespecificidade ao catalisador. Na maioria dos casos de sistemas catalíticos, o doador de elétrons utilizado na polimerização não é o mesmo empregado na preparação do catalisador, o que possibilita o uso de diferentes combinações destes, as quais normalmente têm efeitos sinérgicos no desempenho do catalisador.

Para se obter uma boa eficiência é necessário uma combinação adequada entre o DI e o DE de acordo com as suas naturezas químicas. Isto é claramente evidenciado no caso dos desenvolvimentos dos anos 80, baseados no uso de sistemas ftalatos/silanos, onde a atividade catalítica e a estereoespecificidade são superiores aos sistemas que contém monoésteres aromáticos como DI e DE.

Dentre as várias hipóteses postuladas para a função dos doadores de elétrons externos aquelas destacadas por Galli [28] são as seguintes:

- envenenamento seletivo dos centros ativos mais expostos e não estereoespecíficos;
- complexação e remoção de substâncias capazes de envenenar os centros ativos da superfície catalítica;
- decréscimo do poder de redução do alquilalumínio;
- estabilização da estrutura do centro ativo e sua quiralidade.



### 2.3.1 Interação do DI com o suporte de $MgCl_2$

O efeito do DI na definição da estereoespecificidade do catalisador tem sido discutida com algum detalhe por muitos autores [21, 29-30]. Estudos têm sido feitos para uma melhor compreensão do mecanismo e interação do DI com os demais componentes do sistema catalítico. Apesar de ser de fundamental importância o conhecimento do mecanismo de atuação do DI para obter maior estereoespecificidade do catalisador, até o momento ainda não existe um entendimento claro do papel e da interação do DI no catalisador, existindo várias posições para a atuação do mesmo. A dificuldade em se observar o tipo ou forma de interação do DI no catalisador se deve à inexistência de métodos de análise adequados aos catalisadores Ziegler-Natta e, principalmente, devido ao fato desta interação ocorrer a nível de superfície. A dificuldade da investigação direta das espécies ativas no catalisador é devido à complexidade dos constituintes, baixo teor de sítios ativos no catalisador, alta sensibilidade ao oxigênio e à umidade, etc. [31]. Por outro lado, alguns tipos de DI como o EB são eluídos do catalisador ZN suportado em  $MgCl_2$  durante a polimerização [7, 30]. A influência ou tipo de interação do DI com o catalisador tem sido verificada e postulada por meios indiretos através da análise do polímero, ou seja da estereoregularidade do mesmo.

Em geral, existem muitas interpretações para a função da base na formação de centros ativos. Uma delas é que a influência do DI na estereoespecificidade do catalisador é devido à sua coordenação na vacância do composto de titânio [30, 32]. Com base nos resultados das análises por espectroscopia de infravermelho, Rytter [33-34] verificou que DI do tipo éster pode coordenar tanto com  $TiCl_4$  como com o  $MgCl_2$ . Búsico [21, 29] demonstrou que o DI não tem efeito nos sítios ativos isoespecíficos e evita a formação de sítios ativos não específicos ou atáticos pela interação destes com determinadas faces do  $MgCl_2$  antes da fixação do  $TiCl_4$ . Entretanto Sacci [35] verificou que o DI está presente na proximidade do sítio ativo isoespecífico.

Hiderahu [31], através da técnica de XPS, observou que o DI não interage diretamente com as espécies de Ti do catalisador suportado, uma vez que os picos de energia de ligação do Ti foram os mesmos no catalisador ZN suportado em  $MgCl_2$  sem DI ou contendo diferentes DI (EB e DNBP). Porém, em uma análise comparativa com estes mesmos catalisadores, após adição de TEA houve deslocamento destes picos para regiões de menor energia. Variações para valores de menor energia indicam redução das espécies de Ti, o que mostra que ocorre interação entre o  $TiCl_4$  do catalisador e o TEA na formação de espécies

ativas. Como não houve variação na energia de ligação do Ti para os diferentes tipos de DI após a adição de TEA, isto comprova que não existe interação das espécies de Ti e o DI na superfície do catalisador suportado. Através dos diferentes comportamentos destes catalisadores nos testes de polimerização, verifica-se que apesar do DI não interagir diretamente com espécies de Ti do catalisador suportado, o mesmo afeta a natureza dos sítios ativos devido à sua interação com o suporte de  $MgCl_2$ . Este efeito é verificado pela variação da microestrutura do polímero formado.

Com relação à interação entre o DI e o  $MgCl_2$ , alguns autores têm proposto que ésteres aromáticos usados como DI interagem quimicamente com o  $MgCl_2$  [36-37]. Em estudos feitos por Soga [38], com o sistema  $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot AlEt_3/PTES$  sem DI e contendo DI do tipo benzoato de etila (monoéster) e ftalato de n-butila (diéster) ele propôs que quando o DI é usado, as vacâncias na superfície do  $MgCl_2$  podem ser bloqueadas por este e, conseqüentemente o sítio ativo monomolecular formado na ausência do DI, ou seja, o sítio-I mostrado na Figura 3, é convertido em uma espécie isoespecífica do tipo sítio-Im ou sítio-Id devido à presença do DI como pode ser visto na Figura 6. Além disso, o sítio-I pode ser parcialmente convertido a uma espécie isoespecífica, sítio-Ia mostrado na Figura 6, pela coordenação com compostos alquilalumínio. Como a coordenação do DI do tipo monoéster e do alquilalumínio parece não ser tão forte, eles podem ser facilmente liberados ou removidos da superfície do catalisador durante a polimerização com produção de espécies não isoespecíficas do tipo sítio-I (Figura 3). Neste caso o equilíbrio entre as equações (a) e (c) da Figura 6 deve ser estabelecido. A estereoespecificidade do sistema catalítico contendo monoéster como DI (EB) é fortemente dependente da concentração do DE do tipo monoéster (MPT) e da razão molar do TEA/DE. Neste caso a adição de um teor elevado de DE é essencial para a obtenção de polímeros altamente isotáticos [38]. Soga argumenta também que DE do tipo alcóxissilanos adicionados a estes catalisadores a base de monoésteres (EB) reagem rapidamente com as espécies de Ti livres destes, reduzindo a sua atividade catalítica. Desta forma, a adição de DE tipo alcóxissilanos a estes sistemas contendo monoésteres como DI não é efetivo para aumentar a estereoespecificidade do catalisador.

Por outro lado, a migração do ligante cloreto do sítio ativo bimolecular isoespecífico, sítio-II mostrado na Figura 3, para a vizinhança interna aos átomos de Ti pode resultar na formação do sítio-I' mostrado na Figura 6, o qual não é isoespecífico e é muito similar ao sítio-I mostrado na Figura 3. Se esta reação de equilíbrio ocorrer muito mais rápido que o tempo de crescimento do polímero, o PP resultante pode ser composto de estereoblocos

atáticos e isotáticos. Os PP, que são insolúveis em heptano mas solúveis em octano, são compostos de estereoblocos atáticos e isotáticos e considera-se terem sido produzidos com estas espécies. Os diésteres tipo o DNBP, usados como DI, podem coordenar na superfície do  $MgCl_2$ , assim como nas espécies de Ti, com maior intensidade que os monoésteres, conforme ilustrado na Figura 6 (sítio-Id). Por esta razão, o sítio-Id produz PP insolúvel em octano altamente isotático.

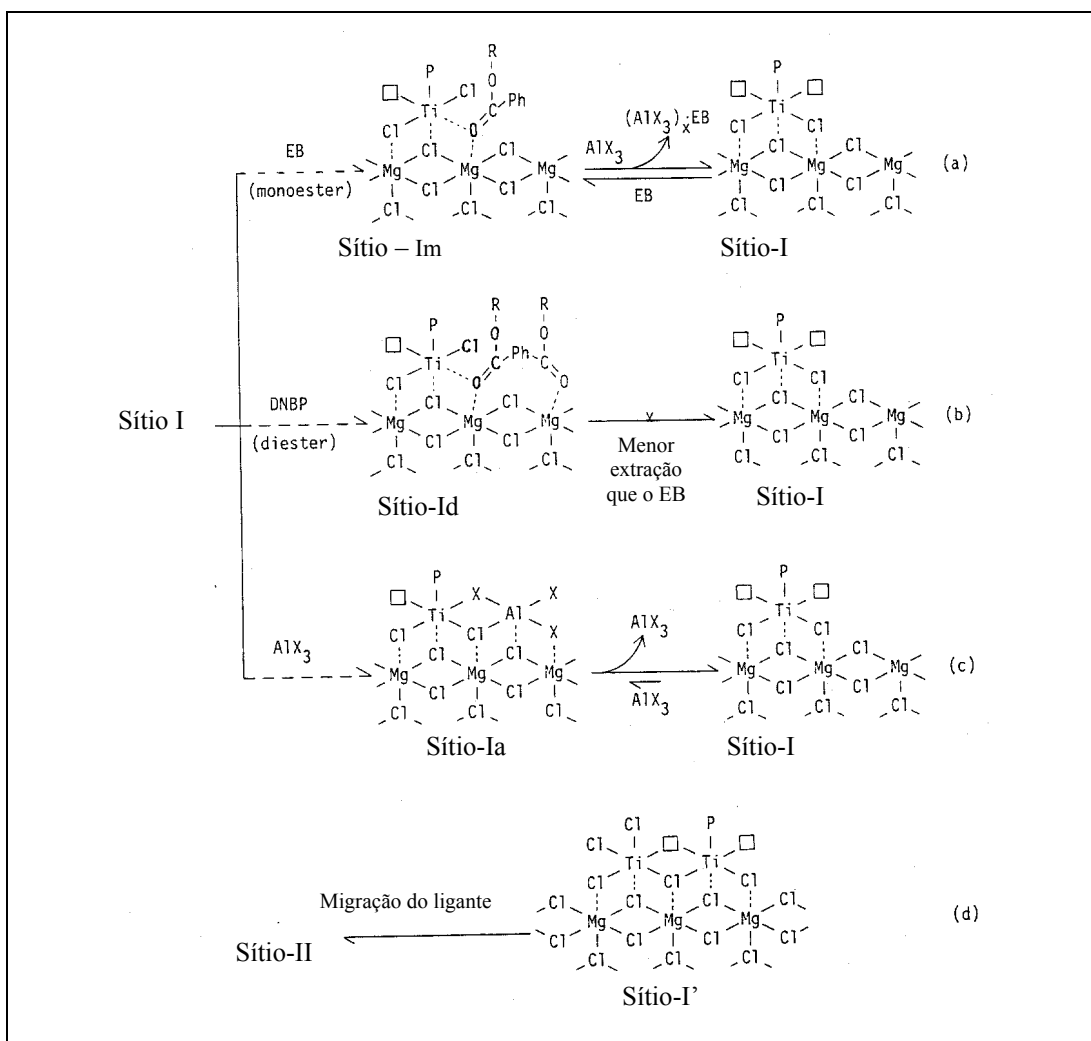


Figura 6 Espécies de Ti ativo no catalisador  $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot DI$  na polimerização de propeno. (Sítio-I =  $Ti^{+3}$  monomolecular; Sítio II =  $Ti^{+3}$  bimolecular) [38].



Noristi [44], estudando o catalisador  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DIBP}$  e o cocatalisador  $\text{AlEt}_3$  marcado com  $^{13}\text{C}$  e vários DE, dentre eles o metiltrietoxissilano  $[\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}]$  e o feniltrietoxissilano  $[\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}]$ , buscou elucidar o mecanismo de reação do DE. As frações de PP insolúveis em heptano foram analisadas por GPC e  $^{13}\text{C}$  NMR, e o catalisador sólido propriamente dito, foi analisado por cromatografia gasosa (CG), antes e após o contato com o DE. Logo após o início da polimerização os polímeros obtidos foram analisados por  $^{13}\text{C}$  NMR e as frações de moléculas com configuração erythro e threo foram determinadas. A Tabela 1 mostra parte dos resultados obtidos neste estudo com relação ao efeito do tamanho do grupo hidrocarboneto do DE nas propriedades do PP. A adição de dietil zinco ( $\text{ZnEt}_2$ ) ao cocatalisador teve por objetivo reduzir a massa molar do polímero e, conseqüentemente, possibilitar melhor detecção dos grupos terminais de cadeia. O  $\text{ZnEt}_2$  não afeta a fração de polímero com configuração erythro (e) das frações insolúveis em heptano. Foi possível observar que tanto o metiltrietoxissilano como o feniltrietoxissilano produzem um incremento significativo na estereoespecificidade do catalisador, independente deste conter ou não DI, sendo esta mais acentuada com o DE que contém substituinte volumoso  $[\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}]$ . É importante observar que a estereoregularidade da propagação da cadeia é quase a mesma em todas as frações isotáticas independentemente do tamanho do grupo hidrocarboneto substituinte do DE. Em relação à massa molar dos PP, ambos os DE favoreceram um incremento significativo desta.

Tabela 1 Efeito do tamanho do substituinte hidrocarboneto do DE nas propriedades do PP [44].

Catalisador <sup>a</sup>	DE	I.I. <sup>b</sup>	I.P. <sup>c</sup>	Mn. $10^{-3}$	Mw/Mn	[mm] <sup>d</sup>	[e] <sup>e</sup>
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$	ausente	44	2266	310	6,0	0,95	0,67
	$\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$	78	2158	480	5,9	0,96	0,72
	$\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$	74	2523	450	5,6	0,97	0,78
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DIBP}$	ausente	63	2080	255	5,2	0,96	0,73
	$\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$	93	1926	375	7,1	0,98	0,82
	$\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$	96	2853	340	5,5	0,98	0,92

Sendo: a) cocatalisador:  $\text{Al} (^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_3/\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ; b) índice de isotaticidade – fração em peso da fração insolúvel em heptano; c) atividade catalítica do polímero isotático (g polímero/g Titânio x h); d) fração molar do polímero isotático – tríades por NMR; e) estereoregularidade da primeira etapa expressa como fração molar de isotático das primeiras unidade de propeno, [e] - fração de polímero erythro

A Tabela 2 mostra o teor de DI e DE no catalisador após tratamento deste com TEA ou com TEA/DE. Neste caso foi observada uma modificação química do catalisador durante a polimerização com decréscimo progressivo na concentração do DI à medida que houve

fixação do DE. Ambos os alcóxissilanos são absorvidos em maior quantidade no catalisador preparado com DI, sendo que o  $\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$ , por conter substituintes menores, é mais absorvido em ambos os catalisadores com e sem DI. O desempenho do sistema catalítico depende da capacidade de troca entre o DI e DE.

Tabela 2 Teor de DE e DI no catalisador após tratamento deste com TEA e deste com DE do tipo alcóxissilanos [44].

Catalisador	Tratamento		Teor de base	
			DI (mmol/100 g)	DE (mol/100 g)
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$	nenhum	0	0	0
	contato com	TEA/ $\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$	0	13
		TEA/ $\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$	0	6
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DIBP}$	nenhum	0	54	0
	contato com	TEA	2	0
		TEA/ $\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$	1	35
		TEA/ $\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$	2	30

Observa-se também que a atividade do catalisador é proporcional à absorção do  $\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$ , porém, o mesmo não ocorre para o  $\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$ . Neste caso, a atividade catalítica é sempre menor e independente de sua absorção no catalisador. Ambos os alcóxissilanos produzem um aumento da massa molar do polipropileno e este parece estar mais relacionado ao teor de DE absorvido pelo catalisador.

O fato de ambos silanos aumentarem a estereoregularidade das primeiras unidades monoméricas inseridas na cadeia polimérica, indica que ambos os DE estão presentes no ambiente dos centros ativos isoespecíficos do catalisador, sendo que o DE mais volumoso [ $\text{Ph}(\text{EtO})_3\text{Si}$ ] é mais estereoespecífico. A presença de ambos DE no ambiente dos sítios isoespecíficos é confirmada pelo incremento dos valores de  $M_w$ . Ambos os DE podem ativar os centros isoespecíficos do catalisador, porém, o  $\text{Me}(\text{EtO})_3\text{Si}$ , contendo substituintes menores, não apresenta envenenamento seletivo e este sempre prevalece sobre a ativação dos centros catalíticos isoespecíficos.

Foram sugeridas, neste estudo, duas funções para o complexo doador de elétrons externo/TEA[44]:

- se o mesmo contém um excesso de alcóxissilano, os grupos alcoxi livres podem desativar os centros ativos do catalisador. A desativação do catalisador é seletiva apenas quando o alcóxissilano contém grupos hidrocarbonetos suficientemente volumosos [45-47];

- se o DE interage com alguns centros tornando-os mais estereoespecíficos e ativos. Apesar de que a ativação sempre ocorre, quando existir baixa seletividade de envenenamento não se obtém aumento da fração isotática.

Em relação aos alcoxisilanos com substituintes hidrocarbonetos suficientemente volumosos para dar um envenenamento seletivo, a ativação do catalisador aumenta com a capacidade de complexação do DE, que ocorre com a diminuição do tamanho do grupo alcoxi e o acréscimo do número de grupos alcoxi. Entretanto é possível controlar a ativação de sítios isoespecíficos e o envenenamento de sítios não isoespecíficos variando-se o número e o volume relativo de ambos substituintes hidrocarbonetos e alcoxi [32].

Se o equilíbrio envolvendo alquilalumínio livre tanto na formação do complexo DE/alquilalumínio como na alquilação do Ti forem omitidos, a interação entre os componentes catalíticos pode existir simultaneamente conforme as reações de equilíbrio mostradas na Figura 8 [44].

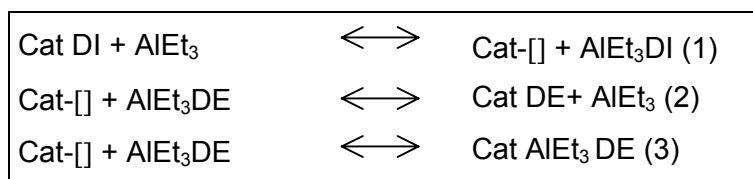


Figura 8 Possíveis reações de equilíbrio presentes na interação entre o catalisador e cocatalisador. (Cat-[] = Sítio livre) [44].

O equilíbrio 1 estará sempre presente, mesmo na ausência de DE. Os equilíbrios 2 e 3 representam 2 formas distintas, nas quais o complexo DE/alquilalumínio pode atuar. De acordo com o equilíbrio 2, o complexo libera o DE que é absorvido na superfície catalítica do catalisador na forma livre. De acordo com o equilíbrio 3 o próprio complexo é coordenado na superfície do catalisador. Não foi possível distinguir a ocorrência preferencial entre os equilíbrios 2 e 3, uma vez que os resultados indicam apenas que o silano está localizado na vizinhança do sítio isoespecífico, de forma que haja uma influência estérica na adição e incorporação do monômero [44].

A hipótese de que o DE complexa no MgCl<sub>2</sub> no espaço livre gerado pela saída do DI na vizinhança do Ti ativo (equilíbrio 2) é confirmada por estudos teóricos sobre a interação entre o DE e a superfície catalítica [48]. A maior interação do DE com a superfície catalítica

também corrobora com a hipótese de que a remoção do DI é favorecida pela presença de DE do tipo alcoxisilano.

Outros dados experimentais corroboram com a hipótese de que é o próprio complexo DE/alquilalumínio que é adsorvido no ambiente do sítio ativo (equilíbrio 3) [49]. De fato, apenas quando suficiente quantidade do complexo está presente, se observa o efeito de ativação do catalisador. Se a influência do complexo não for considerada do ponto de vista químico ou estérico, observa-se baixa fração de PP isotático na ausência deste.

Segundo Galli [28], a formação do complexo entre o  $MgCl_2 \cdot TiCl_4$  e o DE é confirmada não apenas pela impossibilidade de se separar o composto de titânio por técnicas de extração comuns, mas também pelo deslocamento das bandas no espectro de infravermelho, relativas às absorções do  $MgCl_2$ -DE e do  $TiCl_4$ -DE, de  $1560-1590\text{ cm}^{-1}$  e  $1980\text{ cm}^{-1}$  para  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com Soga [38], a interação do DE com o sistema catalítico é extremamente complexa, sendo que a reação entre o  $TiCl_4$  e o PTES ocorre rapidamente quando em meio contendo hidrocarboneto, segundo a reação genérica:  $2 TiCl_4 + Si(OEt)_4 \rightarrow 2 TiCl_3OEt + SiCl_2(OEt)_2$ . Desta forma, o feniltrietoxisilano (PTES) acessará as espécies não iso específicas de Ti (Sítio-I da Figura 3) livres de DI tornando estas inativas. Essas espécies desativadas podem reagir com trietilalumínio (TEA) para regenerar espécies não iso específicas, as quais novamente produzem polímero atático, como mostrado na Figura 9.

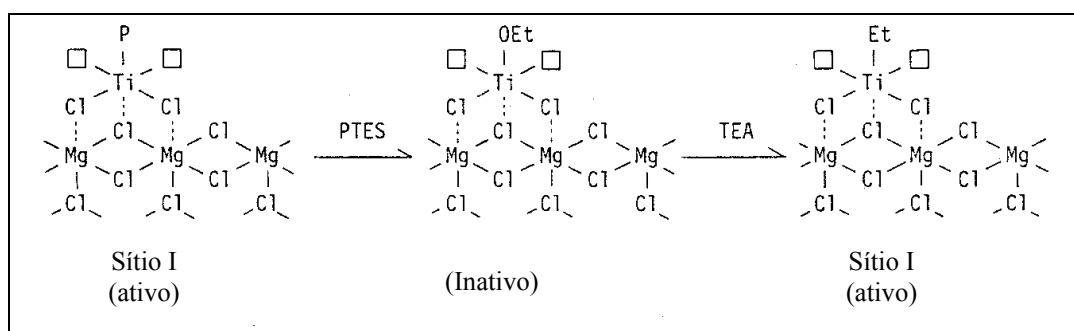


Figura 9 Proposta de tipos de sítios ativos presentes na polimerização do propeno com catalisador Ziegler-Natta na presença de PTES e TEA [38].

Durante a polimerização pode existir um equilíbrio entre espécies ativas e inativas, o qual é confirmado pelo fato de que a massa molar do polímero atático diminui gradualmente



com o aumento do teor de PTES, e que o sistema catalítico produz uma pequena fração de polímero atático, mesmo na presença de elevado teor de PTES.

Contrariamente, as espécies altamente isoespecíficas (Sítio-Id) e isoespecíficas (Sítio-II), mostradas na Figura 10, estão estericamente impedidas de reagirem com o PTES. Entretanto é aceitável assumir que o PTES possa coordenar nas vizinhanças dos átomos de Ti do sítio-II, e evitar a migração dos ligantes cloretos. Como consequência, o sítio-II muda para uma espécie altamente isoespecífica (Sítio-Ip da Figura 10), o qual produz polímero isotático, insolúvel em octano.

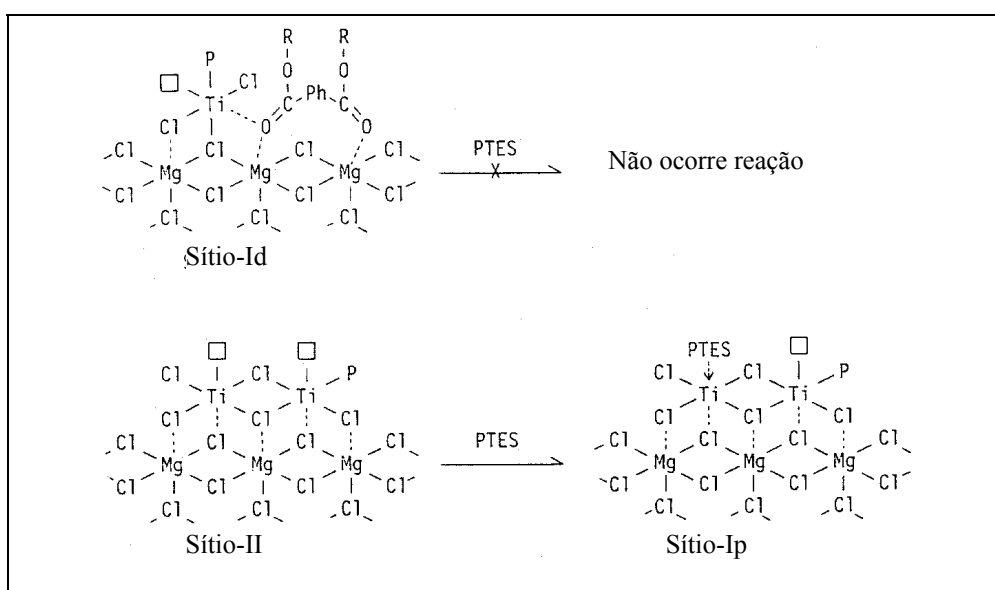


Figura 10 Proposta de tipos de sítios ativos de Ti isoespecíficos na presença de PTES [38].

Resumindo, de acordo com Soga, organosilanos como o PTES reagem rapidamente com espécies de Ti livres de DI, tipo benzoato de etila, ocorrendo o envenenamento das mesmas com consequente decréscimo da atividade catalítica. Além disso, a adição de DE do tipo alcoxisilano (PTES) ao catalisador contendo DI do tipo monoéster (EB) não é efetivo para aumentar a estereoespecificidade.

