



UNICAMP



1150060841



IQ

T/UNICAMP Oz8s

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Dissertação de Mestrado**

**Síntese e Caracterização de Poli(Etileno-Propileno) por  
polimerização em bloco com catalisador de  
 $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$**

**Orientado: Rafael Antonio Ozzetti**  
**Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt**

**Abril de 2004**

IDADE	10
CHAMADA	
	0285
	EX
ABO. BCI	00841
IC.	18-22-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
CO	11.11.03
TA	18-22-04
PD	

b Id 332009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Oz8s

Ozzetti, Rafael Antonio.

Síntese e caracterização de poli(etileno-propileno) por polimerização em bloco com catalisador de  $TiCl_4/TiO_2$ (reduzido)/ $AlEt_3$ . / Rafael Antonio Ozzetti. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Ulf Schuchardt.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Catálise de Ziegler-Natta. 2. Polimerização em bloco. 3. Dióxido de titânio. 4. Etileno-propileno.  
I. Schuchardt, Ulf. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*Àqueles que foram essenciais  
para mim durante todo esse tempo.  
Vocês sabem quem são.*

## AGRADECIMENTOS

- À FAPESP, pela bolsa concedida durante o desenvolvimento do trabalho.
- Ao pessoal do laboratório, Angélica, Axé, Bob, Camila, Camila, Carlinhos, Chaves, Chiquinho, Cleber, E.T., Estela, Estevan, Fábio, Feijão, Guerreiro, Henrique, Henrique, Icaro, Jean, Jordan, Jorge, Juliana, Malu, Marcelo, Marisa, Martin, Mércia, Mussa, Pato, Pedro, Pinhal, Renato, Roberto, Rose, Uli, Valquíria, Vera, Veruska, Victor, Wagner, Zé, e todos os outros, por tudo.
- Aos professores e técnicos do Instituto, pela ajuda e colaboração.
- Ao pessoal da CPG, pela paciência.
- Ao prof. Schuchardt, pela orientação.
- Ao Ulf, pela amizade.

## Súmula Curricular

---

---

### *Formação Acadêmica*

**Graduação:** Universidade Estadual de Campinas  
**Curso:** Bacharelado em Química  
**Período:** 1996 a 2000

---

---

### *Publicação em Revista*

1. R. A. Ozzetti, A. P. de Oliveira, U. Schuchardt e D. Mandelli, "Determination of tacticity in polypropylene by FTIR with multivariate calibration", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85** (2002) 734.
- 
- 

### *Publicações em anais de congressos*

1. R. A. Ozzetti e U. Schuchardt, "Copolímero em Bloco de Etileno e Propileno com Alta Massa Molar", 18º Simpósio Ibero Americano de Catálise, Ilhas Margaritas, Venezuela, 2002, CJ 009.
2. A. P. Oliveira Filho, R. A. Ozzetti e U. Schuchardt, "Detecção de Copolímero em Blocos de Etileno e Propileno", 23º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000, QM 002.

## Síntese e Caracterização de Poli(Etileno-Propileno) por polimerização em bloco com catalisador de $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$

Autor: Rafael Antonio Ozzetti

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

### RESUMO

O polipropileno (PP) é um dos plásticos mais utilizados em formulações, devido a sua estabilidade química e boas propriedades mecânicas. Para contornar sua fragilidade em baixas temperaturas, uma das alternativas é a obtenção de copolímeros em bloco de etileno-propileno. O catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{red})/\text{AlEt}_3$  desenvolvido por Schuchardt *et al.* é capaz de polimerizar etileno e propileno com alta massa molar e cristalinidade em fase gasosa (*living polymerization*). Neste trabalho, utilizou-se o catalisador desenvolvido em nosso grupo na polimerização seqüencial em fase gasosa de etileno e propileno, de modo a obter um polímero em bloco. O catalisador foi preparado pela heterogeneização de  $\text{TiCl}_4$  em anatase reduzida com *n*-BuLi. As polimerizações foram realizadas com  $\text{AlEt}_3$  como co-catalisador, a temperaturas de 50-70 °C e pressões de monômero de 2-4 bar, obtendo-se atividades de até  $14,8 \text{ kg}_{\text{polim}} \cdot \text{mol}_{\text{Ti(III)}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  e produtividades de até  $23,8 \text{ g}_{\text{polim}}/\text{g}_{\text{cat}}$ . Os polímeros sintetizados mostraram-se insolúveis em 1,2,4-triclorobenzeno e em decalina a 150 °C, tetracloretileno a 120 °C e *n*-heptano a 100 °C, permitindo se estimar uma massa molar acima de  $4000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  apresentaram sinais semelhantes aos homopolímeros de PP e PE, sem sinais característicos do copolímero aleatório. O espectro na região do IV também indicou estruturas distintas de PE e PP, com isotaticidade do bloco de PP de 68 %, e teor de PP no copolímero de 30-35 %. A cristalinidade do polímero calculada por difração de raios-X está na faixa de 50-60 %. Nas análises de DSC o copolímero em bloco apresentou picos endotérmicos a 145 e 165 °C, sem mostrar a redução nos pontos de fusão característica das blendas de PE e PP, e sem o pico único que aparece na presença de copolímero aleatório, o que permite afirmar a existência da estrutura em bloco no polímero.