Os catalisadores à base de  $TiCl_4$  suportado em  $MgCl_2$  apresentam de uma maneira geral dois tipos principais de sítios ativos, dependendo da acidez ou basicidade da face do suporte onde o  $TiCl_4$  é fixado [50-51]. Os sítios isoespecíficos são formados por uma espécie bimolecular ( $Ti_2Cl_6$ ) nas faces menos ácidas do  $MgCl_2$  ( $100$ ) e ( $101$ ), e os sítios não específicos de  $TiCl_3$  monomolecular, na face mais ácida do  $MgCl_2$  ( $110$ ). Estes sítios são formados pela fixação de  $TiCl_4$  sobre as faces do  $MgCl_2$  tratado com um doador de elétrons

interno, o qual é responsável pela alta estereoespecificidade do catalisador. A vizinhança química do centro isoespecífico determina a atividade do catalisador e tamanho da cadeia a ser produzida, isto é, ambas dependem da localização do centro ativo no suporte, da proximidade deste do doador de elétrons interno e da interação com o complexo DE/alquilalumínio, durante a polimerização.

A proporção TEA/DE é o parâmetro mais crítico para a performance do sistema catalítico, em particular para a atividade e a estereoespecificidade. O efeito específico deste parâmetro varia de acordo com a combinação DI/DE empregada. Tanto nos sistemas benzoato de etila e p-toluato de metila (EB/MPT) como ftalato de di-isobutila e alcóxido de silano (DIBP/silano), o aumento da concentração de DE leva a um aumento progressivo no índice de isotaticidade (I.I.) do polímero, sendo este variável em função do tipo de DI e DE. Em sistemas ftalatos/silanos podem ser obtidos I.I. maiores que 95 % para razão molar Al/DE menor que 20.

A Figura 11 mostra a variação da atividade catalítica com a concentração de DE na produção de polipropileno e suas frações isotáticas e atáticas, um exemplo típico para a maioria dos sistemas ftalato/silanos. Observa-se que para o PP produzido, assim como para a fração de PP isotático presente no mesmo, ocorre um incremento na atividade catalítica com a elevação da concentração de DE até um valor máximo, seguido de um decréscimo. Em relação à fração de PP atático, quanto maior for a concentração de DE menor será a sua formação.

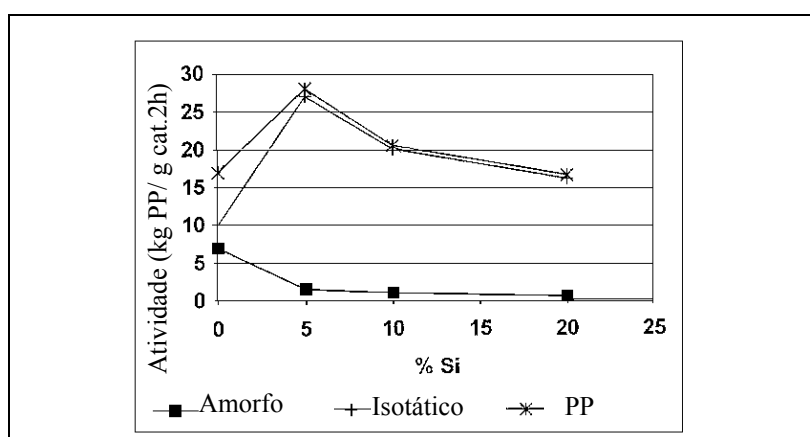


Figura 11 Variação da atividade catalítica com a concentração de DE tipo alcóxido de silano para o PP total e suas frações isotáticas e atáticas (catalisador  $MgCl_2 \cdot TiCl_4$ .ftalato) [52].

### 2.3.3 Fatores que afetam o desempenho do doador de elétrons externo

A estrutura do doador de elétrons externo (DE) tem considerável influência na polimerização do propeno. A eficiência de um doador de elétrons depende em grande parte da sua afinidade com o catalisador em que o mesmo é empregado, podendo esta ser de origem estérica ou química. Verifica-se que certos catalisadores apresentam melhores ou piores resultados com um determinado DE, sendo que a maior ou menor compatibilidade entre estes não é totalmente conhecida, podendo um certo DE ser mais ou menos efetivo com um determinado catalisador [53].

A efetividade na desativação de sítios ativos tem sido relacionada com o número de grupos alcoxi dos doadores de elétrons externo e a seletividade na desativação com o grupo hidrocarboneto. No caso da seletividade da desativação, o argumento é que, ao contrário dos sítios ativos não específicos, os sítios ativos isoespecíficos são estericamente impedidos. Assim, quando o grupo hidrocarboneto é volumoso, apenas os sítios não isoespecíficos, menos impedidos estericamente, são desativados por grupos alcoxi, enquanto os sítios isoespecíficos permanecem ativos. As dimensões do grupo hidrocarboneto requeridas para uma desativação seletiva não são claras, mas estudos científicos e patentes indicam que os melhores doadores de elétrons são os metoxi ou etoxi com substituintes fenil ou hidrocarbonetos ramificados como tert-butil ou aqueles com grupo isopropil. O grupo hidrocarboneto parece ter alguma influência nas propriedades eletrônicas do composto alcoxisilano [54].

Harkonen [54] e Okano [55], através do uso de métodos de orbital molecular (MNDO), relacionaram efeitos estruturais e fatores eletrônicos de alcoxisilanos com o seu desempenho. O volume do alcoxisilano é considerado um fator estrutural e a densidade eletrônica do oxigênio do grupo alcoxi um fator eletrônico, sendo que o composto alcoxisilano interage com Ti do catalisador através do átomo de oxigênio [56]. O volume do composto de silano foi calculado a partir da soma do raio de Van der Waals dos átomos do silano.

Okano [55] observou que as propriedades químicas dos sítios isoespecíficos são diferentes dos sítios não isoespecíficos, visto que a velocidade máxima de polimerização isotática ( $RP_{ipp}$ ) e atática ( $RP_{app}$ ) são influenciadas por fatores distintos. O  $RP_{ipp}$  aumenta com o volume do alcoxisilano, enquanto o  $RP_{app}$  aumenta com o decréscimo da densidade eletrônica.

A Tabela 3 correlaciona os valores de atividade catalítica, densidade eletrônica e volume do DE para diversos alcoxissilanos testados por Harkonen [54]. Nenhuma correlação genérica foi verificada entre a densidade eletrônica e a atividade isoespecífica, mas para grupos metiletoxi estéricamente não impedidos e metilmetoxissilanos com diferentes números de grupo alcoxi (códigos 1c, 2b, 3a, 4a, 6a e 6b da Tabela 3) a densidade eletrônica dos átomos de oxigênio aumentou com o número de grupos alcoxi e a atividade catalítica de ambos os sítios isoespecíficos e não isoespecíficos diminuiu.

Tabela 3 Atividade catalítica, densidade eletrônica e volume de diferentes DE usados na polimerização do propeno (60°C, 45 min, catalisador MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP-TEA/DE) [54].

Doador de elétrons externo	Código	Atividade (kg PP/g catalisador .h)		Densidade eletrônica <sup>a</sup>	Volume do DE (A°)
		isoespecífica	não isoespecífica		
Difeniltrimetoxissilano	1a	6,86	0,25	0,6904	216,2
Isobutiltrimetoxissilano	1b	9,93	0,27	0,6905	144,8
Metiltrimetoxissilano	1c	4,37	0,43	0,6898	103,6
Feniltrimetoxissilano	1d	7,30	0,30	0,6900	149,9
Propiltrimetoxissilano	1e	4,47	0,23	0,6898	131,0
4-tert-butil fenil trimetoxissilano	1f	7,04	0,26	0,6905	199,9
Dodeciltrietoxissilano	2a	5,85	0,25	0,6829	298,8
Metiltrietoxissilano	2b	5,95	0,35	0,6820	145,0
Feniltrietoxissilano	2c	7,00	0,10	0,6840	179,4
Dimetildimetoxissilano	3a	4,49	0,61	0,6732	88,1
Difenildimetoxissilano	3b	7,88	0,12	0,6823	197,8
Metildimetoxissilano	3c	7,74	0,96	0,6734	198,7
Metiloctildimetoxissilano	3d	6,69	1,31	0,6818	85,4
Dimetildietoxissilano	4a	7,98	1,22	0,6669	116,6
Dodecilmetildietoxissilano	4b	4,99	0,81	0,6678	274,5
Metiltripropoxissilano	5	4,83	0,57	0,6842	189,2
Trimetiletoxisilano	6a	9,07	1,73	0,6416	102,5
Trimetilmetoxissilano	6b	7,09	1,61	0,6475	87,6

a = densidade eletrônica do átomo de oxigênio (carga negativa parcial), em unidade atômica

A Figura 12 mostra a variação da atividade catalítica com a densidade eletrônica do oxigênio (carga parcial negativa). Observa-se que a atividade catalítica é maior para os etoxissilanos que para os correspondentes metoxissilanos. Entretanto a diferença de atividade catalítica dos sítios estereoespecíficos é maior que o esperado pela pequena diferença na densidade eletrônica, sendo a explicação proposta de que o impedimento estérico levemente superior do átomo de oxigênio causado pelo etil do grupamento etoxi comparativamente ao

metil do grupo metoxi, pode levar a uma seletividade de desativação levemente superior do grupo etoxi comparativamente ao do metoxi.

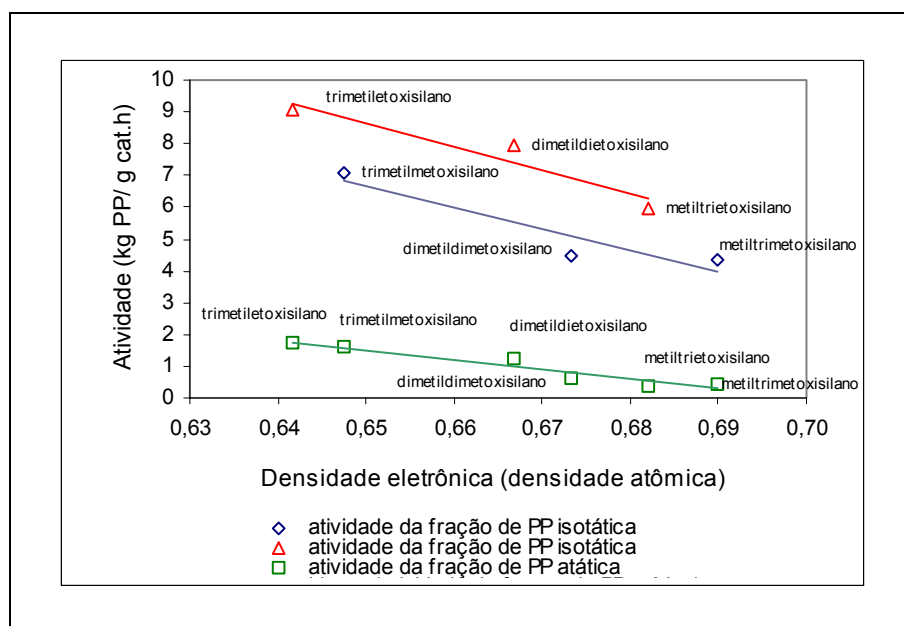


Figura 12 Efeito da densidade eletrônica dos átomos de oxigênio do DE tipo metoxi e etoxissilanos na atividade catalítica para as frações de PP atáticas e isotáticas (60°C, 45 min, catalisador  $MgCl_2.TiCl_4.DIBP-TEA/DE$ ) [54].

O efeito médio da densidade eletrônica dos trimetoxissilanos sobre a atividade catalítica nos exemplos 1a –1f da Tabela 3 foi oposta ao observado na Figura 12, entretanto deve-se fazer uma ressalva que para estes casos as diferenças de densidade eletrônica são muito pequenas [54]. Em relação à densidade eletrônica do oxigênio, uma estrutura favorável do grupo hidrocarboneto previne que o DE desative os sítios isoesspecíficos, enquanto que os centros não isoesspecíficos são desativados independente da estrutura do grupo hidrocarboneto. Estas observações sugerem que os fatores estruturais estéricos são dominantes sobre os fatores eletrônicos na desativação dos trietoxissilanos usados como DE. A troca do hidrocarboneto de um alcóxissilano por um grupo fenil não afeta a densidade eletrônica ou a performance do DE. Não foi observada nenhuma correlação entre o momento dipolar (polaridade do composto) do alcóxissilano e a performance da polimerização. Alcoxissilanos com grupamento fenil, os quais são bons doadores, possuem momento dipolar superior aos alcóxissilanos com hidrocarbonetos alifáticos, mas o isobutiltrimetoxissilano (composto 1b da Tabela 3), que apresentou a melhor performance dentre os DE testados, é o que apresenta menor momento dipolar. Desta forma, Harkonen [54] concluiu que a densidade eletrônica tem menor impacto na polimerização do que os fatores estruturais como, por exemplo, o tamanho e o número de grupos hidrocarbonetos presentes nos alcóxissilanos usados

como DE. A diferença relativamente pequena entre o efeito estérico dos grupos metoxi e etoxi parece afetar a seletividade de desativação. A densidade eletrônica tem igual comportamento na polimerização, a menos que os fatores estéricos do DE não tenham impacto muito forte.

O volume total dos DE do tipo alcoxisilanos não apresenta correlação com a atividade do catalisador. Okano [55], ao avaliar diferentes DE do tipo trimetoxisilanos, (1a – 1f da Tabela 3), não encontrou correlação entre o volume total do DE e a atividade catalítica como pode ser observado na Figura 13.

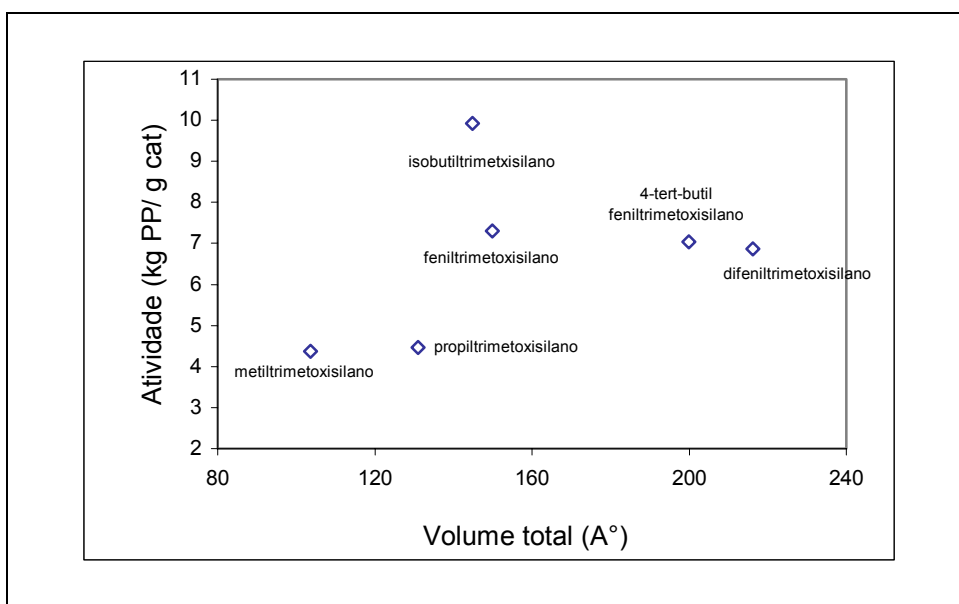


Figura 13 Influência do volume do DE na atividade catalítica da produção de PP isotático[55].

Entretanto, Harkonen [54], ao medir a largura da distância máxima entre os hidrogênios mais externos do grupo hidrocarboneto destes mesmos DE, conforme pode ser visto na Figura 14, observou uma boa correlação entre esta e a atividade iso específica

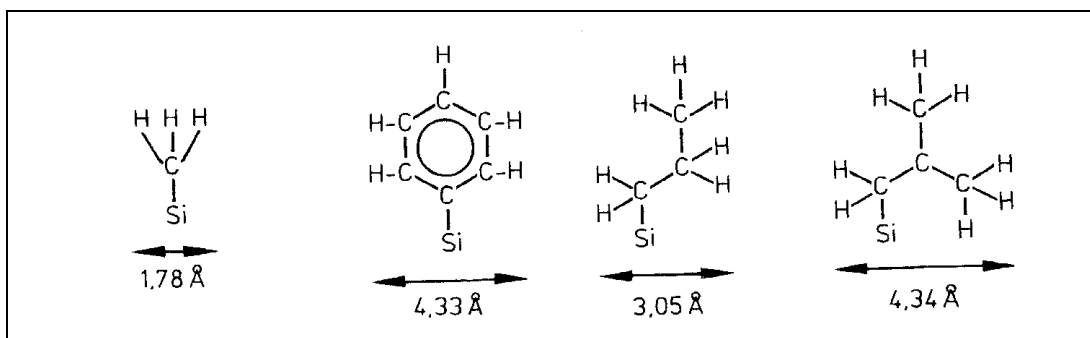


Figura 14 Distância entre os átomos de hidrogênios mais externos dos DE [54].

A Figura 15 mostra uma boa relação da atividade do catalisador com a medida da distância dos hidrogênios mais externos dos trimetoxissilanos (compostos 1a -1f da Tabela 3). Harkonen [54] não considerou o tamanho do substituinte fenil, pois devido à rigidez do anel este parece não conferir ao alcoxisilano nenhum impedimento estérico. A flexibilidade do grupo hidrocarboneto afeta a performance do DE, os grupos fenil e isobutil são bem menos flexíveis que os hidrocarbonetos alifáticos lineares. Assim sendo, a performance dos trimetoxissilanos, ou seja, o efeito estérico na desativação do centro ativo isoespecífico pelo oxigênio pode ser razoavelmente descrita pela medida da distância entre os hidrogênios externos do grupo hidrocarboneto na vicinidade do grupo alcoxi. Para os centros ativos não isoespecíficos, não houve relação entre a distância dos hidrogênios mais externos e a atividade catalítica.

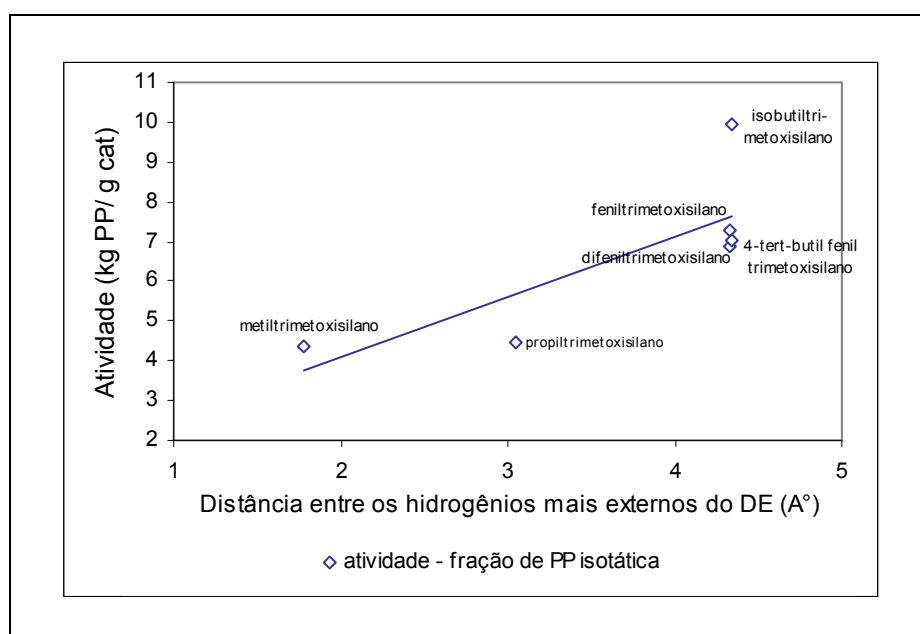


Figura 15 Influência da largura do radical hidrocarboneto do DE na atividade catalítica do PP isoespecífico.

Ao contrário dos trialcoxisilanos, Harkonen [54], ao analisar os dialcoxisilanos observou que os fatores estruturais apresentavam influência tanto na atividade catalítica dos centros ativos isoespecíficos como não isoespecíficos. O maior impedimento estérico devido ao hidrocarboneto dos dialcoxisilanos aumentava a atividade isoespecífica e diminuía a atividade dos sítios não isoespecíficos. A diferença entre a eficiência dos compostos tri e dialcoxisilanos poderia estar relacionada ao complexo DE – TEA.

Harkönen [56] classificou os DE tipo alcoxisilanos em três grupos de acordo com a influência sobre a atividade e a estereoespecificidade do catalisador.

Grupo I – Alta atividade catalítica e estereoespecificidade, sendo os doadores de elétrons com dois grupos alcoxi e dois grupos alifáticos [(MeO)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Si].

Grupo II – Alta atividade catalítica e baixa estereoespecificidade, sendo os doadores de elétrons com um grupo alcoxi e três grupos alifáticos [(MeO)R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Si].

Grupo III – Baixa atividade catalítica e alta estereoespecificidade, sendo os doadores de elétrons com três grupos alcoxi e um grupo alifático [(MeO)<sub>3</sub>RSi].

A Figura 16 mostra o efeito do número e do tamanho do grupo alcoxi e do tamanho do grupo hidrocarboneto do doador de elétrons externo (DE) na atividade catalítica e isotaticidade do polipropileno produzido em função da razão molar DE/TEA para os três tipos de grupos de DE classificados por Harkönen [56].



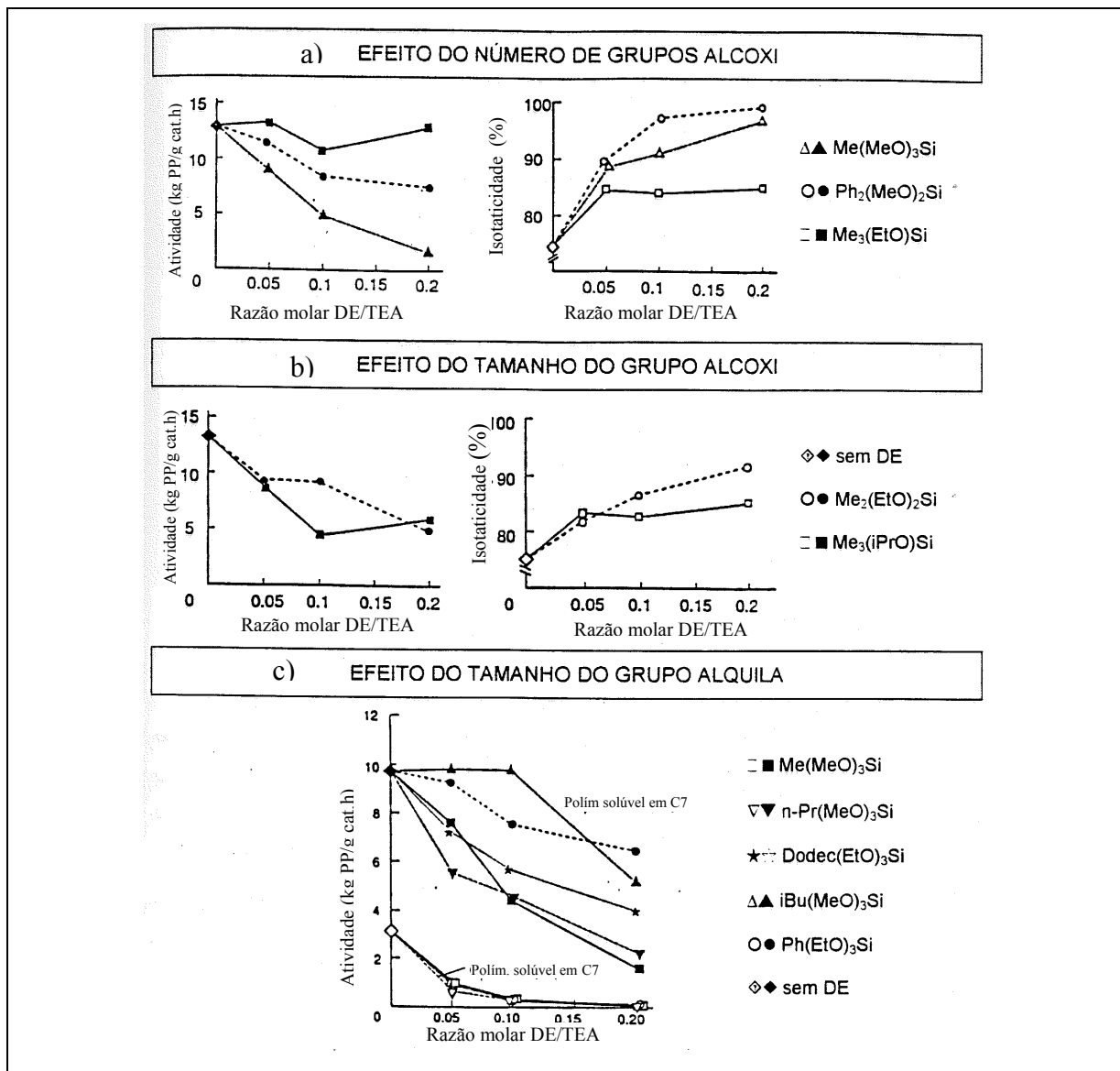


Figura 16 Efeitos do número de grupos alcoxi (a), tamanho do grupo alcoxi (b) e tamanho do grupo hidrocarboneto (c) na atividade catalítica (símbolos cheios) e isotaticidade do polímero (símbolos vazios), com a razão molar DE/TEA em função do tipo de alcoxilano com o catalisador  $TiCl_4.MgCl_2$  [56].

Os critérios estabelecidos para que um alcoxisilano possa atuar como um bom doador de elétrons nos sistemas catalíticos Ziegler Natta suportados em  $MgCl_2$  são os seguintes [56]:

- deve conter no mínimo dois grupos alcoxi;
- deve ter grupos hidrocarbonetos R, relativamente longos e não lineares;
- para doadores com três grupos alcoxi, o DE será tão melhor quanto maior for o grupo R.

Alcoxisilanos com somente um grupo alcoxi não desativam centros ativos de qualquer espécie. Esse não deve ser maior que o grupo etoxi, porque se os carbonos secundário e terciário estiverem próximos ao átomo de oxigênio, a desativação do centro ativo torna-se estericamente impedida [53].

Os alcoxisilanos conseguem desativar os centros ativos apenas se contiverem, no mínimo, 2 grupos alcoxi e desta maneira a desativação é seletiva quando o grupo hidrocarboneto é suficientemente volumoso (fenil, terc e iso butil) [45-46]. Se o grupo hidrocarboneto é pequeno, ambos os centros não isoespecíficos e isoespecíficos são desativados. Entretanto a desativação é estericamente impedida se os grupos alcoxi forem grandes ou ramificados (grupos isopropeno). Em relação aos alcoxisilanos contendo hidrocarbonetos substituintes volumosos suficientes para um efetivo envenenamento do centro ativo, o aumento da atividade catalítica é função da capacidade de complexação, que é máxima quando o tamanho dos grupos alcoxi é menor e seu número maior. De acordo com a forma na qual os alcoxisilanos promovem a ativação dos sítios isoespecíficos, foi mostrado que estes afetam tanto a microestrutura como a massa molar dos polímeros. Isso demonstra que alcoxisilanos estão presentes no ambiente dos centros isoespecíficos, tornando-os mais estáveis e específicos [57-61].

Harkonen [62], em um estudo com onze doadores de elétrons do tipo alcoxisilanos, avaliou a influência da estrutura do DE na microestrutura do PP produzido. A Figura 17 mostra a estrutura química dos DE selecionados, e a Tabela 4, os resultados de atividade catalítica e taticidade dos PP obtidos na polimerização do propeno a  $60^\circ C$  e razão molar Al/Ti igual a 200, com catalisador de alta atividade  $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot DIBP$ . Este estudo demonstrou que os alcoxisilanos, com pequenos grupos alcoxi tipo metoxi e etoxi, foram os melhores doadores de elétrons para o catalisador empregado.

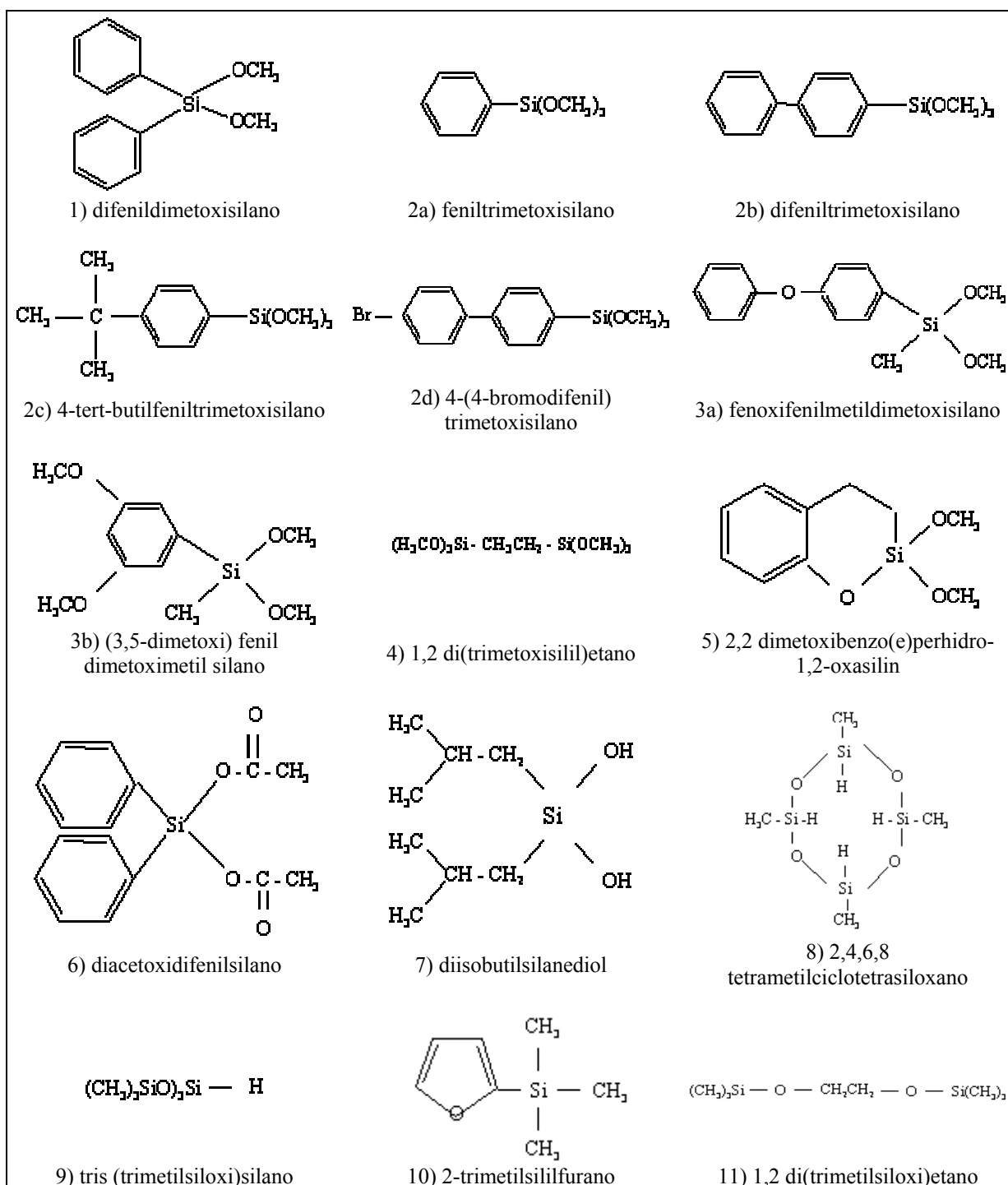


Figura 17 Estrutura química de diversos DE testados por Harkonen [62].

Tabela 4 Atividade catalítica e taticidade dos PP obtidos na polimerização de propeno com MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP e diversos DE

DE	Atividade kg PP/g cat.h	Insolúveis em heptano (%)	mm %	mr %	rr %	Viscosidade intrínseca (dL/g)
sem DE	11,0	75,0	77,0	12	11	1,91
difenildimetoxissilano	7,0	98,5	92,5	3,6	3,9	3,20
feniltrimetoxissilano	7,6	96,1	90,5	4,9	4,6	2,71
difeniltrimetoxissilano	7,1	96,5	90,0	5,1	4,9	2,41
4-tert-butilfeniltrimetoxissilano	7,3	96,4	90,5	5,2	4,3	2,50
4-(4-bromodifenil) trimetoxissilano	5,0	98,0	92,8	4,2	3,0	2,80
fenoxifenilmetildimetoxissilano	6,7	98,3	91,8	4,1	4,1	2,67
(3,5-dimetoxi) fenil dimetoximetil silano	4,1	97,0	91,3	5,4	3,3	2,30
1,2 di(trimetoxissilil)etano	1,2	94,7	90,7	5,0	4,3	2,41
2,2 dimetoxibenzo(e)perhidro-1,2-oxasilin	4,9	93,5	89,6	5,2	5,2	2,18
diacetoxidifenilsilano	1,3	92,7	87,7	6,2	6,1	1,91
diisobutilsilanediol	8,0	84,3	86,9	6,6	6,5	1,70
2,4,6,8 tetrametilciclotetrasiloxano	8,0	88,7	84,4	7,1	8,5	1,87
tris (trimetilsiloxi)silano	4,8	91,1	85,5	6,9	6,6	1,87
2-trimetilsililfurano	6,4	85,5	83,9	8,1	8,0	1,93
1,2 di (trimetilsiloxi)etano	6,3	81,0	73,7	14	12	1,72

Polimerização do propeno a 60°C, razão molar Al/Ti = 200, catalisador TiCl<sub>4</sub>.MgCl<sub>2</sub>.DIBP.

Neste estudo foi observado que os trimetoxissilanos com vários p-substituintes no grupo fenil como o feniltrimetoxissilano, difeniltrimetoxissilano, 4-tert-butilfeniltrimetoxissilano e 4-(4-bromodifenil)trimetoxissilano) (Figura 17, compostos 2a a 2d) não apresentam variação significativa na performance do catalisador. O mesmo comportamento foi observado para o composto fenoxifenilmetildimetoxissilano (Figura 17, composto 3a), o qual possui um substituinte fenoxi no grupo fenil. Isso permitiu concluir que os substituintes para no grupo fenil, que não contenham oxigênio estericamente livres, não apresentam efeito na efetividade ou na seletividade da desativação. Quando o substituinte foi 4-bromofenil (4-(4-bromodifenil)trimetoxissilano) (Figura 17, composto 2d) é provável que tenha ocorrido uma reação paralela de alquilação do anel aromático pelo TEA e, ao invés do 4-br fenil, o substituinte seja o grupo 4-etil fenil. O estudo demonstrou também que os dois grupos hidrocarbonetos do dialcoxissilano devem estar separados, ou seja, não devem estar conectados a uma outra de estrutura cíclica como o 2,2 dimetoxibenzo (e) perhidro-1,2-oxasilin (Figura 17, composto 5). A estrutura cíclica deste não promove um impedimento estérico suficiente para uma desativação seletiva, ou seja, o grupo alcoxi pode estar exposto e facilmente acessível. Foi visto que o DE tipo silano deve conter dois grupos alcoxi pequenos e grupos

hidrocarbonetos ramificados, tipo isobutil ligados ao átomo de Si. O efeito estérico da parte do hidrocarboneto é muito importante na desativação dos centros ativos iso-específicos. Este tipo de DE desativa efetivamente os sítios ativos não específicos, deixando ativos os centros ativos iso-específicos, aumentando a atividade catalítica para produção de PP isotático.

Para os compostos diisobutilsilanediol, 2,4,6,8 tetrametilciclotetrasiloxano, tris (trimetilsiloxi) silano e 2-trimetilsililfurano (Figura 17, compostos 7 a 10) houve aumento dos insolúveis em heptano (I.I.) comparativamente ao sistema catalítico sem DE, mas houve perda de atividade catalítica. Os oxigênios nas estruturas dos siloxanos 2,4,6,8 tetrametilciclotetrasiloxano e tris (trimetilsiloxi) silano (Figura 17, compostos 8 e 9) parecem estar bastante estericamente impedidos para fazerem uma desativação efetiva dos centros ativos. Para o composto 1,2 di(trimetilsiloxi)etano (Figura 17, composto 11), o oxigênio parece estar estericamente muito impedido para propiciar alta isotaticidade. A efetividade de desativação do tris (trimetilsiloxi) silano (Figura 17, composto 9) deve ser atribuída ao maior número de átomos de oxigênio e ao fato destes estarem estericamente menos impedidos. O 2-trimetilsililfurano (Figura 17, composto 10), o qual apresenta um anel furano, possui efeito similar aos siloxanos e aos alcoxisilanos com apenas um grupo alcoxi. O mau desempenho dos DE tipo siloxanos, hidrosilanos, sililfuranos e alcoxisilanos com um grupo alcoxi deve estar relacionado à limitação na capacidade de desativação, o que sugere que deve existir uma população de centros ativos que são facilmente desativados. O diacetoxidifenilsilano (Figura 17, composto 6) apresentou uma desativação muito forte e não seletiva. O mesmo não foi observado quando os grupos alcoxi foram substituídos por grupos hidroxil do diisobutilsilanediol (Figura 17, composto 7), pois neste caso a atividade catalítica permaneceu alta, enquanto a fração insolúvel em heptano (84,3 %) aumentou pouco em relação à ausência de DE (75 %).

#### **2.3.4 Evolução no uso de doadores de elétrons externo a nível industrial**

Os DE tipo alcoxisilanos são os que possuem maior aplicação industrial. Os dados apresentados a seguir foram obtidos com base em patentes depositadas nos EUA a partir de 1980. Visando uma análise comparativa do desempenho dos doadores de elétrons tipo alcoxisilanos, foram abordados os seguintes parâmetros:

- atividade catalítica;
- resposta ao H<sub>2</sub>;
- índice de isotaticidade (I.I.) do PP.

O controle da polidispersão do polímero produzido tem sido feito através da escolha de catalisador apropriado, porém, devido à praticidade, muitos dos novos desenvolvimentos buscam o controle deste parâmetro através da escolha de um apropriado DE, principalmente, através de misturas de doadores de elétrons.

Em 1982 a Montedison depositou uma patente [19] que aborda o emprego dos alcoxisilanos como doadores externos para catalisadores Ziegler-Natta suportados em  $MgCl_2$  que contém ftalatos como doadores de elétrons internos. O feniltrietoxissilano foi utilizado como DE.

Em 1984 a Mitsui depositou uma patente [63] que descreve uma melhoria do processo de polimerização do propeno no qual, entre os DE empregados, foi utilizado o difenildimetoxissilano. O difenildimetoxissilano confere ao catalisador e polímero, respectivamente, atividade catalítica e I.I. superiores ao feniltrietoxissilano.

Cabe salientar que os polímeros produzidos com DE contendo grupamentos aromáticos, tais como os doadores de elétrons externos acima mencionados, apresentam a desvantagem de não serem aprovados pelo FDA (*Food and Drug Administration*) para aplicações nas quais tenham contato com alimentos, tendo estes sido substituídos por outros não tóxicos.

A partir de 1989 doadores mais eficientes, com substituintes não aromáticos, foram desenvolvidos para utilização na polimerização do propeno. Parte destes estão brevemente descritos a seguir.

### **Cicloheximetildimetoxissilano (CHMDS)**

Em 1990, a Fina [64] depositou uma patente reivindicando o uso de catalisadores ZN e o CHMDS para síntese de olefinas. Esta patente demonstrou que uso do CHMDS melhora a eficiência do catalisador, não só pelo aumento da sua atividade catalítica, mas também por mantê-la elevada por um período de tempo superior àquele dos sistemas catalíticos até então conhecidos. Ao comparar-se a eficiência do catalisador em duas horas de reação com a de uma hora, a razão excede 1,7. Uma razão igual a 2 representa um catalisador ideal, ou um catalisador que não perde a atividade catalítica com o tempo. Em avaliações do mesmo

catalisador com outros doadores de elétrons, incluindo o difenildimetoxisilano, verificou-se que esta razão foi igual a 1,5.

Dentre as inúmeras vantagens decorrentes do fato de se obter uma atividade catalítica alta por maior período de tempo, pode-se salienta a de que em processos de polimerização, para obtenção de copolímeros heterofásicos, os mesmos centros ativos que originam o homopolímero continuam ativos para produzir a fase borracha ou copolímero propeno-eteno.

As Figuras 18 e 19 mostram comparativamente o efeito do uso do doador de elétrons externo ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDS) em relação ao difenildimetoxisilano (DPMS) no desempenho do catalisador e características do polímero produzido, respectivamente, conforme os dados extraídos da patente citada [64].

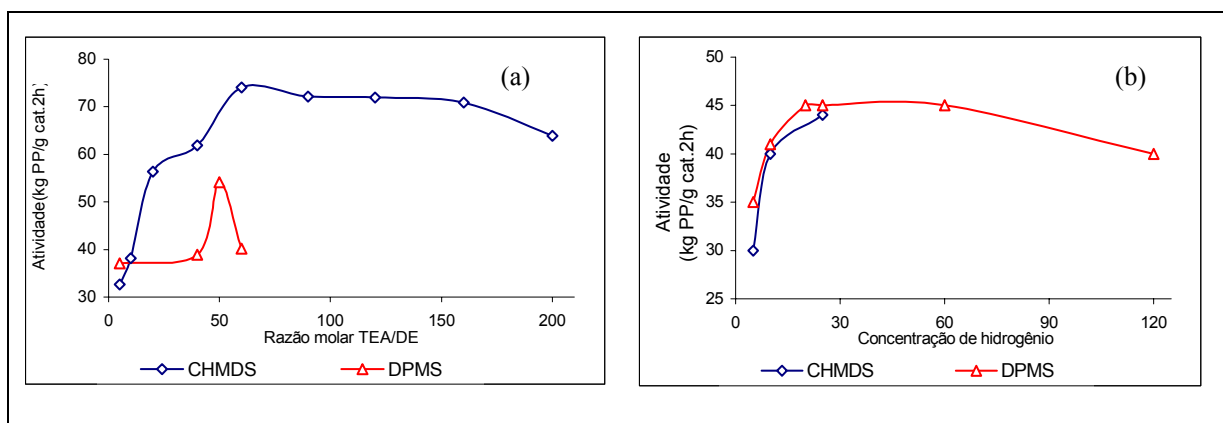


Figura 18 Variação da atividade catalítica para os DE tipo CHMDS ( $\diamond$ ) e DPMS ( $\Delta$ ) em função da razão molar TEA/DE (a) e da concentração de hidrogênio (b).

Para razões molares TEA/DE entre 20 a 200 o CHMDS favorece uma atividade catalítica entre 30 a 60 kg PP/g cat 2 h, sendo que a razão ótima para se atingir alta eficiência é de 40 a 90. O DPMS propicia maior atividade catalítica quando empregada razão molar TEA/DE igual a 50.

Na presença de H<sub>2</sub>, ambos sistemas catalíticos com CHMDS e DPMS não apresentaram diferenças na atividade catalítica, verificando-se que o hidrogênio teve um grande efeito na ativação do catalisador com o DE igual ao DPMS.

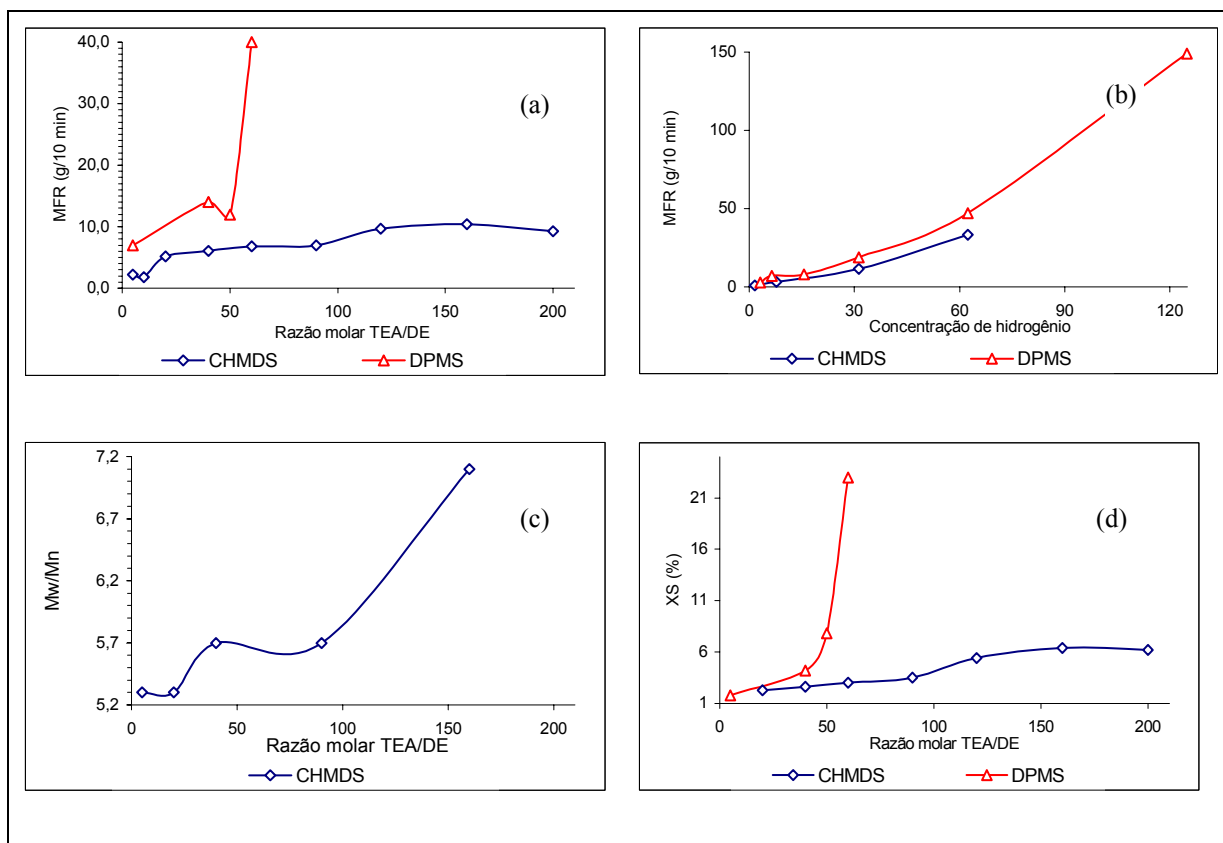


Figura 19 Variação da taxa de fluidez (MFR) (a e b), polidispersão (Mw/Mn) (c) e solúveis em xileno (XS) (d) do polipropileno em função da razão molar TEA/DE (-◇- CHMDS e -△- DPMS) (a, c e d) e da concentração de hidrogênio (b)

O aumento da taxa de fluidez (MFR) com a razão molar TEA/DE é bem inferior para o CHMDS comparativamente ao DPMS. O CHMDS permite melhor controle dessa propriedade uma vez que a mesma é proporcional ao aumento da razão molar TEA/DE. Observa-se um aumento significativo nos valores de MFR dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos contendo CHMDS e DPMS a medida em que a concentração de hidrogênio é elevada. Ao empregar o CHMDS observa-se também o aumento da polidispersão (Mw/Mn) do PP obtido com a razão molar TEA/DE.

O CHMDS também exibe acréscimo linear em relação ao teor de solúveis em xileno de 2 a 6 %, à medida que a razão molar TEA/DE varia entre 1 a 200, enquanto que o DPMS apresenta um aumento brusco para esta propriedade ao empregar razões TEA/DE iguais ou superiores a 40.



## Diciclopentildimetoxisilano (DCPDS)

Em 1991, a Mitsui depositou duas patentes [65-66] reivindicando o uso de catalisadores ZN com DCPDS e o processo de polimerização de olefinas a partir destes. O sistema catalítico com este DE apresenta como diferencial as seguintes características:

- alta atividade catalítica, de 10 a 40 % superior ao CHMDS;
- elevado I.I. do polímero, superior ao CHMDS;
- baixa resposta ao hidrogênio;
- polímeros com distribuição de massas molares ligeiramente superior ao CHMDS.

Cabe salientar que as patentes da Mitsui não contêm exemplos comparativos entre o desempenho do DCPDS com outros DE. Por esta razão, os gráficos apresentados na Figura 20, comparativos entre o desempenho de sistemas catalíticos contendo o CHMDS e DCPDS, foram extraídos de uma patente da Fina [67] depositada em 1998. Esta patente reivindica um processo diferenciado de preparo do sistema catalítico para obtenção de PP com distribuição de massas molares larga, onde dentre os DE testados, o DCPDS é o que apresenta melhor desempenho.

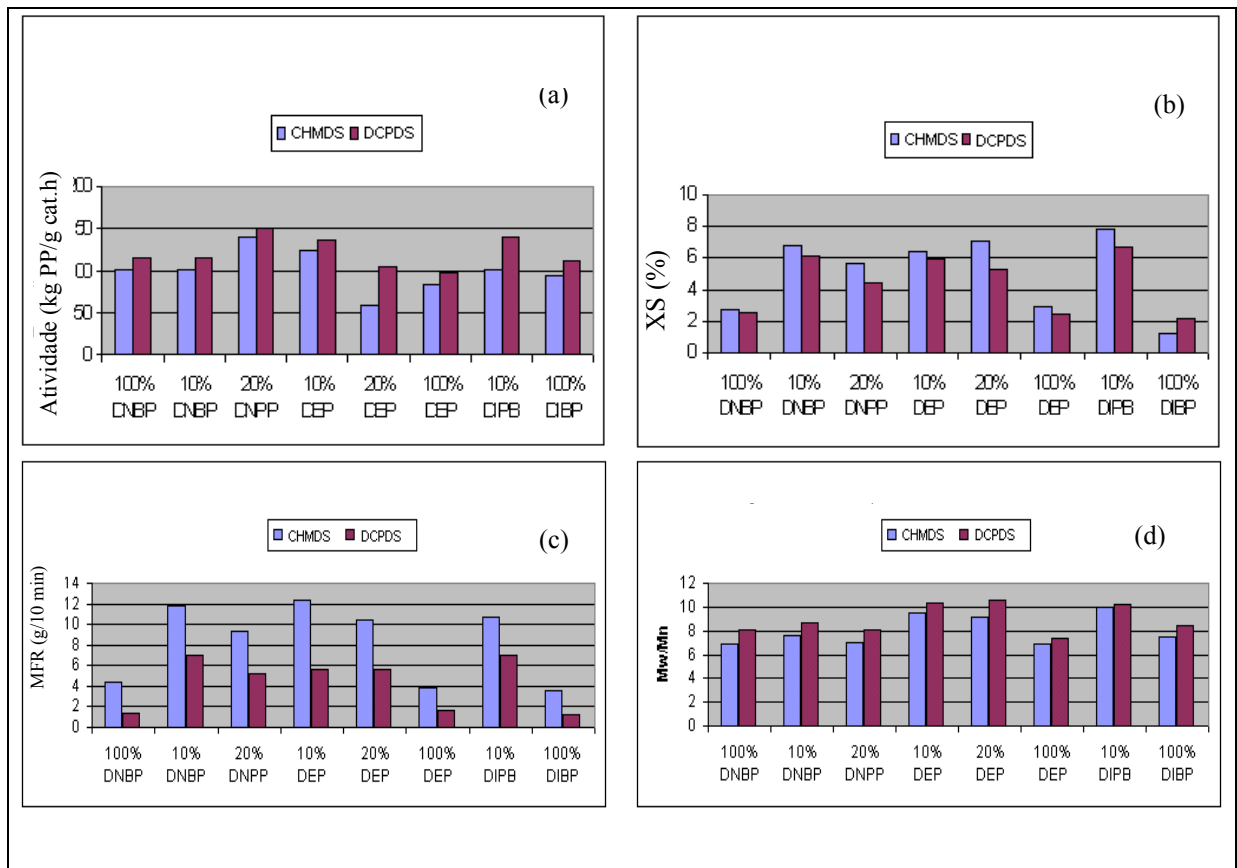


Figura 20 Efeito do tipo de DE (CHMDS e DCPDS) na atividade catalítica (a) e propriedades dos polímeros obtidos (b, c e d) com diferentes tipos e teores de DI.