---

## Synthesis and Characterization of Poly(Ethylene-Propylene) by block polymerization with the $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduced})/\text{AlEt}_3$ catalyst

Author: Rafael Antonio Ozzetti

Advisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

### ABSTRACT

Polypropylene (PP) is widely used in formulations due to its chemical stability and good mechanical properties. To overcome its fragility at low temperatures, one alternative is the synthesis of ethylene-propylene block copolymers. The  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{red})/\text{AlEt}_3$  catalyst developed by Schuchardt *et al.* is capable of polymerizing ethylene and propylene in the gas phase with high molar mass and cristallinity (living polymerization). In this study, the catalyst developed by our group was used in the sequential gas phase polymerization of ethylene and propylene, in order to obtain a block copolymer. The catalyst was prepared by heterogenization of  $\text{TiCl}_4$  in anatase reduced with *n*-BuLi. The polymerizations were performed with  $\text{AlEt}_3$  as co-catalyst, at temperatures of 50-70 °C and monomer pressures of 2-4 bar, obtaining activities up to  $14.8 \text{ kg}_{\text{polym}} \cdot \text{mol}_{\text{Ti(III)}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  and productivities up to  $23.8 \text{ g}_{\text{polim}}/\text{g}_{\text{cat}}$ . The polymers obtained were shown to be insoluble in 1,2,4-trichlorobenzene and decalin at 150 °C, tetrachloroethylene at 120 °C and *n*-heptane at 100 °C, which leads to an estimated molar mass above  $4000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra show peaks similar to PP and PE homopolymers, without characteristic random copolymer signals. IR spectra also indicate distinct PE and PP structures, with 68% isotacticity of the PP block and PP content in the copolymer of 30-35 %. Cristallinity of the polymer calculated by XRD is around 50-60 %. In DSC analyses the copolymer presents endothermic peaks at 145 and 165 °C, without showing reduction of the melting point characteristic for PE-PP blends, and without the single peak that appears in the presence of a random copolymer. This confirms the block structure of the polymer.

---

## ÍNDICE GERAL

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. CARACTERÍSTICAS DO POLIPROPILENO .....	1
1.2. CARACTERÍSTICAS DO POLIETILENO .....	3
1.3. POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA .....	3
1.3.1. Mecanismo da polimerização Ziegler-Natta .....	7
1.4. OUTROS PROCESSOS CATALÍTICOS DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS .....	9
1.5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS .....	10
1.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN <sup>13</sup> C) .....	10
1.5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	11
1.5.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	11
1.5.4. Difractometria de Raios-X (XRD) .....	12
1.5.5. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) .....	13
1.6. POLIMERIZAÇÃO EM BLOCO .....	14
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>
3.1. REAGENTES UTILIZADOS .....	17
3.2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR .....	18
3.2.1. Considerações gerais .....	18
3.2.2. Preparo de TiCl <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> (reduzido) na ausência de base de Lewis .....	18
3.2.3. Preparo de TiCl <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> (reduzido) na presença de base de Lewis .....	18
3.2.4. Determinação do teor de Ti(III) no catalisador .....	19
3.3. POLIMERIZAÇÕES .....	20
3.3.1. Considerações gerais: .....	20
3.3.2. Polimerização de propileno em fase líquida .....	20
3.3.3. Polimerização seqüencial de etileno e propileno em fase gasosa .....	21
3.3.4. Polimerização seqüencial de etileno e propileno em fase gasosa com auxiliares de agitação .....	21