Como os sistemas catalíticos foram preparados com diferentes DI, os doadores de elétrons internos foram referenciados no eixo das abcissas, sendo estes: ftalato de dietil (DEP), ftalato de di-isobutila (DIBP) e ftalato de di n-butila (DNBP). Esta avaliação comparativa, bem como a anterior, mostra que o desempenho do sistema catalítico está diretamente relacionado com o tipo de doador de elétrons interno usado na sua preparação e aquele usado na etapa de polimerização.

### **3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxisilano (FPMDS)**

Em 1992, a Himont [68] depositou uma patente que reivindica o uso de catalisadores ZN e DE do tipo alcoxisilano com grupamento do tipo 3,3,3-trifluorpropil, entre os quais inclui-se o FPMDS. Os exemplos desta patente indicam apenas que estes proporcionam atividade catalíticas significativamente superiores em relação ao DCPDS, enquanto que a sua sensibilidade ao H<sub>2</sub> e o I.I. do polímero produzido são semelhantes.

Entretanto, de acordo com a Montell [69], este DE apresenta as seguintes características:

- atividade catalítica inferior aos DE CHMDS e DCPDS;
- I.I. do polímero inferior aos DE CHMDS e DCPDS;
- resposta ao hidrogênio superior aos DE CHMDS e DCPDS;
- distribuição de massas molares (polidispersão – Mw/Mn) inferior ao DE CHMDS.

Segundo a Montell [69], o FPMDS também possibilita a produção de polímeros com um grande número de estereoblocos na sua microestrutura, sendo adequado para produção de filme biorientado (BOPP), desde que empregado em processo que possibilite a produção de um polímero bimodal para assegurar a sua processabilidade.

### **Doadores de elétrons externos contendo hidrocarbonetos volumosos**

Em 1989, a Amoco [70] depositou uma patente reivindicando o uso de catalisadores ZN com doadores de elétrons contendo grupamentos hidrocarbonetos volumosos como o

diisopropildimetoxissilano (DIPDMS), diisobutildimetoxissilano (DIBDMS), t-butiltrimetoxissilano (TBTMS) e o di-t-butildimetoxissilano (DTBDMS). De acordo com esta patente, estes DE com grupamentos hidrocarbonetos volumosos, de uma forma geral, apresentam as seguintes características:

- alta atividade catalítica semelhante ou superior ao CHMDS;
  - I.I. do polímero semelhante ao obtido com CHMDS;
  - resposta ao hidrogênio semelhante ou inferior ao obtido com o CHMDS;
  - distribuição de massas molares do polímero semelhante à obtida com CHMDS.
- O DTBDMS possibilita a produção de polímero com polidispersão maior conforme uma patente da Idemitsu [71].

Uma análise comparativa entre os doadores de elétrons DIPDMS e CHMDS, permite verificar que estes apresentam características muito semelhantes, sendo que o DIPDMS permite a produção de PP com maior I.I.

### **Doadores de elétrons externos contendo hidrocarbonetos do tipo n-butila e n-propila**

Em 1999, a Fina depositou uma patente [72] que reivindica o uso de catalisadores ZN com doadores de elétrons contendo grupamentos hidrocarbonetos do tipo n-butila e n-propila, como o di-n-butildimetoxissilano (DBDS), di-n-propildimetoxissilano (DPDS) e o n-butilmetildimetoxissilano (BMDS). Estes DE com grupos hidrocarbonetos lineares apresentam as seguintes características:

- alta atividade catalítica, sendo que para o DPDS e DBDS esta é superior ao CHMDS;
- I.I. do polímero obtido com o DPDS é semelhante ao obtido com o CHMDS, sendo que para o DBDS e BMDS este é inferior ao CHMDS.

A Figura 21 mostra o desempenho do sistema catalítico com os três DE propostos nesta patente, comparativamente ao CHMDS, em polimerizações em propeno líquido a 60°C, com relação à atividade catalítica e à fração de polímero solúvel em xileno (XS). Uma vez

que o catalisador utilizado é o mesmo,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DIBP}$ , verifica-se que o tipo de DE influencia no desempenho do sistema catalítico.

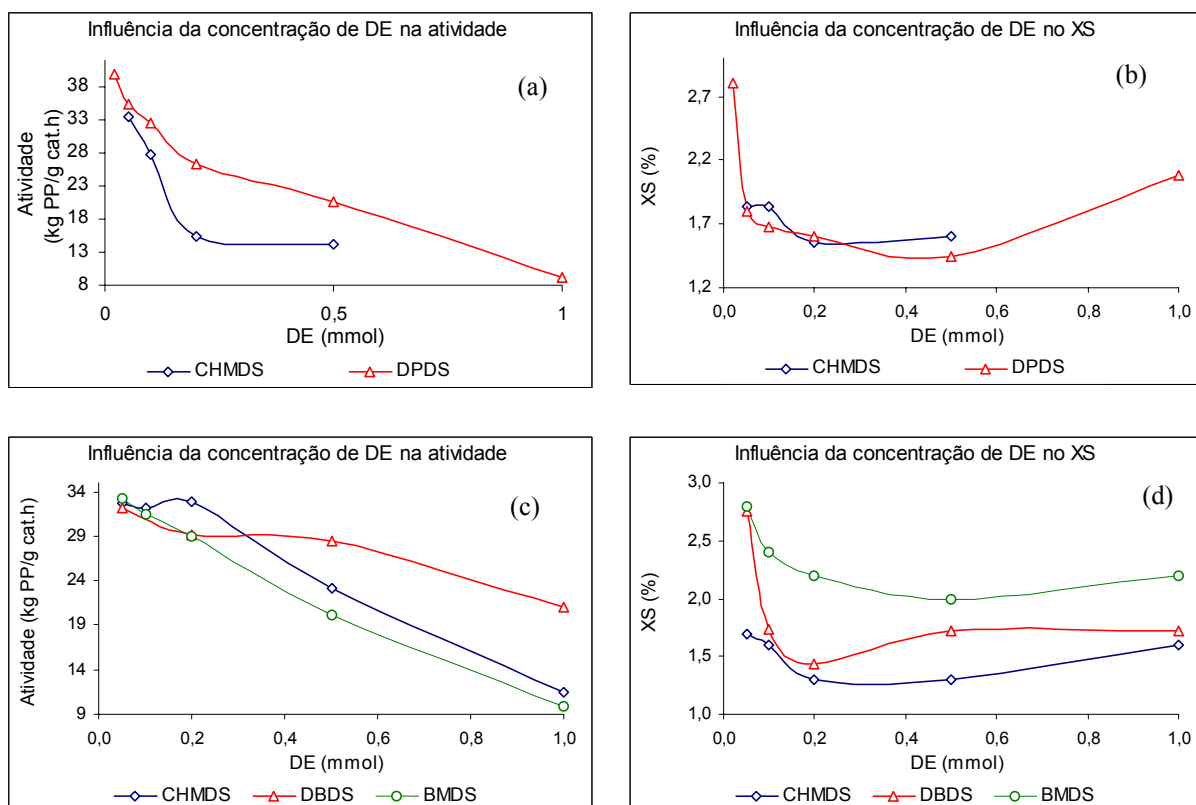


Figura 21 Variação da atividade catalítica (a, c) e solúveis em xileno (XS) (b, d) em função da concentração e do tipo de DE: CHMDS ( $\diamond$ ), DBDS ( $\Delta$ ) e BMDS. (0).

## 2.4 Influência da Adição de Hidrogênio na Reação de Polimerização

Em todos os processos industriais de polimerização de olefinas com catalisadores Ziegler Natta, o hidrogênio ( $H_2$ ) é usado como agente de transferência de cadeia para regular a massa molar do polímero [26]. Entretanto o efeito do hidrogênio na taxa de polimerização de olefinas é complexa e governada por mecanismos ainda não elucidados [73-74]. Dependendo do tipo de catalisador, cocatalisador, monômero e condições de polimerização a velocidade de polimerização pode diminuir [75-76], aumentar [76-81] ou não ser afetada [80, 82-83] pela presença de hidrogênio. A reversibilidade do efeito do hidrogênio na velocidade de polimerização também foi observada por Natta [75].

Guastalla e Giannini [76] estudaram o efeito do hidrogênio na velocidade de polimerização do propeno e do eteno usando catalisador ZN suportado em  $MgCl_2$ . Foi observado que a presença de hidrogênio geralmente aumenta a velocidade de polimerização

do propeno, porém, diminui a velocidade de polimerização do eteno. Entretanto a baixas temperaturas de polimerização (17°C), a velocidade de polimerização do propeno não foi afetada pela presença de hidrogênio. Nenhuma explicação foi proposta para este comportamento.

De acordo com Natta [75] e também com Soga e Sino [84], a redução da velocidade de polimerização causada pela adição de hidrogênio ocorre devido a menor velocidade de adição de monômero à ligação catalisador-hidrogênio, formada na etapa de transferência de cadeia para o hidrogênio.

Várias hipóteses têm sido propostas para a melhor performance na velocidade de polimerização causada pela adição de hidrogênio. Okura et al [78] sugerem que o hidrogênio e o cocatalisador interagem para redução da superfície do catalisador, formando novos sítios ativos não disponíveis quando empregado apenas o cocatalisador. A formação de sítios ativos adicionais também tem sido proposta por Buls e Higgins [80].

A Figura 22 mostra a influência da concentração de H<sub>2</sub> sobre a atividade catalítica e parâmetros cinéticos das polimerizações realizadas em propeno líquido com catalisador de alta atividade de MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DI-TEA/DE, onde o benzoato de etila (EB) é o DI e o Benzoato de 4-etoxietila (PEEB) é o DE, sendo o TEA, o cocatalisador [26]. O catalisador, o TEA e o DE foram adicionados separadamente no reator em intervalos de 1 min. O tempo de polimerização foi de 75 min, e a temperatura foi de 42°C para evitar velocidades de reação muito elevadas que poderiam resultar na explosão da partícula e, como consequência, provocar a desativação térmica do catalisador. A taxa de reação foi determinada calorimetricamente a partir da diferença de temperatura entre a massa reacional e a água de resfriamento.

Observou-se que a presença de pequena concentração de H<sub>2</sub> aumentou a atividade catalítica de 6 para aproximadamente 12 kg PP/g cat.h, efeito este atribuído à reativação dos sítios do catalisador. Com 2 % de H<sub>2</sub>, a atividade catalítica é duas vezes maior que aquela obtida na ausência deste, como pode ser visto na Figura 22 a. Ao mesmo tempo, a taxa de desativação do catalisador aumenta significativamente com o incremento da concentração de H<sub>2</sub>, como pode ser visto na Figura 22 b, pela variação da constante de desativação K<sub>D</sub>. Verifica-se que a presença de hidrogênio aumenta a velocidade máxima de polimerização (Figura 22 c) e diminui o período de indução significativamente (Figura 22 d), indicando que o mesmo estimula a iniciação da reação de polimerização [26].

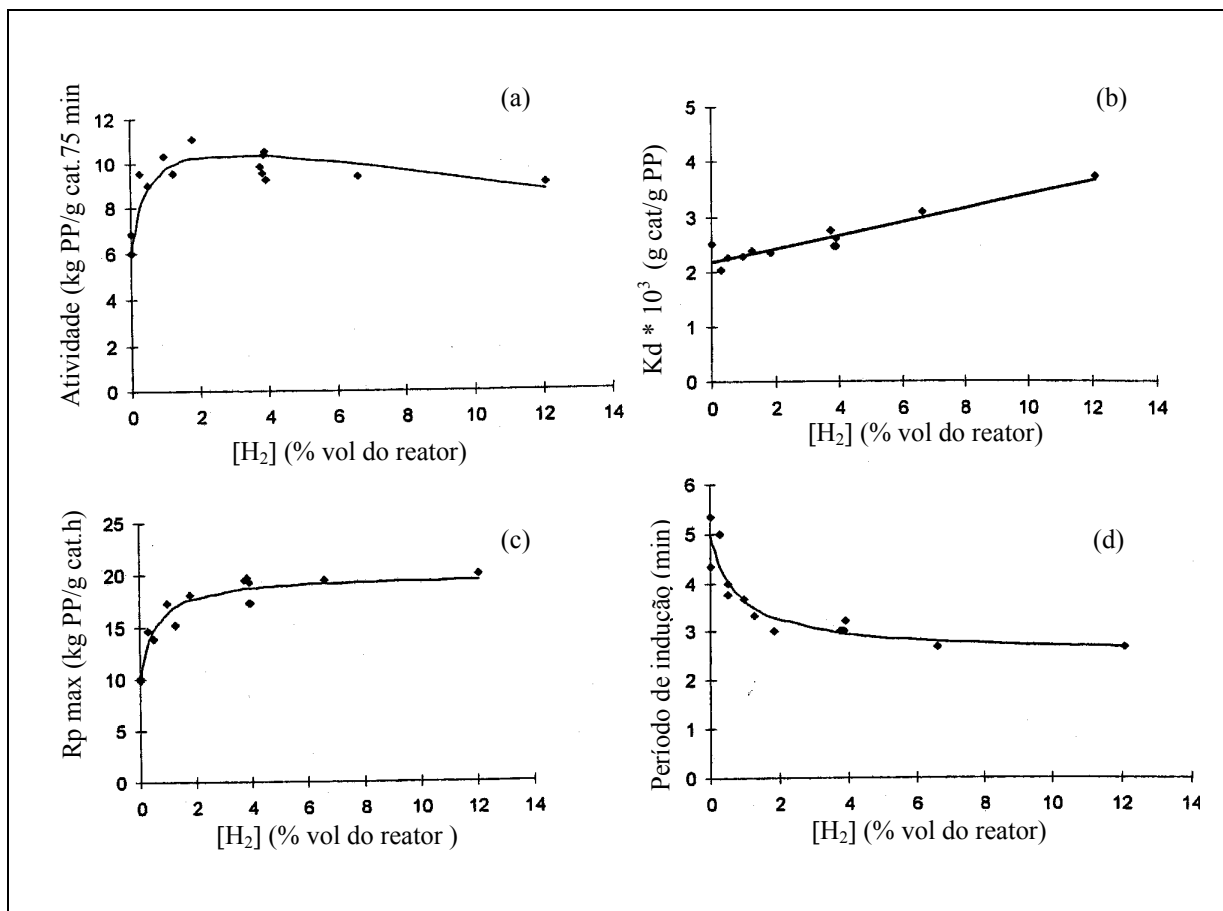


Figura 22 Influência da concentração de hidrogênio na atividade catalítica (a), na constante de desativação ( $K_d$ )(b), na velocidade de reação ( $R_p$ ) (c) e no período de indução (d) em polimerização de propeno ( $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot EB - TEA/PEEB$ ,  $42^\circ C$ , 75 min) [26].

Muitos autores, dentre eles Bukatov [85] e Búsico [86], têm discutido o efeito da reativação da reação do  $H_2$ , sendo este restrito à polimerização do propeno. No caso da polimerização do eteno, o  $H_2$  não aumenta a velocidade de polimerização. Como mostra o esquema da Figura 23, a reativação pode ser o resultado da presença de dois diferentes tipos de centros ativos do catalisador. O primeiro tipo é menos estereoespecífico e insere o propeno via inserção regular 1,2 e inserção irregular 2,1. O segundo é altamente estereoespecífico e torna-se dormente após a inserção irregular 2,1.

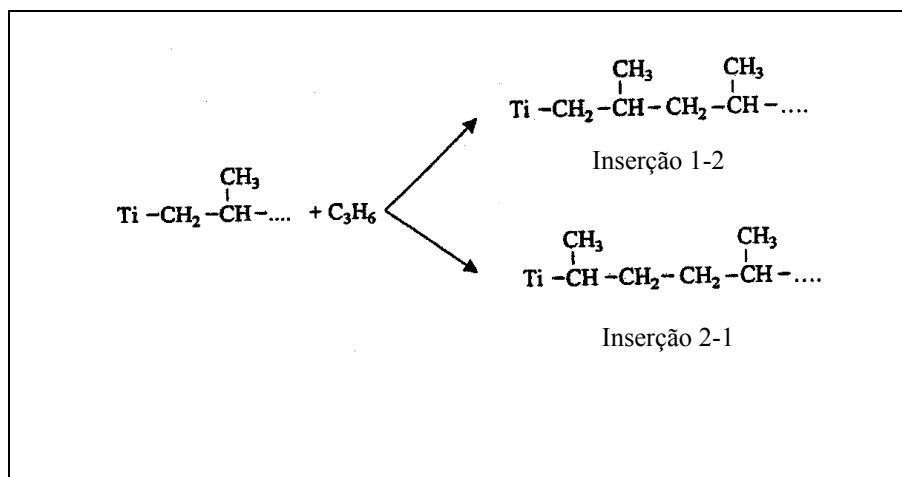


Figura 23 Tipos de inserções do propeno no centro catalítico: 1-2 regio regular e 2-1 regioirregular [26].

Segundo Spitz [87,88] e Guyot [89], a transferência de cadeia para o  $H_2$  pode reativar os centros dormentes, os quais são sítios catalíticos que não estão ativos na ausência de hidrogênio e que quando da adição deste componente tornam-se ativos e, com isso, obtém-se maior atividade catalítica e velocidade de polimerização.

Soares [73], em estudos sobre o efeito do  $H_2$  na cinética de polimerização do propeno com catalisador de  $TiCl_3.Et_2AlCl$ , observou, ao polimerizar propeno, um aumento significativo da atividade catalítica, mesmo quando da adição de uma pequena pressão parcial de hidrogênio (2 psi). Entretanto o aumento na atividade catalítica não é proporcional ao aumento da pressão de hidrogênio, pois quando esta é elevada de 2 para 10 psi, obtém-se um pequeno aumento na atividade catalítica. Foi possível observar também que, quando o  $H_2$  é removido do reator, os sítios ativados por ele perdem sua atividade catalítica e, conseqüentemente, a velocidade de polimerização decai ao mesmo nível daquela onde não foi dosado  $H_2$ . Com base nas análises de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), TREF (Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura) e NMR (Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}C$ ) dos polímeros produzidos, este comportamento foi atribuído a um aumento da concentração de centros ativos catalíticos que seriam centros ativos dormentes na polimerização em que foi realizada na ausência de  $H_2$ .



### 3 OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo principal avaliar o efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto de doadores de elétrons externos (DE) do tipo dimetoxisilanos no desempenho do catalisador  $MgCl_2.TiCl_4$ . DI-TEA/DE na polimerização do propeno. Também objetiva avaliar a influência das condições de pré-contato entre o cocatalisador e o catalisador, bem como o efeito da concentração de hidrogênio na atividade catalítica e características do polímero formado.

Para tanto, foram selecionados como DE os compostos: Diciclopentildimetoxisilano (DCPDS), Di-n-propildimetoxisilano (DPDS) e o 3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxisilano (FPMDS), tendo estes como grupos hidrocarbonetos alifáticos, respectivamente, dois grupos cíclicos (ciclo pentil), dois grupos normais (n-propil), um grupo normal (metil) e outro trifluorado (3,3,3- trifluorpropil).

Para fins comparativos foi utilizado o Ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDS) como DE de referência, este já utilizado comercialmente.

O catalisador utilizado nesta dissertação foi um catalisador comercial, empregado industrialmente em processo de polimerização de propeno, tendo como doador de elétrons interno (DI) o ftalato de di-isobutila (DIBP).

A motivação deste trabalho deve-se ao fato da importância e influência do doador de elétrons externo (DE) nos sistemas catalíticos Ziegler-Natta suportados, de terceira e quarta geração, no desempenho do catalisador e propriedades dos polímeros produzidos. Uma vez que os doadores de elétrons permitem uma modificação “*in situ*” do sistema catalítico com implicação nos resultados da polimerização, a disponibilidade de mais de um composto e o conhecimento do seu efeito na atividade catalítica e propriedades do polímero formado torna-se relevante e de grande utilidade.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e Solventes

Os gases nitrogênio (> 99,999 % mol) e argônio 5.0, provenientes da White Martins Praxair INC e o hidrogênio (> 99,9 % mol), proveniente da Companhia Petroquímica do Sul (Copesul), foram usados como recebidos.

O propeno grau polímero (> 99,5 % mol) proveniente da Companhia Petroquímica do Sul (Copesul) passou por colunas contendo peneira molecular Grace tipo Synthetic Silico Aluminato Zeolite grade 544 CS com tamanho de poro de 3 Å.

O n-hexano (C<sub>6</sub> totais > 99,4 % em mol), proveniente da Exxon, utilizado na diluição do TEA e do DE, bem como na suspensão do cocatalisador, foi previamente armazenado em frascos com peneira molecular Grace tipo Synthetic Silico Aluminato Zeolite grade 564 CS, com tamanho de poro de 3 Å.

O catalisador empregado foi o catalisador comercial ZN M1 (lote 00285FB7) fornecido pela Basell Polyolefins, contendo teores de Ti e Mg de 2,34 e 18,8 % em massa, respectivamente, sendo utilizado como recebido, com atividade catalítica especificada em reação padrão, como sendo de no mínimo 35,0 kg PP/g cat.2 h.

Os doadores de elétrons externo (DE) do tipo alcoxissilanos foram usados como recebidos, sendo utilizados em soluções de n-hexano. A Tabela 5 contém os DE usados neste trabalho bem como as principais especificações dos mesmos.

Tabela 5 Especificações dos doadores de elétrons externos (DE) empregados nesta dissertação

DE		CAS number	Fornecedor	Pureza (%)	Densidade (g/mL)	Massa molar (g/mol)
Diciclopentildimetoxissilano	DCPDS	126.990-35-0	Wacker	98,0	0,98	228,41
Di-n-propildimetoxissilano	DPDS	131.390.32.4	Wacker	98,4	0,86	176,33
3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxissilano	FPMDS	358-67-8	Lancaster	97,0	1,10	202,25
Ciclohexildimetoxissilano	CHMDS	17.865.32.6	Wacker	99,9	0,94	188,34

## 4.2 Polimerização de Propeno

### 4.2.1 Sistema de polimerização

As polimerizações de propeno foram realizadas através de processo em massa, ou seja, em monômero líquido, em um reator tipo autoclave de 4 L em aço inox. O mesmo possuía acoplado os seguintes acessórios:

- agitador mecânico apropriado para rotações da ordem de 600 rpm;
- medidor de temperatura tipo termopar acoplado a um controlador de temperatura;
- válvula pneumática para controle da vazão de água fria;
- válvula para entrada de gases e adição de reagentes e de despressurização do sistema;
- controlador de pressão;
- disco de ruptura para segurança do sistema.

A Figura 24 apresenta o fluxograma do sistema de polimerização utilizado nas polimerizações de propeno em escala de laboratório.

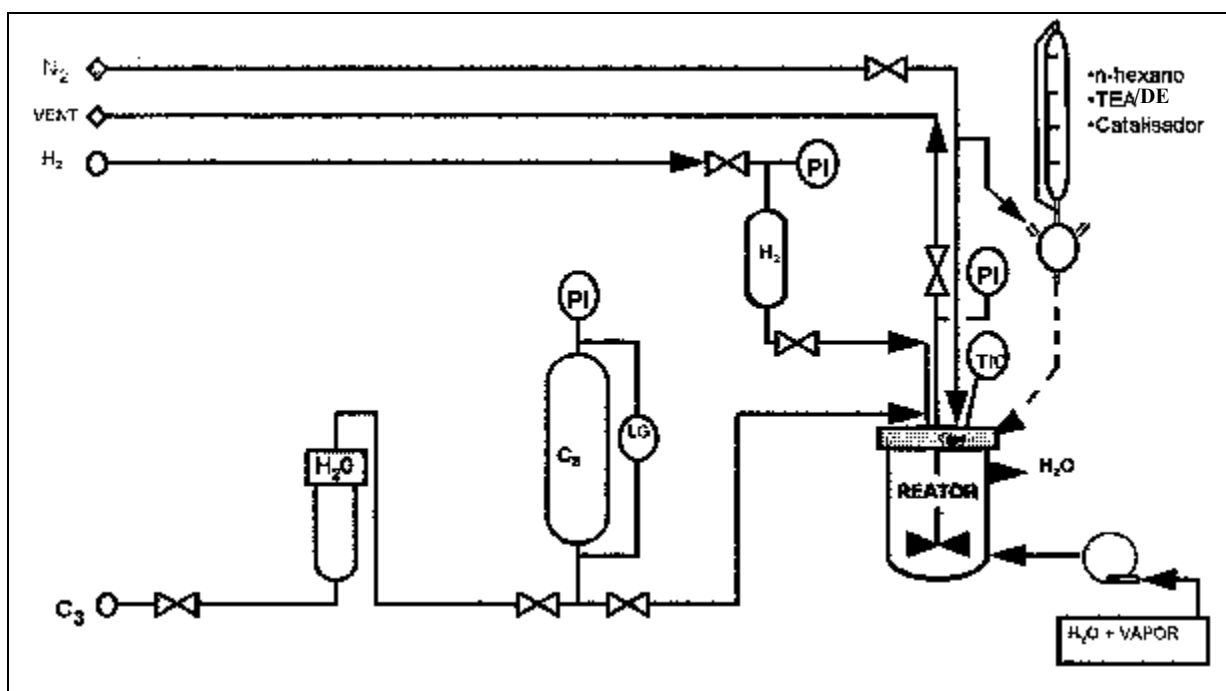


Figura 24 Fluxograma do sistema de polimerização de propeno.

#### 4.2.2 Procedimento padrão da reação de polimerização

Antes de cada polimerização, o reator era tratado com hexano. Esporadicamente, efetuava-se, antes de uma polimerização, o procedimento de desmontagem do reator para limpeza, utilizando material abrasivo e enxágüe com hexano e, neste caso, posteriormente realizava-se o teste de estanqueidade ( $H_2$  a 30 bar por 10 minutos). Antes de cada reação o reator era aquecido a  $96^\circ C$  e purgado com fluxo de nitrogênio por 1 hora, para remoção de oxigênio e umidade. Após resfriamento à temperatura ambiente, era feita uma purga do mesmo com propeno.

A seguir, uma quantidade de catalisador determinada (aproximadamente 0,01 g), após pré-contato com uma solução de TEA e DE, era adicionada ao reator de bancada a  $30^\circ C$ . Na seqüência, eram adicionados o hidrogênio e o propeno sob agitação e a temperatura era então elevada a  $70^\circ C$ . Ao final da polimerização, o reator era despressurizado e o propeno eliminado. O polímero era seco em estufa e pesado. A Tabela 6 mostra as quantidades dos reagentes empregados e as condições de polimerização do propeno.

Tabela 6 Reagentes e condições de polimerização do propeno

Reagente / Variável	Teor / Condição
Catalisador	0,01 g
Propeno	1200 g
Hidrogênio	0,089 g
DE	variável
TEA	variável
Razão molar TEA/Ti	variável
Razão molar TEA/DE	variável
Pressão total	30 bar
Temperatura de reação	$70^\circ C$
Tempo de reação	2 h
Agitação	600 rpm

#### 4.2.3 Procedimento padrão para preparo do sistema catalítico

Na preparação do complexo catalítico foi utilizado o sistema apresentado na Figura 25, adequado à circulação de  $N_2$  durante todo o procedimento. Inicialmente era realizada a transferência de 50 mL de n-hexano ao funil de adição (II). Ao mesmo recipiente eram adicionadas quantidades de TEA e DE pré-determinadas. Após 5 min de pré-contato entre o TEA e o DE, a solução era transferida para um balão de fundo redondo (IV), seguindo-se a adição do catalisador previamente pesado contido em um frasco adequado (III). A quantidade de catalisador adicionado era determinada por diferença de peso. Após 5 min, o conteúdo do balão era transferido ao reator de polimerização. A seguir, efetuava-se uma lavagem do funil de adição (II) com mais 25 mL de hexano para garantir a transferência de todo o conteúdo ao reator.

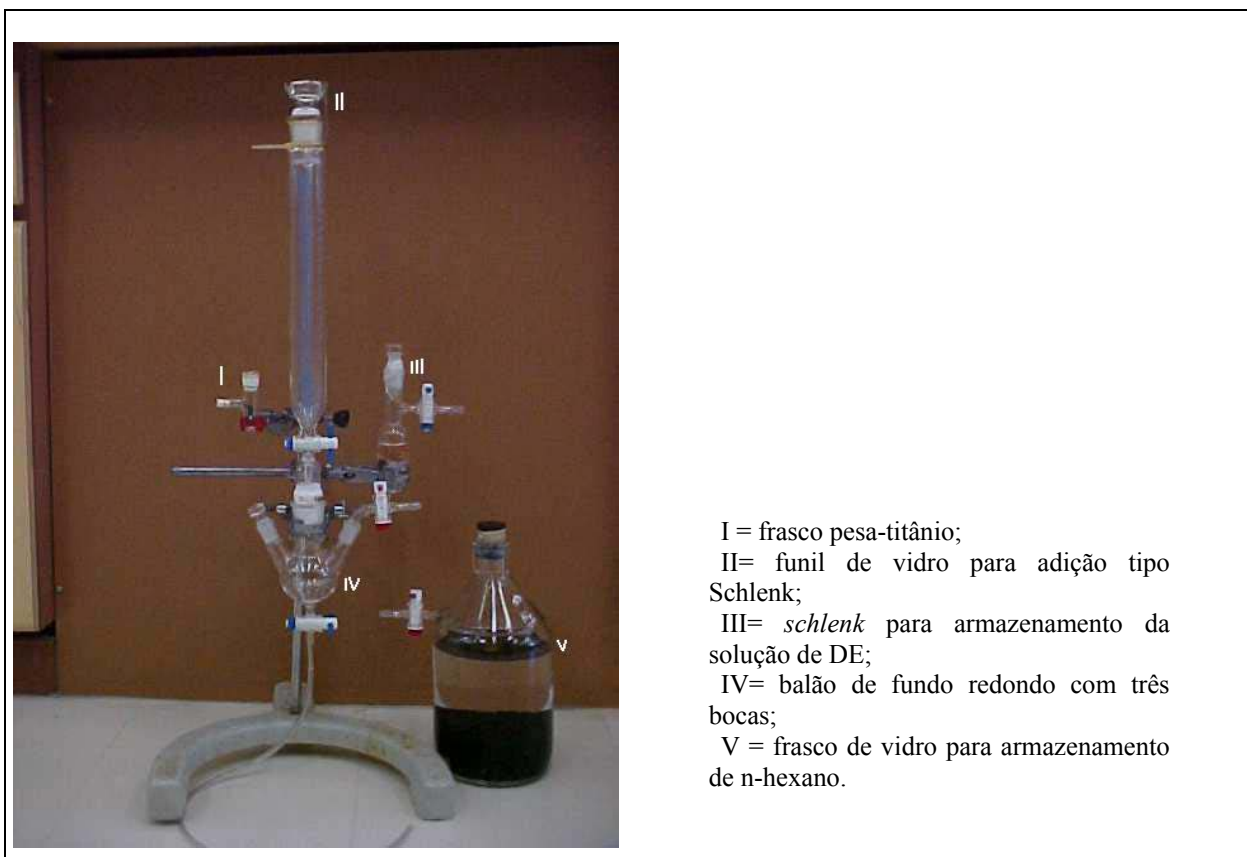


Figura 25 Sistema de preparação do complexo catalítico.

## **4.3 Técnicas Analíticas**

### **4.3.1 Taxa de Fluidez**

A taxa de fluidez (*Melt Flow Rate - MFR*) dos polímeros está associada a sua massa molar e é determinada utilizando-se um aparelho denominado de plastômetro de extrusão.

O mesmo consiste de um cilindro vertical, o qual é mantido sob uma temperatura apropriada para fusão do polímero. Na parte inferior deste existe uma matriz de comprimento e diâmetro padronizados por onde o polímero é forçado a passar devido à pressão de um peso determinado colocado sobre uma haste de extrusão.

O plastômetro empregado, marca Göttfert modelo MPE, é equipado com dispositivo eletrônico de operação automática, que consiste de um braço sensor que efetua a cronometragem do tempo necessário para que a haste seja deslocada em 1 polegada. A taxa de fluidez corresponde à quantidade de polímero fundido em g que foi extrudada em 10 min sob peso e temperatura constantes, desta forma o MFR é calculado e expresso em g/10 min.

O MFR dos polímeros obtidos foi determinado a 230°C e massa de 2,16 kg., utilizando-se procedimento descrito na norma ASTM D 1238/99.

### **4.3.2 Densidade Aparente**

A densidade aparente (DA) é uma propriedade relativamente simples, sendo definida como o peso de um material sólido por unidade de volume sob condições padronizadas de empacotamento e consiste em pesar um copo de dimensões padronizadas contendo a amostra de pó ou de grânulos. O procedimento adotado foi realizado de acordo com a ASTM D 1895/96, utilizando-se 10 cm<sup>3</sup> de amostra.

### **4.3.3 Teor de Solúveis em Xileno**

A estereorregularidade dos polímeros foi avaliada através do teor de solúveis (XS) em xileno (XS), a qual é determinada após a extração.

O resultado deste teste fornece a medida relativa da fração solúvel total de PP e copolímeros, a qual pode ser correlacionada à fração amorfa. O xileno é largamente empregado para determinação da fração solúvel em PP, sendo mais específico para determinação da fração de atático que os outros solventes.

Nesta técnica a amostra polimérica ( $2,500 \pm 0,001$  g) é dissolvida em xileno sob condições controladas de temperatura ( $135^{\circ}\text{C}$ ) e tempo (30 min). Após estabilização à temperatura ambiente ( $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ), a suspensão é filtrada e o sólido é removido e rejeitado. Uma porção do filtrado (100 mL) é transferida para uma placa de alumínio previamente tarada para evaporação do xileno. Posteriormente o resíduo remanescente é pesado para cálculo do percentual da fração solúvel (% XS). O procedimento adotado foi realizado de acordo com a ASTM D 5492/98.

#### **4.3.4 Cromatografia de Permeação em Gel**

A massa molar numérica média ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e a polidispersão ( $M_w/M_n$ ) foram obtidas por Cromatografia de Permeação em Gel (*Gel Permeation Chromatography-GPC*).

Nesta técnica a amostra polimérica é dissolvida em um solvente apropriado e esta solução é então injetada em um conjunto de colunas cromatográficas empacotadas com partículas de um gel poroso. Estas possuem diferentes tamanhos de poro, possibilitando a separação do polímero pela diferença de “tamanho da molécula em solução”, ou seja, as moléculas menores irão penetrar em um maior número de poros que as moléculas maiores e, por esta razão, apresentam maior tempo de retenção.

Os ensaios foram realizados utilizando-se um aparelho de GPC de alta temperatura Waters 150 C, equipado com refratômetro diferencial ótico. Foi usado um conjunto com 4 colunas Shodex tipo GPC AT-806 M/S e uma pré coluna tipo GPC AT-G. As amostras foram injetadas em solução a 0,1 % em 1,2,4-triclorobenzeno, com fluxo de 1,0 mL/min a  $140^{\circ}\text{C}$ . O instrumento foi calibrado previamente com padrões de poliestireno monodispersos e padrões de polietileno e polipropileno.

#### 4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

Conforme apresentado no item 4.3.3, a estereoregularidade dos polímeros foi avaliada através do teor de solúveis em xileno (XS). Entretanto, em determinados casos, onde era desejável uma avaliação mais detalhada da estereoregularidade do polipropileno foram realizados ensaios por Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  NMR).

O ensaio de  $^{13}\text{C}$  NMR fornece informações detalhadas da microestrutura dos materiais contendo núcleos atômicos que possuam momento magnético, como  $^{13}\text{C}$ , capazes de ressonar em certas frequências quando um intenso campo de ondas magnéticas é aplicado.

As análises de  $^{13}\text{C}$  NMR foram realizadas em um aparelho Varian Inova 300, 75 MHz, no Instituto de Química da UFRGS. As amostras dos polímeros foram solubilizadas em o-diclorobenzeno com 20 % de benzeno deuterado em um tubo de 5 mm. Os espectros foram obtidos utilizando-se ângulo de pulso  $74^\circ$ , tempo de aquisição 1,5 s, tempo de relaxação 4,0 s e temperatura  $90^\circ\text{C}$ .



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Considerações Gerais

Os catalisadores Ziegler-Natta de 4<sup>a</sup> geração suportados em  $\text{MgCl}_2$  têm sua performance garantida na polimerização do propeno graças à presença ou utilização de doadores de elétrons internos e externos. Neste trabalho foi utilizado um catalisador comercial, o qual pode ser representado por  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DIBP}$ , sendo o di-isobutilftalato (DIBP) o doador de elétrons interno. Entretanto para serem efetivos estes catalisadores devem ser ativados por uma solução contendo um alquilalumínio e um doador de elétrons externo, como discutido na revisão bibliográfica desta dissertação. Assim o sistema ou complexo catalítico potencialmente ativo pode ser representado por  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DIBP} \cdot \text{AlEt}_3/\text{DE}$ . Este sistema é formado por mais de um componente e já é bem conhecido que as razões molares alquilalumínio/titânio (r.m. Al/Ti) e alquilalumínio/doador de elétrons externo (r.m. Al/DE) são determinantes no desempenho do catalisador, seja em relação à atividade catalítica como nas propriedades dos polímeros formados.

Com relação à razão molar Al/Ti, na produção industrial de polipropileno com tecnologia Spheripol [19], a qual utiliza um catalisador semelhante ao deste trabalho, já é bem conhecido industrialmente para estes sistemas que esta é da ordem de 100, no mínimo. Entretanto para testes em escala laboratorial devem ser empregadas razões superiores a essa, visando à eliminação de possíveis contaminantes decorrentes do processo em batelada.

A etapa inicial desta dissertação consistiu em determinar-se a melhor razão molar Al/Ti para uso nas polimerizações em escala laboratorial. Para esta finalidade foi empregado o doador de elétrons externo CHMDS (doador de referência), sendo realizada apenas uma polimerização em cada condição testada. As mesmas foram realizadas mantendo-se a concentração de catalisador constante (aproximadamente 0,01 g), variando-se a concentração de TEA de forma a obter as razões molares Al/Ti na faixa de 200 a 1600. Com o intuito de eliminar a influência da razão molar Al/DE, a concentração de DE também foi alterada de forma a manter esta relação constante em 20. O efeito da razão molar Al/Ti sobre o desempenho do catalisador foi avaliado somente com o DE de referência (CHMDS) e não com os demais, uma vez que a razão Al/Ti ótima não varia com o tipo de DE, sendo da mesma ordem de grandeza para a grande maioria dos alcoxisilanos [26].

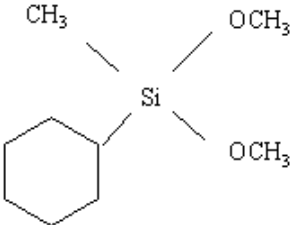
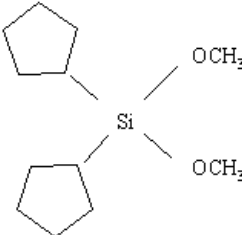
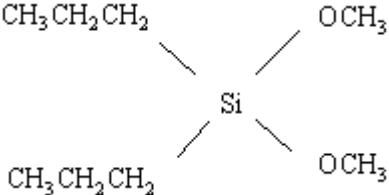
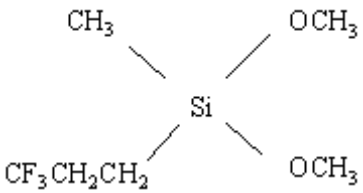
Outras variáveis importantes que têm influência significativa na performance do sistema catalítico são o tempo e a temperatura de pré-contato entre os seus componentes. Isto ocorre devido ao fato de que no meio de polimerização tem-se um equilíbrio entre estes, e tempos longos ou altas temperaturas podem propiciar reações que levam à desativação do sistema catalítico. Essa desativação pode ocorrer devido à sobre-redução do titânio, remoção do DI pelo DE, diminuição de uma concentração estável do complexo  $AlEt_3.DE$ , consumo do DE em reações secundárias, etc. Sendo assim, novamente, foi avaliado somente o sistema catalítico com DE de referência para determinação ou confirmação da ordem de grandeza do tempo e temperatura de pré-contato entre os componentes catalíticos.

Todas as reações de polimerização foram realizadas com igual concentração de hidrogênio de maneira a garantir a comparação dos resultados quando da variação do tipo de alcoxilano e a caracterização do polímero, principalmente com relação às propriedades relacionadas a ordem de grandeza da massa molar. Somente para o sistema catalítico com o FPMDS foi avaliada a influência do hidrogênio na sua performance, uma vez que, entre todos os DE, este é o mais sensível ao hidrogênio.

Conforme as considerações feitas, os resultados estão apresentados e discutidos observando-se a influência da razão molar Al/Ti e tempo e temperatura de pré-contato para o sistema catalítico contendo o CHMDS como DE. Finalmente, foi avaliada a influência do tipo da estrutura do grupo hidrocarboneto do DE, considerando-se os quatro DE utilizados nesta dissertação. Como a concentração relativa do DE em relação ao alquilalumínio é determinante no desempenho do sistema catalítico, esta foi avaliada em diferentes razões molares Al/DE, mantendo-se a concentração do alquilalumínio constante no meio de polimerização.

Os DE utilizados neste trabalho foram selecionados de literatura de Patentes levando-se em consideração determinadas peculiaridades em relação ao CHMDS, seja pela maior atividade catalítica, melhor resposta ao hidrogênio ou pela produção de polímeros com maior estereoregularidade. A Tabela 7 mostra a estrutura dos alcoxilanos ou doadores de elétrons externo (DE) utilizados nesta dissertação, bem como suas particularidades em relação ao ciclohexilmetildimetoxisilano (CHDMS), utilizado aqui como DE de referência.

Tabela 7 Alcoxissilanos utilizados como DE nesta dissertação

Nome	Estrutura	Comentários
Cicloheximetildimetoxissilano(CHMDS)		Comumente utilizado em processos industriais de produção de polipropileno. Boa resposta ao hidrogênio.
Diciclopentildimetoxissilano (DCPDS)		Alta atividade catalítica e elevado índice de isotaticidade. Baixa resposta ao hidrogênio.
Di-n-propildimetoxissilano (DPDS)		Alta atividade catalítica. Boa resposta ao hidrogênio.
3,3,3-Trifluoropropilmetil dimetoxissilano (FPMDS)		Baixa atividade catalítica e baixo índice de isotaticidade. Alta sensibilidade ao hidrogênio.

A avaliação dos DE com o catalisador  $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot DIBP$  permitiu verificar a viabilidade de utilização de um ou outro DE, que não o CHMDS, com o catalisador testado. O desempenho do sistema catalítico foi avaliado através da sua atividade catalítica expressa em kg PP/g cat.2 h, bem como pelas características dos polímeros produzidos analisados através de ensaios de taxa de fluidez (MFR), densidade aparente (DA) e solúveis em xileno (XS). Para alguns casos, onde se julgou pertinente, foram realizadas análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e/ou Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}C$  ( $^{13}C$  NMR).

## 5.2 Influência da Razão Molar Al/Ti no Desempenho do Sistema Catalítico MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP-TEA/CHMDS

Para avaliar a razão molar Al/Ti necessária para eliminação de possíveis contaminantes decorrentes do processo em batelada em escala de laboratório, efetuou-se um estudo da influência da razão molar Al/Ti ao empregar o DE CHMDS (doador externo de referência). Foi realizada uma polimerização em cada condição, sendo o sistema avaliado quanto à atividade catalítica e às propriedades dos polipropilenos produzidos, taxa de fluidez (MFR), solúveis em xileno (XS) e densidade aparente (DA)

A Tabela 8 apresenta os resultados de atividade catalítica, taxa de fluidez (MFR), solúveis em xileno (XS) e densidade aparente (DA) do polipropileno produzido, e a Figura 26 mostra graficamente a variação destes com o aumento da razão molar Al/Ti para o sistema catalítico MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP-TEA/CHMDS.

Tabela 8 Influência da razão molar Al/Ti na atividade do catalisador MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP-TEA/CHMDS e propriedades do polipropileno produzido.

Al/Ti (r.m)	TEA (10 <sup>-5</sup> móis)	DE (CHMDS) (10 <sup>-6</sup> móis)	Atividade (kg PP/g.cat.2h)	MFR (g/10 min)	XS (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
213	164	82	19,9	3,1	2,4	0,43
373	328	164	28,0	2,8	2,3	0,45
769	656	328	35,7	2,6	2,4	0,46
1605	1230	615	37,7	2,8	2,6	0,46

Condições de Reação: catalisador = ± 0,01 g; TEA/CHMDS = 20; propeno = 1200 g; hidrogênio = 0,089 g; T = 70°C; t = 2 h; atmosfera de pré-contato N<sub>2</sub>, Reator 4 L em aço inox. Ordem de adição dos componentes: complexo catalítico, hidrogênio e propeno.

Observa-se que com a elevação da razão molar (r.m.) Al/Ti, houve um aumento gradativo da atividade catalítica (Figura 26 a) até o valor de r.m. igual a 769. Com a elevação da r.m. Al/Ti de 373 para 769 houve um aumento da atividade catalítica da ordem de 28 %, enquanto que com o acréscimo desta de 769 para 1605 o incremento da atividade catalítica foi de apenas 6 %, apresentando um patamar nesta faixa. Este comportamento já era esperado, ou seja, para baixas razões molares Al/Ti, o TEA disponível não é suficiente para a eliminação dos contaminantes, para a redução do Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> e complexação com o DE de forma a

garantir uma concentração deste no meio e conseqüentemente alta atividade catalítica. Assim, um aumento significativo da atividade catalítica foi observado à medida que se elevou a concentração deste componente no meio. Para concentrações superiores de cocatalisador não há variação significativa da atividade catalítica em uma ampla faixa de r.m. Al/Ti.

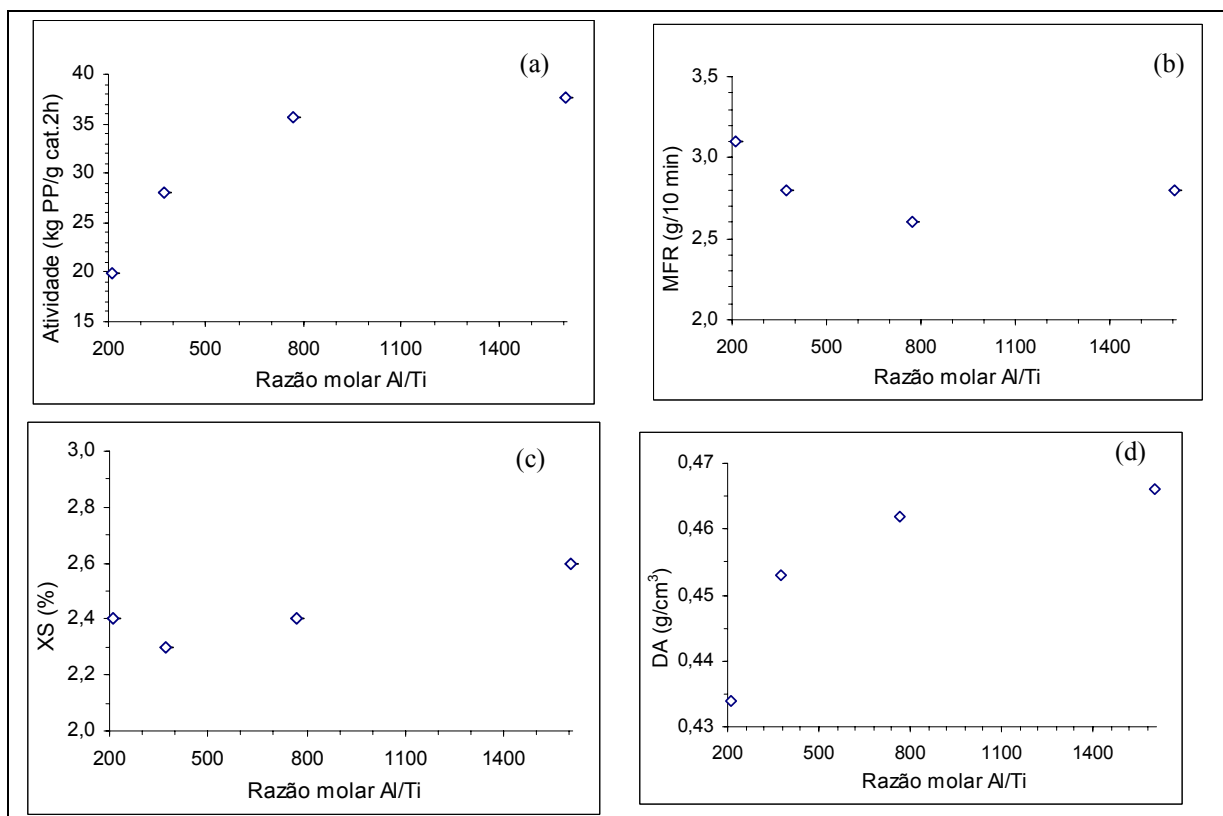


Figura 26 Influência da razão molar Al/Ti na atividade do sistema catalítico ( $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot DI-TEA/CHMDS$ ) (a), na taxa de fluidez (MFR) (b), nos solúveis em xileno (XS) (c) e na densidade aparente (DA) (d) do polipropileno produzido.

Outro fator que pode estar contribuindo de forma indireta é o DE, uma vez que a concentração deste componente também é alterada no meio de forma a manter constante a relação TEA/DE. Entretanto, de uma maneira geral, o DE não tem influência significativa quando a concentração deste varia proporcionalmente com a do alquilalumínio. Na avaliação do catalisador com os demais DE, foi utilizada a r.m. Al/Ti igual a 800.