---

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	22
3.4.1. <i>Teste de solubilidade</i> .....	22
3.4.2. <i>Análise de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido com CP/MAS</i> .....	23
3.4.3. <i>Análise de Difração de Raios-X</i> .....	23
3.4.4. <i>Espectroscopia na região do IV</i> .....	23
3.4.5. <i>Calorimetria diferencial de varredura</i> .....	24
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
4.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	25
4.2. POLIMERIZAÇÕES.....	26
4.2.1. <i>Testes catalíticos em fase líquida</i> .....	26
4.2.2. <i>Polimerizações seqüenciais em fase gasosa</i> .....	27
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	31
4.3.1. <i>Espectroscopia na região do IV</i> .....	31
4.3.2. <i>Análise de Difração de Raios-X</i> .....	36
4.3.3. <i>Análise de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido com CP/MAS</i> .....	37
4.3.4. <i>Análise de calorimetria diferencial de varredura</i> .....	39
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

**ABREVIACÕES USADAS NO TEXTO**

$\Delta_f H$	- <i>Entalpia de fusão</i>
$A_a$	- <i>Área da região amorfa</i>
$A_c$	- <i>Área sob os picos cristalinos</i>
CP	- <i>Polarização cruzada</i>
DSC	- <i>Calorimetria diferencial de varredura</i>
EPR	- <i>Copolímero aleatório de etileno-propileno</i>
FTIR	- <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier</i>
GPC	- <i>Cromatografia de permeação em gel</i>
HDPE	- <i>Polietileno de alta densidade</i>
i-PP	- <i>Polipropileno isotático</i>
IV	- <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>
LDPE	- <i>Polietileno de baixa densidade</i>
LLDPE	- <i>Polietileno linear de baixa densidade</i>
MAO	- <i>Metilaluminoxano</i>
MAS	- <i>Rotação no ângulo mágico</i>
<i>n</i> -BuLi	- <i>n-Butil lítio</i>
PE	- <i>Polietileno</i>
PP	- <i>Polipropileno</i>
RMN $^{13}C$	- <i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13</i>
$T_f$	- <i>Ponto de fusão</i>
UV-vis	- <i>Espectroscopia na região do ultravioleta-visível</i>
$X_c$	- <i>Cristalinidade</i>
XRD	- <i>Análise de difração de raios-X</i>

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1: Configurações estereoquímicas da cadeia do polipropileno.....	2
Figura 2: Mecanismo Cossée-Arlman para polimerização de polipropileno. L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquil da olefina .....	7
Figura 3: Mecanismo “trigger” para a polimerização de olefinas. L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquil da olefina.....	8
Figura 4: Estrutura geral dos complexos de Ni e Pd com $\alpha$ -diiminas usados na polimerização de olefinas, onde R = grupo alquil; Ar = Grupo aril.....	9
Figura 5: Exemplo de catalisador de ferro-bis(imino)piridina para a polimerização de olefinas. ....	10
Figura 6: Exemplos de copolímero em bloco (A) e aleatório (B) de etileno e propileno. ....	14
Figura 7: Reator Büchi utilizado para as etapas de polimerização.....	20
Figura 8: Sistema para os testes de dissolução do copolímero.....	22
Figura 9: Espectro na região do IV de um copolímero PE-PP após extração por 48 h a 150 °C com decalina. ....	32
Figura 10: Espectro na região do IV de um copolímero em bloco de etileno-propileno, sintetizado a 50 °C e pressão de 4 bar, sem base de Lewis. ....	33
Figura 11: Espectro na região do IV de um copolímero em bloco de etileno-propileno, sintetizado a 50 °C e pressão de 4 bar, com benzoato de etila. ....	33
Figura 12: Espectro na região do IV obtido em microscópio ótico de uma partícula de copolímero em bloco de etileno-propileno.....	34
Figura 13: Curva de calibração para a determinação do teor de polipropileno, utilizando a razão entre diversas bandas e a banda em 1461 $\text{cm}^{-1}$ . ....	35
Figura 14: Curva de calibração para determinação da isotaticidade dos blocos de polipropileno.....	36
Figura 15: Difratoograma de raios-X do copolímero em bloco de etileno-propileno.....	37
Figura 16: Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS de: a) PP; b) PE e c) copolímero em bloco de PE e PP. ....	38