Quanto à taxa de fluidez (MFR) (Figura 26 b) observou-se uma pequena variação desta propriedade em função das razões molares Al/Ti testadas. Quando esta foi elevada de 213 para 1605, o MFR passou de 3,1 para 2,8 g/10 min, variação esta pouco significativa. A oscilação dos valores de MFR para razões molares Al/Ti inferiores a 769 pode ser uma

consequência da variação da massa molar do polímero em função de transferência para o alquilalumínio.

O teor de solúveis em xileno (XS) (Figura 26 c) manteve-se praticamente constante para a faixa de r.m. Al/Ti de 213 a 769, podendo atribuir-se à imprecisão analítica as pequenas diferenças observadas. Para r.m. Al/Ti superiores a 769, observou-se uma leve tendência de aumento dos solúveis em xileno podendo este fato ser atribuído à maior concentração de PP com baixa massa molar ou à maior extração do DI, componente fundamental no controle da estereoespecificidade do polímero, levando à formação de uma fração maior de PP atático. É importante salientar que para a r.m. Al/Ti igual a 1605, a concentração de TEA no meio de polimerização foi duplicada e, conseqüentemente o conteúdo de DE também, para que a r.m. entre estes se mantivesse constante, podendo ocorrer com maior facilidade a remoção do DI do catalisador.

A densidade aparente (DA) (Figura 26 d) do polipropileno aumentou com a elevação da r.m. Al/Ti. Assim como a atividade catalítica, houve um aumento da DA para r.m. Al/Ti inferiores a 769, não havendo variação significativa após esta razão, mantendo-se constante em torno de 0,46 g/cm<sup>3</sup>.

Esta etapa permitiu concluir que razões molares Al/Ti superiores a 769 não têm influência significativa na atividade catalítica e na densidade aparente (DA) do polímero. O acréscimo nos solúveis em xileno (XS) de 2,4 para 2,6 % está dentro do erro analítico, não sendo considerado como variação significativa, assim como as variações no MFR. Por estes motivos, aliado à condição empregada industrialmente, concluiu-se que o uso da r.m. Al/Ti igual a 800 é a melhor opção para uso em testes de polimerização de bancada e os demais estudos realizados nesta dissertação.

### **5.3 Influência das Condições de Pré-contato no Desempenho do Sistema Catalítico MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP-TEA/CHMDS**

Efetou-se um estudo da influência do tempo e da temperatura de pré-contato sobre a atividade catalítica e propriedades do polímero somente para o DE de referência (CHMDS). Foram realizadas, no mínimo, duas polimerizações para cada condição avaliada, de forma a obter-se um coeficiente de variação dos valores de atividade catalítica entre dois testes inferior a 13 %.

As polimerizações foram realizadas mantendo-se a concentração de catalisador e razões molares Al/Ti e Al/DE constantes, variando-se apenas o tempo e a temperatura de pré-contato entre os componentes catalíticos, que são: a solução catalítica, composta do cocatalisador e DE complexados ou livres em solução, e o catalisador sólido propriamente dito.

A Tabela 9 apresenta os resultados de atividade catalítica e das propriedades taxa de fluidez (MFR), solúveis em xileno (XS) e densidade aparente (DA) analisadas para os polipropilenos obtidos ao variar o tempo e a temperatura de pré-contato entre o catalisador sólido  $MgCl_2.TiCl_4.DIBP$  e o complexo TEA/CHMDS.

Tabela 9 Influência das condições de pré-contato (tempo e temperatura) no desempenho do sistema catalítico ( $MgCl_2.TiCl_4.DIBP-TEA/CHMDS$ ).

Condições de pré-contato		Atividade Catalítica (kg PP/g cat.2h)	MFR (g/10 min)	XS (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	
Temperatura (°C)	Tempo (min)					
5	5	34,8	2,5	2,5	0,45	
		34,0	2,5	2,2	0,46	
10		29,4	2,5	3,1	0,45	
		26,2	2,0	2,8	0,45	
23		28,6	2,7	2,5	0,45	
		26,5	2,5	2,3	0,46	
35		26,3	3,2	2,8	0,45	
		27,3	4,4	2,2	0,49	
23		15	25,0	3,7	2,5	0,45
			30,1	5,1	2,4	0,45
	30	26,0	3,9	2,4	0,45	
		26,1	3,5	2,4	0,46	
	120	26,1	3,5	2,3	0,45	
		26,3	3,3	2,3	0,45	

Condições de Reação: catalisador =  $\pm$  0,01 g; TEA/Ti = 800, TEA/CHMDS = 20; propeno = 1200 g; hidrogênio = 0,089 g; T = 70°C; t = 2 h; atmosfera de pré-contato N<sub>2</sub>, Reator 4 L em aço inox. Ordem de adição dos componentes: complexo catalítico, hidrogênio e propeno.

Quanto às propriedades dos polímeros, estas foram determinadas, no mínimo, em duas amostras dos polipropilenos obtidos dentro da condição estabelecida para o coeficiente de variação da atividade catalítica, sendo apresentado nas Figuras 27 e 28 o valor médio obtido entre estas.

### 5.3.1 Influência do tempo de pré-contato

Na produção industrial do polipropileno normalmente são empregados tempos de pré-contato entre o catalisador e o complexo TEA/DE de 5 min e temperatura em torno de 10°C. Entretanto, existem determinados fatores indesejáveis que podem ocasionar um acréscimo do tempo de pré-contato entre o catalisador e o complexo TEA/DE, bem como dificuldades de resfriamento deste sistema. Por esta razão, avaliou-se a influência desta variável na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros como taxa de fluidez (MFR), solúveis em xileno (XS) e densidade aparente (DA) utilizando-se tempos de pré-contato de 5, 15, 30 e 120 min a 23°C.

A Figura 27 mostra a variação da atividade catalítica, do MFR, da fração solúvel em xileno (XS) e da densidade aparente (DA) do polipropileno produzido em função do tempo de pré-contato, sendo os valores expressos a média daqueles obtidos para dois polímeros produzidos em polimerizações em duplicata.

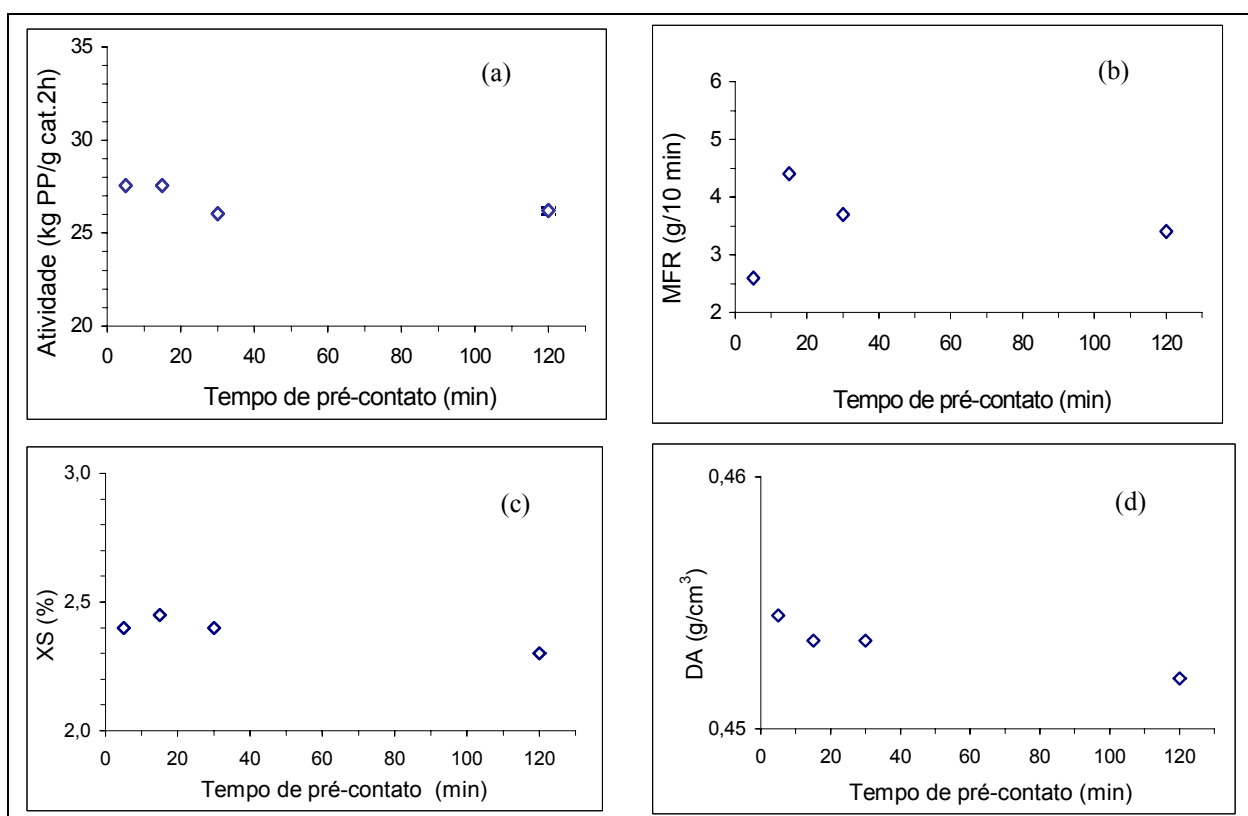


Figura 27 Influência do tempo de pré-contato na atividade do sistema catalítico  $\text{TiCl}_4\text{.MgCl}_2\text{.DI-TEA/CHMDS}$  (a), na taxa de fluidez (MFR) (b), nos solúveis em xileno (XS) (c) e na densidade aparente (DA) (d) do polipropileno produzido.



Os resultados obtidos indicam que o catalisador  $\text{TiCl}_4.\text{MgCl}_2.\text{DIBP}$  em estudo é bastante estável a temperatura de  $23^\circ\text{C}$ , uma vez que no intervalo de tempo de pré-contato de 5 a 15 min, não houve variação na atividade catalítica (Figura 27 a). Porém, tempos de pré-contato superiores, entre 15 a 120 min, ocasionaram uma tendência à redução desta na ordem de 5 %.

Em relação à taxa de fluidez (MFR) (Figura 27 b), verifica-se que o aumento no tempo de pré-contato de 5 para 10 minutos ocasiona um pequeno acréscimo nos valores obtidos para esta propriedade entre 5 a 15 min. Quanto às demais propriedades avaliadas, solúveis em xileno (XS) e densidade aparente (DA) (Figuras 27 c e d), verifica-se que mesmo ao elevar o tempo de pré-contato de 5 para 120 min, os valores das mesmas praticamente não oscilaram.

Sendo assim, apesar do tempo de pré-contato ser normalmente de 5 min, o que propicia melhor desempenho do catalisador, este pode ser estendido sem perda significativa da atividade catalítica e das propriedades taxa de fluidez, solúveis em xileno e densidade aparente.

### **5.3.2 Influência da temperatura de pré-contato**

Como já mencionado no item anterior, na produção industrial de polipropileno, o pré-contato entre o catalisador e o cocatalisador normalmente é realizado a baixas temperaturas utilizando-se um tempo de pré-contato em torno de 5 min. Para avaliar o efeito da temperatura de pré-contato na atividade catalítica e propriedades dos polímeros foram realizados testes utilizando-se temperaturas de pré-contato de 5, 10, 23 e  $35^\circ\text{C}$ .

A Figura 28 mostra a variação da atividade catalítica, da taxa de fluidez (MFR), dos solúveis em xileno (XS) e da densidade aparente (DA) do polipropileno produzido em função da temperatura de pré-contato, observando-se que a atividade catalítica é a variável dependente mais afetada.

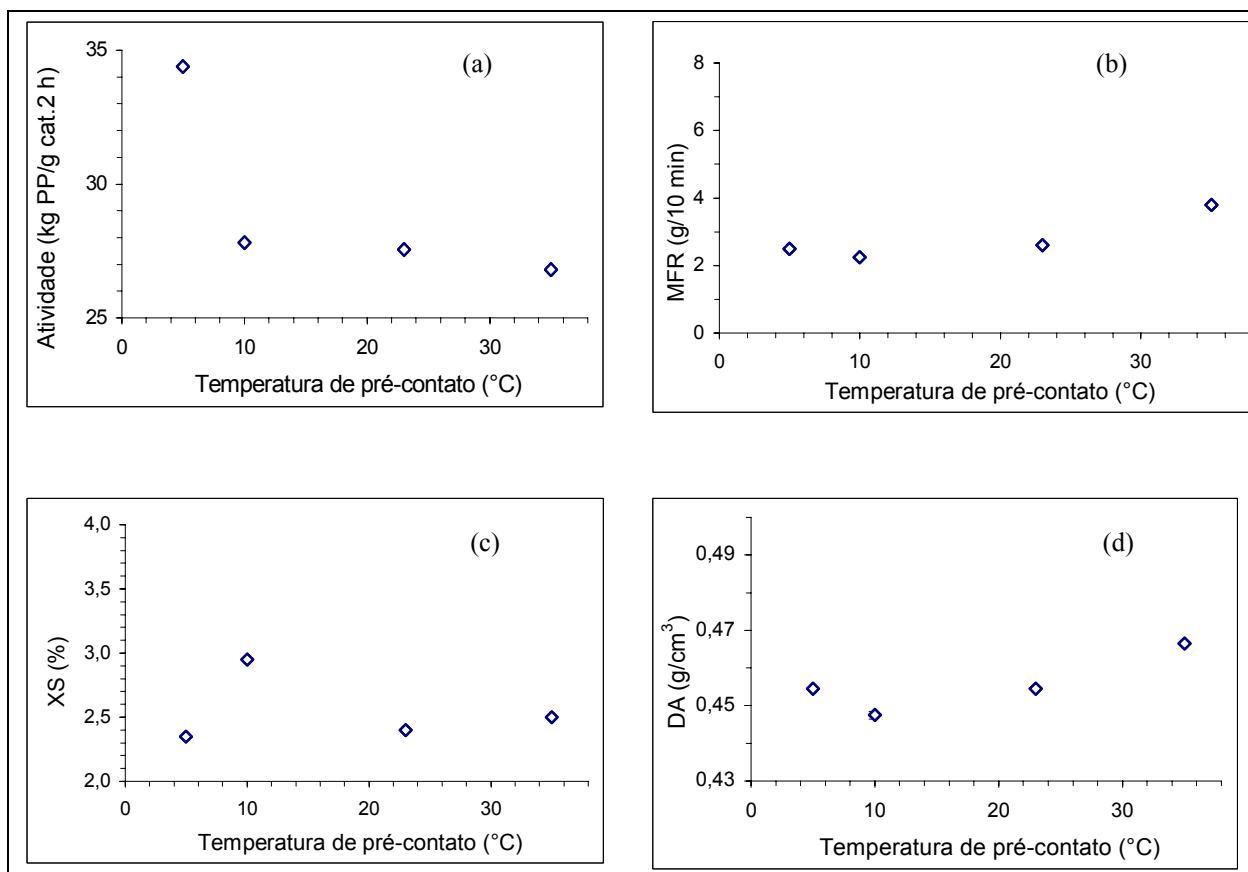


Figura 28 Influência da temperatura de pré-contato na atividade do sistema catalítico  $\text{TiCl}_4.\text{MgCl}_2.\text{DI-TEA/CHMDS}$  (a), na taxa de fluidez (MFR) (b), nos solúveis em xileno (XS) (c) e na densidade aparente (DA) (d) do polipropileno produzido.

Os resultados indicam que com o aumento da temperatura de pré-contato de 5 para 10°C ocorre uma queda da atividade catalítica (Figura 28 a) de aproximadamente 19 %, permanecendo praticamente constante para temperaturas entre 10 e 35°C.

Quanto à taxa de fluidez (MFR) (Figura 28 b), observa-se que ao elevar de 5 para 10 °C a temperatura de pré-contato entre o catalisador e o complexo TEA/CHMDS, mantém-se praticamente constantes os valores obtidos para esta propriedade, enquanto que para temperaturas superiores, obtém-se uma tendência a elevação destes.

Quanto ao teor de solúveis em xileno (XS) (Figura 28 c) observa-se que ao elevar-se a temperatura de pré-contato entre o catalisador e o complexo TEA/CHMDS, de 5 para 10 °C os valores obtidos para esta propriedade passam de 2,4 para 3,0 %. Para temperaturas superiores, entre 10 e 35 °C, ocorre uma pequena redução destes, passando de 3,0 para 2,5 %. Portanto, para a faixa de temperatura avaliada, não há variação significativa na formação de uma fração de PP mais ou menos solúvel em xileno.

Observou-se que há uma tendência de aumento da densidade aparente (DA) (Figura 28 d) do polipropileno produzido com o acréscimo da temperatura de pré-contato, entretanto, o método de análise empregado não é o mais adequado devido a sua baixa precisão.

Visando-se uma análise mais precisa da influência da temperatura de pré-contato no desempenho do sistema catalítico, os polímeros produzidos com as temperaturas de pré-contato de 5, 10 e 35°C foram analisados por GPC e <sup>13</sup>C NMR a fim de avaliar-se a influência da temperatura na massa molar e a microestrutura dos mesmos. A Tabela 10 mostra os valores de massas molares médias numéricas (Mn), ponderal (Mw) e de alta massa molar (Mz) e os percentuais de tríades *mm*, *mr* e *rr* e díades *m* e *r* dos polímeros produzidos.

Tabela 10 Massas molares e microestrutura de polipropilenos obtidos com temperaturas de pré-contato de 5, 10 e 35°C.

Temperatura pré-contato	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn -	<i>mm</i> (%)	<i>mr</i> (%)	<i>rr</i> (%)	<i>m</i> (%)	<i>r</i> (%)
5 °C	96.600	471.000	1.032.000	4	0,958	0,030	0,012	97,3	2,7
10 °C	88.000	414.000	975.000	5	0,942	0,041	0,017	96,3	3,7
35 °C	87.700	387.000	990.000	4	0,865	0,077	0,058	90,4	9,6

Condições de Reação: catalisador = ± 0,01 g; TEA/Ti = 800, TEA/CHMDS = 20; propeno = 1200 g; hidrogênio = 0,089 g; T = 70°C; t = 2 h; atmosfera de pré-contato N<sub>2</sub>, Reator 4 L em aço inox. Ordem de adição dos componentes: complexo catalítico, hidrogênio, propeno, agitação, 70°C.

Os resultados das massas molares por GPC indicam uma tendência ao decréscimo da massa molar do polímero com o acréscimo da temperatura de pré-contato, o que pode ser atribuído à uma maior concentração relativa de sítios catalíticos, de um modo geral, com maior constante de transferência para o hidrogênio, resultando em menor massa molar média.

Por outro lado, observa-se uma diminuição da isotaticidade do polímero (diminuição do percentual da tríade *mm* e díade *m*) com aumento da fração de polipropileno atático (tríade *mr*) e sindiotático (tríade *rr* e díade *r*), o que mostra que a temperatura de pré-contato tem influência no tipo de centros ativos formados. Estes resultados estão coerentes com o fato de que o polipropileno atático e sindiotático normalmente têm menores massas molares que o polipropileno isotático, apesar das frações dos dois primeiros por si só não serem determinantes para a tendência observada nos valores das massas molares, ou seja,

decréscimo das massas molares com o aumento da temperatura de pré-contato, o que pode ser atribuído também a uma maior transferência de cadeia em temperaturas superiores.

O decréscimo observado para os percentuais das tríades *mm* e díades *m*, implica numa diminuição da isoespecificidade do catalisador. Essa pode ser conseqüência de uma maior extração do doador de elétrons interno (DI) do catalisador pelo doador de elétrons externo (DE), o qual tem grande influência na determinação da estereoespecificidade do sistema catalítico, à medida que aumenta a temperatura de pré-contato.

Os resultados obtidos permitem concluir que um aumento de 5 para 10°C na temperatura de pré-contato entre o catalisador e o cocatalisador ocasionou uma queda da atividade e da estereoespecificidade do catalisador. Para temperaturas de pré-contato da ordem de 10 a 35°C praticamente não houve variação da atividade catalítica, porém ocorre uma diminuição da estereoregularidade do polipropileno, sendo, portanto, preferível temperaturas de pré-contato de até 5°C para o sistema catalítico  $\text{TiCl}_4\cdot\text{MgCl}_2\cdot\text{DIBP}\cdot\text{TEA}/\text{CHMDS}$ .

#### **5.4 Efeito da Estrutura do Grupo Hidrocarboneto R do DE ( $\text{R}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ ) no Desempenho do Sistema Catalítico $\text{TiCl}_4\cdot\text{MgCl}_2\cdot\text{DIBP}\cdot\text{TEA}/\text{DE}$**

Conforme mencionado anteriormente, os DE em estudo nesta dissertação são o Diciclopentildimetoxisilano (DCPDS), o Di-n-propildimetoxisilano (DPDS) e o 3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxisilano (FPMDS), sendo o Ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDS) utilizado como DE de referência. Os grupos hidrocarboneto destes DE são, respectivamente, o ciclopentil, o n-propil, o 3,3,3-trifluorpropil e metil e o ciclo hexil e metil. Estes diferem entre si devido a fatores eletrônicos e estruturais, estando este último relacionado ao volume e à largura (extremidade entre os hidrogênios mais externos) e, conseqüentemente no seu poder de desativação de centros ativos não isoespecíficos. As estruturas desses grupos são cíclicas ou lineares. O CHMDS possui um grupo cíclico, o ciclo hexil, que pode assumir configuração *cis* (barco) ou *trans* (cadeira) e um grupo extremamente pequeno, o grupo metil. O DCPDS possui dois grupos hidrocarbonetos idênticos que são cíclicos e volumosos, o ciclo pentil. O DPDS possui dois grupos lineares n-propila, sendo estes de largura média e não muito volumosos, podendo assumir configuração zig-zag. O FPMDS possui um grupo metila e um hidrocarboneto linear com carbono terminal volumoso,

o 3,3,3-trifluorpropil, que deve aumentar o impedimento estérico em relação ao grupamento n-propila além de efeitos eletrônicos devido à eletronegatividade do flúor. Como se pode verificar, o tipo de grupos hidrocarbonetos presentes nos DE avaliados varia significativamente.

As polimerizações foram realizadas segundo as condições de polimerização definidas previamente, utilizando-se r.m. Al/Ti igual a 800 e tempo e temperatura de pré-contato iguais a 5 min e 23°C, respectivamente. Visando evitar possíveis contaminações oriundas do resfriamento do sistema optou-se por efetuar as polimerizações a temperatura ambiente (23°C). A concentração de DE no meio de polimerização foi variada de forma a obter-se diferentes razões molares TEA/DE (ou r.m. Al/Si), visto tratar-se de um parâmetro crítico para o desempenho do sistema catalítico, em particular a atividade e estereoespecificidade do catalisador. As razões molares TEA/DE avaliadas foram 10, 20 e 40, sendo a segunda da mesma ordem de grandeza daquelas utilizadas industrialmente. Foram realizadas no mínimo duas polimerizações para cada condição ou até obter-se um coeficiente de variação entre os valores de atividade catalítica inferior a 13 %.

As propriedades dos polipropilenos foram determinadas no mínimo para duas amostras obtidas, satisfazendo a condição preestabelecida de coeficiente de variação para a atividade catalítica. A Tabela 11 apresenta os resultados de atividade catalítica e das propriedades taxa de fluidez (MFR), solúveis em xileno (XS) e densidade aparente (DA) dos polipropilenos obtidos com o catalisador  $MgCl_2.TiCl_4.DIBP$ . As figuras 29 a 31, mostram a os resultados em função das razões molares TEA/DE testadas, sendo os valores médios daqueles obtidos.

Tabela 11 Influência da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE ( $R_2Si(OMe)_2$ ) no desempenho do catalisador  $TiCl_4.MgCl_2.DIBP-TEA/DE$

DE - doador elétrons externo	Teor DE $10^{-4}$ (móis)	Al/DE (r.m)	Atividade Catalítica (kg PP/g cat)	MFR (g/10 min)	XS (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
CHMDS	6,56	10	29,7	4,7	2,0	0,45
			34,7	4,2	1,9	0,45
	3,28	20	27,9	4,4	2,4	0,46
			32,3	3,4	2,3	0,47
			36,5	5,1	1,7	0,45
	1,64	40	42,0	3,8	2,0	0,45
38,9			6,4	2,3	0,46	
DCPDS	6,56	10	32,7	0,5	1,8	0,45
			33,3	0,7	1,5	0,47
	3,28	20	35,5	1,0	2,0	0,46
			41,1	0,9	1,5	0,46
			39,0	1,2	2,0	0,46
	1,64	40	47,1	1,6	1,9	0,46
DPDS	6,56	10	40,1	1,6	2,7	0,46
			35,1	1,6	2,5	0,45
	3,28	20	29,2	2,3	2,5	0,45
			31,4	1,2	2,7	0,46
			36,4	2,4	2,4	0,45
	1,64	40	35,3	2,6	3,1	0,46
35,0			2,7	3,1	0,46	
FPMDS	6,56	10	24,7	13	4,2	0,44
			23,4	8,9	4,6	0,44
	3,28	20	23,2	9,0	4,7	0,46
			28,4	14	4,3	0,44
			23,4	11	4,3	0,44
	1,64	40	33,7	10	4,6	0,45
29,6			9,2	5,9	0,44	

Condições de Reação: catalisador =  $\pm 0,01$  g; TEA = 0,75 g ( $6,66 \cdot 10^{-3}$  móis); TEA/Ti = 800; propeno = 1200 g; hidrogênio = 0,089 g; T = 70°C; t = 2 h; atmosfera de pré-contato  $N_2$ , Reator 4 L em aço inox. Ordem de adição dos componentes: complexo catalítico, hidrogênio e propeno.

#### 5.4.1 Efeito da estrutura do DE na atividade catalítica

Dentre os DE testados, o CHMDS, utilizado como DE de referência, tem a maior aplicação industrial por possibilitar boa atividade e estereoespecificidade ao catalisador. Os demais DE testados nesta dissertação, segundo a literatura, apresentam determinadas peculiaridades, sejam elas em termos de atividade catalítica e/ou características do PP produzido.

Para se analisar o efeito do tipo de doador de elétrons externo (DE) ou mais precisamente a estrutura do grupo R do DE sobre a atividade catalítica, esta foi avaliada

variando-se a razão molar (r.m) TEA/DE acarretando, portanto, uma variação da concentração de DE no meio, sendo esta duplicada ou reduzida à metade, comparativamente à condição padrão usual, ao empregar-se r.m. TEA/DE igual a 10 e 40. A Figura 29 mostra a variação da atividade catalítica em função da razão molar TEA/DE para os diferentes DE, ou seja, CHMDS, DCPDS, DPDS e FPMDS.

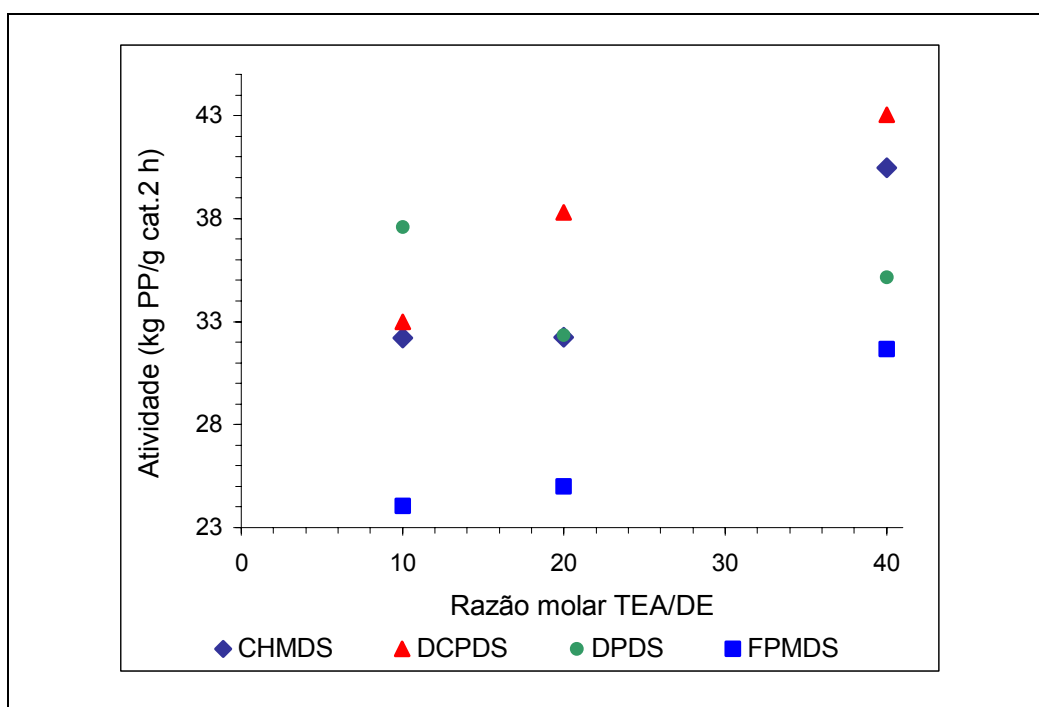


Figura 29 Efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE ( $R_2Si(OMe)_2$ ) na atividade do catalisador  $MgCl_2.TiCl_4.DIBP-TEA/DE$  para R= ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS), di-n-propil (DPDS) e 3,3,3-trifluorpropil e metil (FPMDS).

Conforme já esperado, devido ao fato de que cada DE testado possui peculiaridades próprias, o complexo catalítico apresentou comportamentos distintos em função do tipo deste e da razão molar TEA/DE.

No caso do CHMDS, cujos grupos R são iguais ao ciclohexil e ao metil, observa-se que com o aumento da razão molar TEA/CHMDS de 10 para 20 praticamente não houve variação na atividade catalítica. Entretanto, o acréscimo de 20 para 40 provocou um aumento de aproximadamente 26 % nos valores obtidos para atividade catalítica, alcançando valores de aproximadamente 40 kg PP/g cat.2 h. Esta variação mostra que a diminuição da concentração de DE no meio favorece a atividade catalítica e a influência deste sobre os centros ativos de polimerização diminuindo a concentração dos mesmos ou reduzindo sua constante de velocidade de polimerização.

Para o DCPDS, cujos grupos R são iguais ao ciclopentil, observa-se um aumento crescente dos valores de atividade catalítica com o acréscimo da razão molar TEA/DE. Quando esta é igual a 40 a atividade catalítica obtida foi de 43 kg PP/g cat.2 h, sendo da mesma ordem daquela obtida com o CHMDS. Em uma análise comparativa entre o CHMDS e o DCPDS, verifica-se que o segundo apresenta uma diferença mais significativa (19 %) para a razão molar TEA/DE igual a 20. Entretanto esta diferença cai para 9 % quando se considera o percentual médio de acréscimo de atividade catalítica para todas as razões molares TEA/DE testadas. O fato do DCPDS propiciar valores superiores de atividade catalítica pode ser atribuído ao maior impedimento estérico ocasionado pela presença dos dois grupos cíclicos pentil, comparativamente ao CHMDS, o qual possui um grupo cíclico hexil e outro extremamente pequeno, o metil com inibição de centros ativos menos estereoespecíficos e possível transformação destes em centros ativos de maior atividade.

No caso do DPDS, onde os grupos R são iguais somente ao n-propil, verifica-se uma diminuição da atividade catalítica com a razão molar TEA/DPDS. Entretanto, em uma análise comparativa deste com o CHMDS, verifica-se que para ambos DE empregados a atividade catalítica obtida para razão molar TEA/DE igual a 20 foi a mesma, da ordem de 32 kg PP/g cat.2 h. O DPDS apresentou desempenho aquém do esperado, pois segundo dados da literatura [72] ele se destacaria pelos elevados valores de atividade do sistema catalítico. Entretanto com o catalisador utilizado nesta dissertação não se mostrou efetivo na formação de centros ativos de alta atividade, não apresentando bom impedimento estérico ou ativação seletiva. Cabe salientar que a produção deste DE em nível industrial não foi levada adiante devido ao mau desempenho deste DE em testes realizados posteriormente ao depósito da Patente [72] de obtenção de polipropileno com o uso do mesmo.

O DPDS foi o único DE cuja presença no meio propiciou tendência do aumento da atividade catalítica diferentemente dos demais.

Em relação ao FPMDS, cujos grupos R são o trifluorpropil e o metil, com o aumento da razão molar TEA/FPMDS de 10 para 20, não houve variação na atividade catalítica. Entretanto, ao se alterar a razão de 20 para 40, observou-se um aumento de aproximadamente 27 % na atividade catalítica, sendo esta ao redor de 32 kg PP/g cat.2 h. Ao comparar-se os valores de atividade catalítica obtidos com o CHMDS e o FPMDS, verifica-se que com o último os valores foram inferiores em aproximadamente 23 % para todas as razões molares TEA/DE testadas. Este fato não deve estar relacionado apenas a fatores estéricos, mas também a fatores eletrônicos devido à presença do flúor, o qual possui elevada



eletronegatividade, o que deve diminuir o poder de complexação e inserção do propeno no centro ativo, com conseqüente diminuição da atividade do catalisador.

Considerando os DE testados, os quais apresentam diferentes estruturas, verifica-se que para o R igual ao ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS) e trifluorpropil e metil (FPMDS) obtém-se um aumento da atividade catalítica com o aumento da razão molar TEA/DE ou com a diminuição da concentração do DE no meio. Nestes casos, altas concentrações de DE como nas razões molares TEA/DE da ordem de 10, ocasionam o envenenamento ou a desativação de determinados sítios catalíticos. Este efeito é levemente superior para o FPMDS, onde observa-se uma queda de 24 % na atividade catalítica ao se comparar resultados de razão TEA/DE de 40 para 10. Para o DCPDS esta redução na atividade catalítica é da ordem de 23 % e para o CHMDS é de 20 %. Portanto, na faixa avaliada, independentemente do DE empregado, a redução da atividade catalítica com o aumento da concentração do DE no meio é da mesma ordem de grandeza.

Considerando-se o emprego usual da razão molar TEA/DE igual a 20, muito empregada industrialmente para o catalisador em estudo, observa-se que o DCPDS é o DE que propicia maior atividade catalítica (38 kg PP/g cat.2 h), seguido do CHMDS e do DPDS, cujas atividades catalíticas foram ao redor de 32 kg PP/g cat.2 h e, finalmente, o FPMDS com atividade catalítica de 25 kg PP/g cat.2 h.

#### **5.4.2 Efeito da estrutura do DE nas características do PP produzido**

Visando-se avaliar o efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto do DE sobre as características do PP produzido, os mesmos foram analisados quanto aos solúveis em xileno (XS), taxa de fluidez (MFR) e densidade aparente (DA), as quais sofrem influência da microestrutura e da massa molar do polímero, ambos determinados pelo tipo de complexo catalítico, para o caso de igual concentração de hidrogênio.

A Figura 30 mostra a variação do teor de solúveis em xileno (XS) dos polipropilenos obtidos com os DE (CHMDS, DCPDS, DPDS e FPMDS) em função das razões molares TEA/DE testadas, as quais foram 10, 20 e 40.

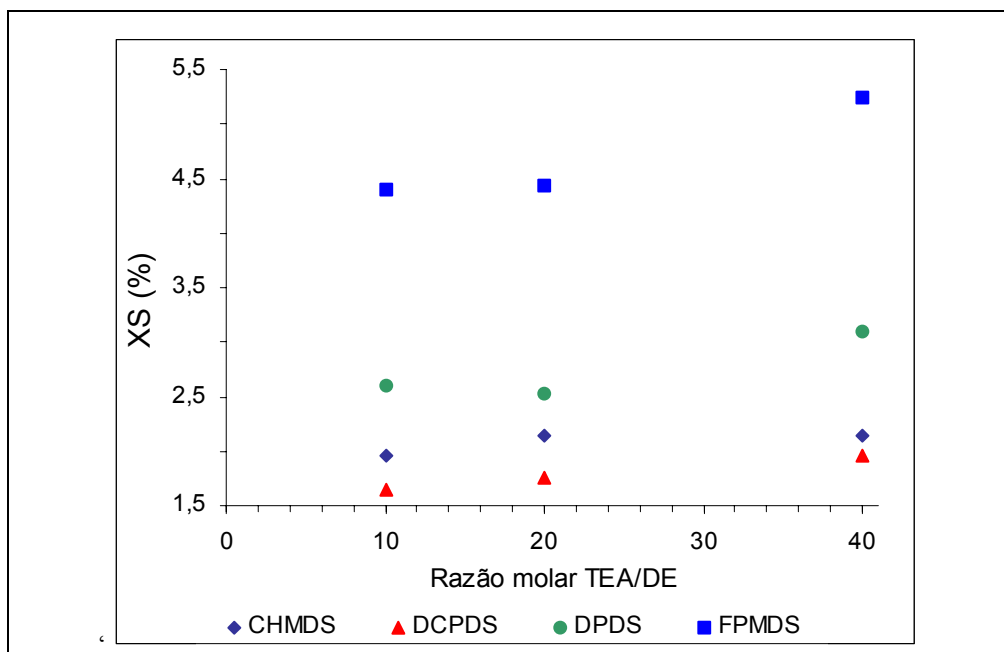


Figura 30 Efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE ( $R_2Si(OMe)_2$ ) nos solúveis em xileno (XS) do polipropileno produzido. (R= ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS), di-n-propil (DPDS) e trifluorpropil e metil (FPMDS)).

Para o polipropileno produzido com o DE CHMDS, que possui grupos R iguais ao ciclohexil e ao metil, praticamente não se observou variação dos solúveis em xileno (XS) ao empregar razões molares TEA/DE na faixa de 10 a 40. Nessa faixa, a variação dos XS foi praticamente nula, variando entre 2,0 e 2,2 %, podendo dizer que a mesma foi constante.

Ao empregar-se o DE DCPDS, cujo grupo R é igual ao ciclopentil, o teor de solúveis em xileno (XS) manteve-se praticamente constante para razões molares TEA/CHMDS de 10 e 40, sendo que as pequenas diferenças observadas devem ser atribuídas à imprecisão analítica. Em uma análise comparativa com o CHMDS, verifica-se que devido ao maior impedimento estérico o DCPDS propicia menores valores de XS e, portanto, confere ao catalisador maior estereoespecificidade ou melhor controle da estereoregularidade do polímero obtido. Para as razões molares TEA/DE empregadas, o XS dos polímeros obtidos com o CHMDS variou entre 2,0 a 2,2 %, enquanto que ao usar o DCPDS esta variação foi de 1,7 a 2,0 %.

Para o catalisador com o DE DPDS, onde o grupo R é igual somente ao n-propil, o teor de XS também manteve-se praticamente constante para razões molares de TEA/DPDS de 10 e 20. Para razão molar TEA/DPDS igual a 40 observa-se um incremento dos XS, sendo os valores máximos atingidos de 3,1 %. Em uma análise comparativa com o CHMDS, verifica-se que com o DPDS obtém-se polipropileno com valores superiores de XS e, portanto, este DE em baixa concentração no meio confere ao catalisador empregado pior controle da

estereoregularidade. Para as razões molares TEA/DPDS empregadas neste caso o XS dos polímeros obtidos variou de 2,5 a 3,1 %.

Para o polipropileno produzido com o DE FPMDS, cujo grupo R é o trifluorpropil e o metil, o teor de solúveis em xileno (XS) manteve-se também constante para razões molares TEA/DE de 10 a 20. Para razões molares superiores observa-se uma tendência ao aumento desta propriedade, sendo o valor máximo atingido de XS igual a 5,3 %. Em uma análise comparativa com o CHMDS, verifica-se que o FPMDS propicia valores superiores de XS e, portanto, menor controle da estereoregularidade do polímero obtido. Para as razões molares TEA/DE empregadas o XS dos polímeros obtidos com o FPMDS variou de 4,4 a 5,3 %, sendo esta a maior entre todas aquelas observadas com os outros DE.

Considerando os DE testados, os quais apresentam diferentes estruturas, verifica-se que o DCPDS foi o que propiciou ao sistema catalítico melhor controle da estereoregularidade dos polipropilenos produzidos. Seguido do CHMDS, do DPDS e por último do FPMDS. Este fato pode ser um indicativo de que, para o sistema catalítico empregado, um DE contendo hidrocarboneto cíclico como grupo R confere maior estereoespecificidade ao catalisador, o que propicia melhor controle da estereoregularidade do polipropileno.

De uma forma geral observou-se que para os quatro DE testados nesta dissertação, praticamente não houve variação nos solúveis em xileno ao se aumentar a razão molar TEA/DE de 10 para 20. Entretanto ao empregar-se concentrações de DE inferiores àquelas nestas razões, ou seja as obtidas com emprego de razões molares TEA/DE da ordem de 40, observa-se um leve aumento nos valores desta propriedade. Este fato pode ser atribuído à baixa concentração de DE para formação do complexo DE/TEA e, conseqüentemente, para estabilização dos sítios catalíticos estereoespecíficos, envenenamento de centros ativos não isoespecíficos ou transformação destes.

A Figura 31 mostra a variação da taxa de fluidez (MFR) dos polipropilenos obtidos com os DE CHMDS, DCPDS, DPDS e FPMDS em função das razões molares TEA/DE testadas empregando-se sempre a mesma concentração de hidrogênio.

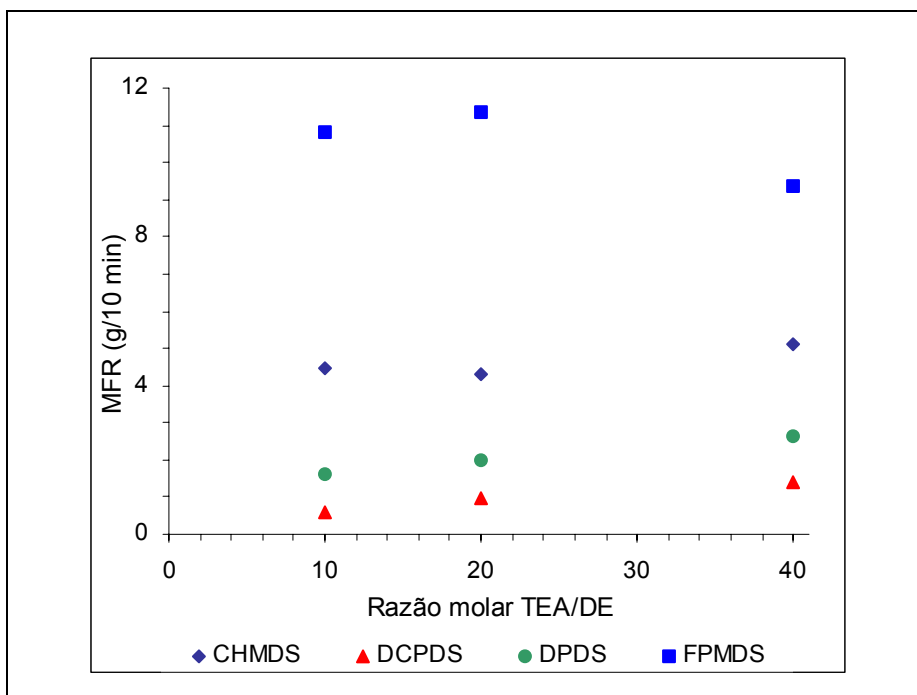


Figura 31 Efeito da estrutura do grupo hidrocarboneto R do DE ( $R_2Si(OMe)_2$ ) na taxa de fluidez (MFR) do polipropileno produzido. (R= ciclohexil e metil (CHMDS), dicitlopentil (DCPDS), di-n-propil (DPDS) e trifluorpropil e metil (FPMDS)).

A taxa de fluidez (MFR) dos polipropilenos obtidos na presença do DE CHMDS que possui grupo R igual ao ciclohexil e ao metil, praticamente não variou ao empregar-se razões molares TEA/DE na faixa de 10 a 20. Nessa faixa não houve variação do MFR, sendo de 4,4 a 4,3 g/10 min. Entretanto, ao empregar-se razão molar TEA/CHMDS igual a 40 onde a concentração de DE no meio é inferior às anteriores, obtém-se um aumento no valor obtido para esta propriedade (5,1 g/10 min), sendo este um indicativo que a redução da concentração do DE CHMDS no meio favorece a transferência de cadeia e, conseqüentemente, a obtenção de polímeros com maior taxa de fluidez.

Para o catalisador com o DE DCPDS, cujo grupo R é o ciclopentil, os resultados de taxa de fluidez (MFR) indicam um aumento nos valores para esta propriedade com a razão molar TEA/DE, sendo estes sempre inferiores aos obtidos ao empregar-se os demais DE testados nesta dissertação. Para r.m. TEA/DCPDS igual a 40 o MFR do polipropileno foi de 1,4 g/10 min. Em uma análise comparativa com o CHMDS e os demais DE, verifica-se que com o DCPDS o complexo catalítico apresenta a menor sensibilidade ao hidrogênio. Para as razões molares TEA/DE empregadas, o MFR dos polímeros obtidos com a presença de CHMDS variou entre 4,3 a 5,1 g/10 min enquanto que ao empregar o DCPDS esta variação foi de 0,6 a 1,4 g/10 min. Neste caso, quando o grupo R é igual ao ciclopentil em vez do

grupo hexil e metil, ocorre menor transferência de cadeia para o hidrogênio e uma concentração mínima de DE no meio já inibe esta.

Assim como observado para o DCPDS quando o catalisador contendo como DE o DPDS cujo grupo R é o n-propil, ocorre um leve aumento da taxa de fluidez (MFR) com a relação TEA/DPDS ou diminuição do DE no meio, sendo esta na ordem de 2,7 g/10 min para a razão molar TEA/DE igual a 40. Comparativamente ao CHMDS, verifica-se que o DPDS apresenta também menor sensibilidade ao hidrogênio. Para as razões molares TEA/DE na ordem de 10 a 40, o MFR dos polímeros obtidos na presença de DPDS foi de 1,6 a 2,7 g/10 min. Assim o n-propil como grupo R tem efeito intermediário ao ciclopentil e o ciclohexil e metil na transferência de cadeia ao hidrogênio.

Para o FPMDS quando os grupos R são iguais ao trifluorpropil e o metil verifica-se os maiores valores de taxa de fluidez (MFR) e uma leve diminuição destes com a razão molar TEA/FPMDS. Os resultados obtidos variaram entre 11 a 9 g/10 min à medida que houve um aumento da razão molar TEA/DE de 10 para 40. Neste caso com o FPMDS existe maior facilidade de transferência de cadeia para o hidrogênio, provavelmente devido à eletronegatividade do grupo e efeito eletroretirador, deixando o centro ativo mais susceptível à coordenação e inserção de hidrogênio neste.

Considerando os DE testados, os quais apresentam diferentes estruturas, verifica-se que o FPMDS é o que apresenta maior sensibilidade ao hidrogênio, seguido do CHMDS, do DPDS e, por último, do DCPDS.

Ao comparar o desempenho do DCPDS e o FPMDS, verifica-se que estes apresentam influência oposta frente à atividade catalítica e às propriedades taxa de fluidez e solúveis em xileno. O DCPDS é o que apresenta maior atividade catalítica e melhor controle da estereoregularidade do polímero e a menor sensibilidade ao hidrogênio, enquanto que o FPMDS apresenta menor atividade catalítica e controle da estereoregularidade do polímero e maior sensibilidade ao hidrogênio, o que mostra que a eletronegatividade do grupo R diminui a atividade catalítica ou capacidade de coordenação de espécies doadoras no centro ativo.

Ao avaliar o desempenho do sistema catalítico quanto à densidade aparente (DA) do polipropileno produzido com o emprego dos DE CHMDS, DCPDS, DPDS e FPMDS e variando a concentração destes no meio de polimerização praticamente não houve variação nos valores obtidos para esta propriedade, sendo os mesmos da ordem de 0,45 g/cm<sup>3</sup>.

## 5.5 Efeito da Adição de Hidrogênio no Desempenho do Sistema Catalítico

Com o intuito de avaliar o efeito da adição de hidrogênio sobre a performance do sistema catalítico foram realizadas polimerizações de propeno variando-se apenas a concentração de hidrogênio. O DE empregado para este estudo foi o FPMDS pelo fato do mesmo ter sido citado na literatura e ter apresentado neste trabalho maior sensibilidade ao hidrogênio.

As polimerizações foram realizadas de acordo com a condição padrão descrita anteriormente, ou seja, temperatura de 70°C por um período de 2 h sob agitação de 600 rpm, variando-se a concentração de hidrogênio de 0,004 a 0,019 % em massa (propeno/hidrogênio). Para cada condição testada foi realizada uma única polimerização. A Tabela 12 apresenta os resultados de atividade catalítica e das propriedades taxa de fluidez (MFR) e solúveis em xileno (XS) analisadas para os polipropilenos obtidos ao variar a concentração de hidrogênio do meio de polimerização.

Tabela 12 Influência da concentração de hidrogênio no desempenho do sistema catalítico MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP-TEA/FPMDS.

Quantidade de hidrogênio (% em massa C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> )	Atividade (kg PP/g cat.2 h)	Taxa de Fluidez (MFR, em g/10 min)	Solúveis em Xileno (XS, em %)
0,004	12,4	0,8	6,4
0,008	23,9	5,7	4,9
0,014	30,9	17,0	4,0
0,019	16,6	28,0	4,5

Condições de Reação: catalisador = ± 0,01 g; TEA = 0,75 g TEA/Ti = 800, propeno = 1200 g; T = 70°C; t = 2 h; atmosfera de pré-contato N<sub>2</sub>, Reator 4 L em aço inox. Ordem de adição dos componentes: complexo catalítico, hidrogênio e propeno.

A Figura 35 mostra a variação da atividade catalítica, da taxa de fluidez (MFR) e solúveis em xileno (XS) dos polipropilenos produzidos em função da concentração de H<sub>2</sub>, sendo que todos apresentaram uma variação significativa com o aumento desta.

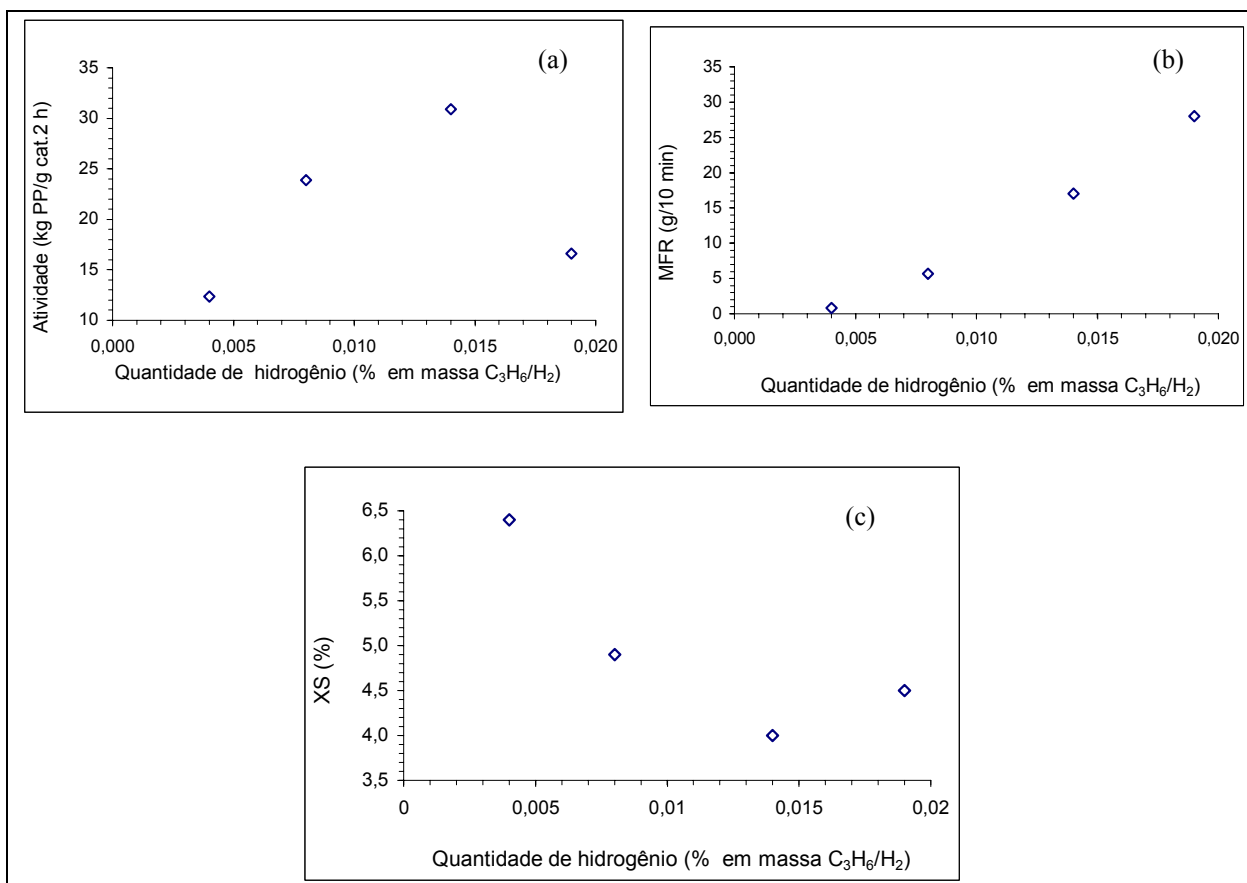


Figura 32 Influência da adição de hidrogênio na atividade do sistema catalítico  $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2\text{-DIBP-TEA/FPMDs}$  (a), na taxa de fluidez (MFR) (b) e nos solúveis em xileno (XS) (c) do polipropileno obtido.

O catalisador apresentou um valor máximo de atividade catalítica (Figura 32 a), no intervalo de concentração de hidrogênio testada, para a concentração de 0,014 % em massa ( $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2$ ). Após esta a mesma decresce de 37 para 17 kg PP/g cat. 2 h. Esta diminuição da atividade catalítica com o aumento da concentração de hidrogênio deve-se à maior competitividade do  $\text{H}_2$  com relação ao propeno pelo centro ativo com redução da incorporação deste último.

Conforme já discutido e apresentado na literatura, em polimerizações de propeno, a adição de hidrogênio promove a ativação de determinados sítios catalíticos que durante esta se tornam dormentes e, conseqüentemente, observa-se um aumento da atividade catalítica. Estes sítios dormentes se formam devido à isomerização da última unidade monomérica inserida, a qual não é deslocada por uma nova inserção de propeno. O hidrogênio tem força suficiente, ou uma adsorção/inserção privilegiada ou mais facilitada quando comparado ao propeno. Este termina a cadeia em crescimento e libera novamente o centro ativo, sendo do tipo Ti-H, o qual tem facilidade em iniciar uma nova cadeia polimérica. O maior efeito do hidrogênio sobre a

atividade catalítica pode ser atribuído ao grupo hidrocarboneto 3,3,3 trifluorpropil, o qual, através do efeito dos átomos de flúor sobre o oxigênio do grupo alcoxi deve favorecer a ação do hidrogênio sobre o centro ativo dormente na ativação deste. Este efeito corrobora a idéia de que, de uma forma ou outra, o DE faz parte da vizinhança do centro ativo, entretanto, a estrutura do mesmo torna-se complexa e de difícil proposição estrutural, prevendo-se a interação de vários compostos ou espécies envolvidas.

Em relação à taxa de fluidez (MFR) (Figura 32 b), observa-se um incremento linear desta propriedade à medida que se eleva a concentração de hidrogênio no meio de polimerização de 0,004 para 0,019 % em massa (% em massa  $C_3H_6/H_2$ ), aumentando de 0,8 para 28 g/10 min. Esta variação é uma consequência direta do aumento da concentração de hidrogênio no meio e à maior transferência de cadeia ao hidrogênio, a qual pode ser favorecida pelo tipo de DE e está de acordo com o discutido anteriormente.

Quanto aos solúveis em xileno (XS) (Figura 32 c), a redução desses valores com a elevação da concentração de hidrogênio no meio de polimerização de 0,004 para 0,014 % em massa (% em massa  $C_3H_6/H_2$ ) foi inesperada, uma vez que o aumento da concentração de hidrogênio leva a um aumento do MFR devido a menor massa molar do polímero formado. A diminuição dos solúveis em xileno para concentrações de hidrogênio na faixa de 0,004 a 0,014 % em massa (% em massa  $C_3H_6/H_2$ ), apesar da produção de cadeias com menor massa molar, pode ser atribuída a uma diminuição da fração atática e o aumento da estereoregularidade do polipropileno devido à ativação dos sítios dormentes, os quais, conforme discutido na revisão bibliográfica, são sítios altamente estereoespecíficos que tornaram-se dormentes após a inserção irregular 2,1 do propeno à cadeia polimérica.

O comportamento observado para o XS é inversamente proporcional ao da atividade catalítica. Até 0,014 % em massa (% em massa  $C_3H_6/H_2$ ), obtém-se um acréscimo nos valores de atividade catalítica com decréscimo da fração de polipropileno atático ou de baixa massa molar, reduzindo-se os valores de XS. Para concentrações de hidrogênio superiores ocorre um efeito inverso: queda na atividade catalítica e aumento no XS, o que pode ser relacionado à desativação dos centros ativos iso-específicos pelo hidrogênio ou competitividade deste com o monômero.



Para visualizar melhor o efeito da adição de hidrogênio sobre a massa molar do PP, os polímeros produzidos nesta etapa foram analisadas por GPC. A Tabela 13 mostra os valores das massas molares dos polímeros produzidos com diferentes quantidades de hidrogênio.

Tabela 13 Efeito da concentração de hidrogênio nas massas molares médias dos polímeros obtidos com o sistema catalítico  $MgCl_2.TiCl_4.DIBP-TEA/FPMDs$ .

Quantidade de hidrogênio (% em massa $C_3H_6/H_2$ )	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn -
0,004	143.500	608.000	1.731.000	4
0,008	97.300	323.000	819.000	3
0,014	78.500	236.000	616.000	3
0,019	42.300	200.000	589.000	5

Condições de Reação: catalisador =  $\pm 0,01$  g; TEA = 0,75 g TEA/Ti = 800, propeno = 1200 g; T = 70°C; t = 2 h; atmosfera de pré-contato  $N_2$ , Reator 4 L em aço inox. Ordem de adição dos componentes: complexo catalítico, hidrogênio e propeno.

Os resultados das massas molares médias indicam uma redução da molar do polímero à medida em que se eleva a concentração de hidrogênio no meio de polimerização de 0,004 para 0,019 % em massa ( $C_3H_6/H_2$ ). Estes valores estão coerentes com os resultados de MFR.

Para fins de comparação, foi também analisada por GPC uma amostra de PP produzida com o emprego do doador de elétrons externo CHMDS e adição de 0,008 % em massa ( $C_3H_6/H_2$ ) de hidrogênio. A polidispersão (Mw/Mn) do PP obtido com o emprego do CHMDS foi igual a 4, sendo esta levemente superior àquela ao empregar FPMDS e a mesma concentração de hidrogênio. Estes resultados estão de acordo com a literatura [69], pois segundo esta o FPMDS possibilita a produção de PP com distribuição de massas molares inferior à dos PP produzidos com o CHMDS.

## 6 CONCLUSÃO

Os testes realizados com emprego dos DE tipo dimetoxisilanos Diciclopentildimetoxisilano (DCPDS), Di-n-propildimetoxisilano (DPDS), 3,3,3-Trifluorpropilmetildimetoxisilano (FPMDS) e Ciclohexilmetildimetoxisilano os quais diferem pelos grupos hidrocarbonetos, permitiu correlações entre as estruturas destes DE e a atividade do sistema catalítico  $TiCl_4.MgCl_2.DIBP - TEA/DE$  na polimerização do propeno, bem como sobre as características dos polímeros produzidos. Constam, a seguir, as principais conclusões obtidas.

- O CHMDS, o DCPDS e o FPMDS propiciam um aumento da atividade catalítica com o aumento da razão molar TEA/DE ou com a diminuição da concentração do DE no meio. Considerando a razão molar TEA/DE igual a 20 para o sistema catalítico em estudo com o DCPDS como DE observou-se maior atividades catalítica (38 kg PP/g cat.2 h), seguida daquelas com o CHMDS e o DPDS, cujas atividades catalíticas foram ao redor de 32 kg PP/g cat.2 h e, por último, com o FPMDS, cuja atividade catalítica foi de 25 kg PP/g cat.2 h.
- O FPMDS é o DE que apresentou maior sensibilidade ao hidrogênio, seguido do CHMDS, do DPDS e, por último, do DCPDS, provavelmente devido ao seu grupo hidrocarboneto R (trifluorpropil) ser mais eletroretirador.
- De uma forma geral, praticamente não houve variação nos solúveis em xileno ao se aumentar a razão molar TEA/DE de 10 para 20 ou diminuir a concentração de DE no meio. Entretanto para razões superiores a esta obtém-se um aumento nos valores obtidos para esta propriedade. O DCPDS que possui os dois grupos R iguais ao ciclopentil foi o que propiciou melhor controle da estereoregularidade do PP. Seguido pelo o CHMDS, o DPDS e por último o FPMDS.
- Razões molares Al/Ti superiores a 800 não têm influência significativa na atividade catalítica do sistema empregado, bem como nas propriedades dos PP avaliadas (MFR, XS e DA).

- Em relação às condições de pré-contato entre o catalisador e o cocatalisador concluiu-se que o sistema catalítico empregado é bastante estável, sendo que o melhor desempenho obtido foi observado ao empregar-se temperaturas de pré-contato de 5°C por um período de 5 min.
- A adição de pequenas quantidades de hidrogênio (0,014 % em massa C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>) ao sistema catalítico MgCl<sub>2</sub>.TiCl<sub>4</sub>.DIBP – TEA/FPMDS possibilitou um aumento significativo da atividade catalítica. Entretanto, para quantidades superiores deste componente, obtém-se uma queda nos valores de atividade catalítica.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com vistas a continuidade do estudo do tema desenvolvido no âmbito desta dissertação, sugere-se como trabalhos futuros os temas abaixo relacionados:

- avaliação do DE FPMDS na produção de PP heterofásico. De acordo com a literatura [70] o mesmo possibilita a produção de polímeros com um grande número de estereoblocos na sua microestrutura;
- avaliação do uso de misturas de DE na produção de PP homopolímero. Neste caso, sugere-se o uso conjunto do FPMDS e do DCPDS, visando, desta forma, obter polímeros com distribuição de massas molares larga, sem prejudicar a atividade catalítica e o controle da estereoregularidade do PP.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FORTE, M.C.; COUTINHO, M.B. The influence of catalyst system and polymerization conditions on polypropylene properties. *Eur. Polym. J.*, v. 32, n. 5, p.605-611, 1996.
2. FORTE, M.C.; COUTINHO, M.B. Highly active magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts with controlled morphology. *Eur. Polym. J.*, v. 32, n. 2, p. 223-231, 1996.
3. HOPPIN, C.R; TOVROG, B.S. Alpha-olefin polymerization catalyst system including an advantageous modifier component. Patente da Amoco Corp, US 4829038, 1989.
4. HOPPIN, C.R; TOVROG, B.S. Silane modified supported polyolefin catalyst to produce a broadened molecular weight. Patente da Amoco Corp., EP 0419249, 1991.
5. Choi, K.Y; Ray, W,H. Recent developments in transition metal catalyzed olefin polymerization – A survey II. Polypropylene polymerization. *Rev. Macromol. Chem Phys*, C25.57, 1985.
6. RAUSCHER, D.J.; SHAMSHOUM, E.S.; Electrons donors for improved olefin polymerization, Patente da Fina Technology, US 5891817, 1989.
7. BARBÉ, P.C.; CECCHIN G. I., NORISTI, L. *Adv. Polymer. Sci.*, v. 81, 1987.
8. MORINI, G. et al. Components and catalyst for the polymerization of olefins, Patente da Montell North America Inc (US), US 5552359, 1995.
9. BARBE, P.C. et al. Catalysts for the polymerization of olefins, Patente da HIMONT INC (US), US 4.978.648, 1990.
10. SACCHI, M.C. et al. Use of different alcoxysilanes as external donors in  $MgCl_2$  – supported catalysts to obtain propeno/1-butene copolymers with different microstructure. *Macromol. Chem Phys*, v. 195, p. 2805 – 2816, 1994.
11. HARNOKEN et al. *Makromol. Chem.*, v. 192, p.2857, 1991.
12. KEII, T; SOGA, K. *Catalytic olefin polymerization*. New York Elsevier, 1990.
13. EWEN, J. A. Catalyst system for the polymerization of olefins. Patente da Fina Technology, US 4927797, 1990.
14. MOORE, E.G.; HANSEN, C. *Polypropylene Handbook*. 3 ed. Nova York: Hanser, 1996. 409 p.

15. HENRIOULLE, P.; HERMANS, J.P. Catalytic complexes. Patente da Solvay & CIE, DE 2 213 086, 1972.
16. GIANNINI, U.; ALBIZZATI, A. Catalyst for stereospecific olefin polymerization. Patente da Mitsubishi, JAP 5.836.928, 1971.
17. GIANNINI, U. et al. Process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins. Patente da Montedison SPA, US 4336360, 1978.
18. KASHIWA, N. et al. Catalysts for polymerizing alpha-olefins and process for polymerizing alpha-olefins in contact with said catalysts. Patente da Montedison e Mitsui, DE 2643143, 1977.
19. GIANNINI, U. et al. Components and catalysts for the polymerization of olefins. Patente da Montedison, EP 0045977, 1982.
20. BOOR, J. Ziegler – Natta catalysts and Polymerization. Academic Press, New York, 1979.
21. BUSICO, V et al. Mackomol. Chem., v. 187, p. 115, 1986.
22. BARBÉ, C.; NORISTI, L; BARUZZI, G. Microscopic analysis of polyolefin initial formation on  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  Supported Catalysts. Macromol. Chem, p. 249-252, 1983.
23. SOGA, K.; KATAMO, S.; AKIMOTO, Y. Polym. J., v. 5, p.128, 1973.
24. GOODALL, B.L. Super high activity supported catalyst for the stereospecific polymerization of alpha-olefins 1m. Symposium on “transition metal catalyzed polymerization unsolved problems. Michigan, 17-21 Aug., 1981.
25. CORRADINI, P. Steric control in the Ziegler-Natta Polymerization of alpha-olefins as arising from non-bonded interactions at the catalytic site. In: IUPAC CONFERENCE, 28, 1982, Amherst, Mass., USA.
26. SAMDON, P. J. et al. Liquid-phase polymerization of propylene with a highly active ziegler-natta catalyst. Influence of hydrogen, cocatalyst, and electron donor on the reaction kinetics. Journal of polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, v. 37, p. 219-232, 1999.
27. SACCHI, M.C.; TRITTO, I.; SHAN, C. Role of the pair of internal and external donors in  $\text{MgCl}_2$  supported Ziegler-Natta Catalysts. Macromolecules, v. 24, p. 6823-6826, 1991.
28. GALLI, P; LUCIANI, L; CECHIM, G. Advances in the polymerization of polyolefins with coordination Catalysts. Montedison Polimeri S.p.a, Centro Ricerche Giulio Natta,

- Ferrara (1980). In: GDCH – FACE GROUP MAKROMOLEKULARE CHEMIE ON POLYMERIZATION WITH METAL ORGANIC CATALYSTS, Bad Nauheim, Germany, April 21/22 (1980)
29. BUSICO, V. et al. Makromol. Chem., v. 186, p.1279, 1985.
  30. SOGA, K.; SHIONO, T.; DOI, Y.. Makromol. Chem, v. 189, p. 1531, 1988.
  31. HIDEHARU, M.; KOICHI, H.; MINORU, T. XPS study of the interaction of titanium species with internal electron donors on MgCl<sub>2</sub> supported Ziegler catalysts. Journal of Molecular Catalysts. A-chemical, v. 140, p. 165 – 172, 1999.
  32. SACCHI, M. C. et al. Macromol. Symp., 89 (1995) 91.
  33. RYTTER, S. et al. Transition Metal Catalyzed polymerization, Ziegler-Natta and metathesis polymerization. Cambridge, Univ. Press. Cambridge, p. 292, 1998.
  34. Rytter, E. et al. Mikrochim. Acta v.11, p. 85, 1988.
  35. SACCHI, M.C; TRITTO, I.; LOCATELLI, P. Prog. Polym. Sci., v.16, p. 331, 1991.
  36. SERGEEV, S. A et al. Makromol. Chem., v. 184, p. 2421, 1983.
  37. TERANO, M.; KATAOKA, T.; KEII, T. Makromol. Chem. Rapid Commun., 7, p. 725, 1986.
  38. SOGA, K.; SHIONO, T.; DOI, Y. Influence of internal and external donors on activity and stereospecificity of Ziegler–Natta catalysts. Makromol. Chem., v. 189, p. 1539-1541, 1988.
  39. A. Zambelli, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, Makromolecules, v. 15, p. 211, 1982.
  40. A. Zambelli, P. Locatelli, M.C. Sacchi, I. Tritto, Makromolecules, v. 15, p. 831, 1982.
  41. M.C. Sacchi, P. Locatelli, I. Tritto, Makromol. Chem, v. 190, p. 139, 1989.
  42. Zambelli A.; Sacchi, M.C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. Macromolecules, v. 15, p. 211. 1982.
  43. ZAMBELLI, A; Locatelli, P.; Sacchi, M. C. Tritto I. Macromolecules, v. 15, p. 831, 1982
  44. NORIST, L et al. Activation effect of alkoxysilanes as external donors in MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts. Makromolecules, v. 25, p. 5914-5918, 1992.
  45. HARKONEN, M.; SEPPALA, J. V.; VAANANEN, J. Catalytic olefin polymerization. Kodansha: Tokio, 1990. p. 87.

46. SEPPALA, J. V.; Harkonen, M.; Luciani, L. *Makromol. Chem.*, v.190, p. 2535, 1989.
47. SEPPALA, J.V.; HARKONEN, M. *Makromol. Chem.*, v.192, p. 2857, 1992.
48. SCORDAMAGLIA, R.; BARINO, L. Private Communication.
49. SACCHI, M. C., TRITTO, I.; LOCATELLI, P. *Prog. Polym. Sci.*, v. 16, p. 331, 1991.
50. ARLMAN, G. J.; COSSEE, J. Ziegler-Natta catalysis II – Stereospecific polymerization of  $C_3H_6$  with the catalytic system  $TiCl_3/AlEt_3$ . *J. Catalysis*, v.3, p. 99, 1964.
51. BILLMAYER, F.W. *Ciência de los Polimeros*, 1979.
52. ALBIZATI, E. *Chim. Ind. (Milano)*, v. 75, p. 107, 1993.
53. HARKONEN, M ,JAKKA, V.; SEPPALA, J. Effect of the structure of external alkoxy silane donors on the polymerization of propene with high activity Ziegler Natta catalysts. *Makromol. Chem.*, v. 190, p. 2535-2550, 1989.
54. HARKONEN, M; KUUTTI, L; SEPPALA, J. External silane donors in Ziegler Natta catalysts. Computer-based molecular model calculations on alkoxy silanes. *Makromol. Chem.*, v.193, p. 1413-1421, 1992.
55. OKANO, T. et al. Catalytic olefin polymerization. *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 56, p.177-183, 1990.
56. HARKONEN, M.; SEPPALA, J.V.; VAANANEN, T. Effect of the structure of external alkoxy signal e donor in high activity Ziegler Natta catalyst on the microstructure of polypropylene. In: *TRANSITION METALS AND ORGANOMETALICS AS CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION*, W. Kaminski e H. Sinn, Springer-Verlag, Heidelberg, p. 87-105, 1988.
57. SEPPALA, J.V.; HARKONEN, M. *Makromol. Chem.*, v. 192, p. 2857, 1991.
58. SACCHI, M. C.; SHAN, P; LOCATELLI, I. T. *Macromolecules*, v. 23, p. 383, 1990.
59. SACCHI, M. C. et al. *Catalytic olefin polymerization*. Tokyo: Kodansha, 1990. 185p.
60. SACCHI, M. C. et al. *Mackomolecules*, v. 24, p. 6823, 1991.
61. SACCHI, M. C. et al. *Mackomolecules*, v. 24, p. 9297, 1992.
62. HARKONEN, M.; SEPPALA, K. V. External silane donors in Ziegler Natta catalysts. An approach to the optimum structure of the donor. *Makromole. Chem.*, v.192, p. 2857-2963, 1991.



63. KIOKA, M.; KASHIWA, N. Process for production of olefin polymer or copolymer. Patente da Mitsui Petrochemical IND, EP 0125911, 1984.
64. EWEN, J. Catalyst system for the polymerization of olefins. Patente da Fina Technology, US 4927797, 1990.
65. KIOKA, M. Olefin polymerization catalyst component, process for production thereof, olefin polymerization catalyst, and process for polymerizing olefin. Patente da Mitsui Petrochemical IND, US 4990477, 1991.
66. KIOKA, M. Process for polymerizing olefins and polymerization catalyst thereof. Patente da Mitsui Petrochemical IND, US 4990479, 1991.
67. BAUCH, C; SHAMSHOUM, E; RAUSCHER, D. Polyolefin catalyst for polymerization of propylene and a method of making and using thereof. Patente da Fina Technology, US 5849655, 1998.
68. SMITH, C; STEWART, C. Catalyst for the polymerization of alpha-olefins containing trifluoropropyl substituted silane compounds. Patente da Himont INC., US 5102842, 1992.
69. Material apresentado no encontro técnico para transferência de tecnologia entre Ipiranga Petroquímica e Basell, 1990.
70. HOPPIN, C; TOVROG, B. Alpha-olefin polymerization catalyst system including an advantageous modifier component. Patente da AMOCO CORP, US4829038, 1989.
71. SUGAHARA, A. Process for producing polyolefins. Patente da Idemitsu Petrochemical CO, EP 452916, 1991,
72. RAUSCHER, D. J; SHAMSHOUM, E. Electron donors for improved olefin polymerization. Patente da Fina Technology, US 5891817, 1999.
73. SOARES J.B. P; HAMIELEC, A. E. Kinetics of propylene polymerization with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst – Effect of hydrogen on rate of polymerization, stereoregularity and molecular weight distribution. J. Polymer, v. 37, p. 20, 1996.
74. Keii, T. Transition Metal Catalyzed Polymerization. Nova York: R.P. Quirk, 1988. p. 84.
75. NATTA, G. Adv. Catal., v. 11, p. 1, 1959.
76. GUASTALLA, G; GIANNINI, U. Makromol Chem. Rapid Commun., v. 983, p.519, 1983.
77. RAYNER, L. S; COMUNN. J. Polym. Sci Part C, v. 4, p. 125, 1964.

78. OKURA, I.; KOJIMA, A.; SOGA, K.. J. Polym. Sci., Part A-1, v. 8, p. 2717, 1970
79. PIJPERS, E. J. and Roest, B. C. J. Eur. Polym., v. 972, p. 1151, 1972.
80. BULS, V. W; HIGGINS, T.L. J. Polym., Sci. Polym. Chem. Edn. v. 11, p. 925, 1973.
81. ROSS, J. F. J. Polym. Sci. Polym Chem., v. 22, p. 2255, 1984.
82. YUAN, H. G.; TAYLOR, T.W; CHOI, K.Y. J. Appl. Polym., Sci. v. 27, p. 1691, 1982.
83. MARQUES, M. M.V. et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem., v. 31, p. 209, 1993.
84. SOGA, K; SINO, T. Polym. Bull, v.8, p. 261, 1982.
85. BUKATOV, G. et al. Kinet Catal., v.35, p. 358, 1989.
86. BUSICO, V.. Macromol Chem., v. 187, p. 1115, 1986.
87. SPITZ, R; ROBITCHON, T; GUYOT. A. Macromol Chem, v. 180, p.707, 1989.
88. SPITZ, R et al. Macromol. Chem., v. 190, p. 717, 1989.
89. GUYOT, A. et al. Mol. Catal., v. 52, p. 29, 1993.