---

Figura 17: DSC de amostras de polietileno (PE), polipropileno (PP) e uma blenda de 30 % PP e 70 % PE.....	39
Figura 18: DSC de aquecimento e resfriamento de um copolímero em bloco de PE e PP..	40
Figura 19: DSC de aquecimento e resfriamento de uma blenda de 30 % PP e 70 % PE.....	40

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler.....	4
Tabela 2: Efeito do co-catalisador na obtenção de copolímeros em bloco de etileno e propileno em fase gasosa, a 50 °C e 4,0 bar. ....	25
Tabela 3: Efeito da quantidade dos reagentes empregados na síntese do catalisador sobre a produtividade da polimerização de propileno em fase líquida (condições de reação: 50 °C, pressão de monômero 4 bar). ....	26
Tabela 4: Condições experimentais para a otimização da polimerização em fase gasosa. ...	27
Tabela 5: Produtividades obtidas nas polimerizações em bloco de propileno e etileno.....	28
Tabela 6: Resultados do planejamento fatorial de dois níveis. P = efeito do aumento da pressão de 2,0 para 4,0 bar; T = efeito do aumento da temperatura de 50 para 70 °C; B = efeito da adição de benzoato de etila como base de Lewis interna. ....	29

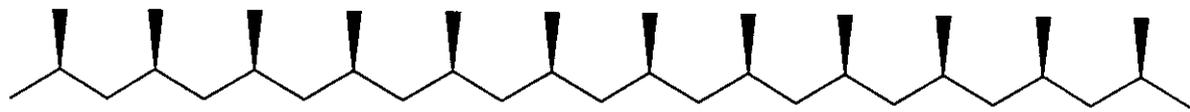
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Características do polipropileno

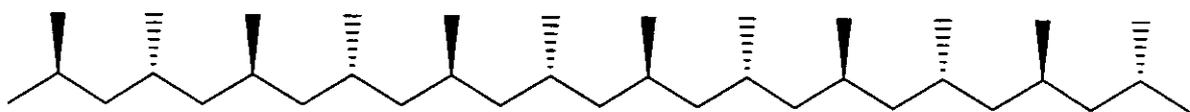
O polipropileno (PP) é hoje um dos plásticos mais utilizados para formulações no mundo inteiro, com aplicação bastante difundida na indústria automobilística (cerca de 40% dos componentes plásticos de um automóvel são de PP), eletrodomésticos e tubulações, devido especialmente às suas propriedades de inércia química, alto ponto de fusão, boa estabilidade dimensional e alta tenacidade em temperaturas ordinárias, com uma ampla variedade de propriedades mecânicas<sup>1</sup>. A resistência mecânica do polipropileno é devida à sua cristalinidade, que está relacionada à taticidade do polímero, determinada pela estereoquímica relativa dos grupos metilas na cadeia, como mostrado na Figura 1. Os três tipos mais conhecidas de PP são isotático, sindiotático e atático; recentemente, com o avanço na pesquisa de catalisadores metalocênicos, foram obtidos polipropilenos com outras configurações estereoquímicas, como estereobloco, isobloco e hemiisotático<sup>2</sup>. O polipropileno isotático apresenta todos os grupos metila das cadeias laterais em um mesmo lado, enquanto o sindiotático apresenta os grupos metila em lados alternados. No polipropileno atático, a configuração das metilas é aleatória. Dos polímeros com estereoquímica mais complexa, o estereobloco apresenta blocos alternados em que as metilas apresentam-se todas de um mesmo lado, o isobloco possui grupos metilas de configuração diferente do resto da cadeia a intervalos regulares, e o hemiisotático apresenta uma cadeia com metilas alternadamente posicionadas de um lado específico e aleatoriamente<sup>2</sup> (Figura 1).

O polímero isotático é o de maior importância comercial, utilizado como plástico de engenharia devido à sua alta cristalinidade, que lhe confere boa resistência mecânica e rigidez, sendo obtido por meio de catalisadores Ziegler-Natta à base de Ti. O polímero atático apresenta menor valor agregado, com aplicações menos nobres, como isolante, impermeabilizante e espessante para óleos e adesivos, e é um subproduto indesejável na fabricação de PP isotático. O PP sindiotático é obtido atualmente em plantas industriais pequenas, com catalisadores metalocênicos do tipo  $(Cp)_2ZrCl_2$ , ativados por

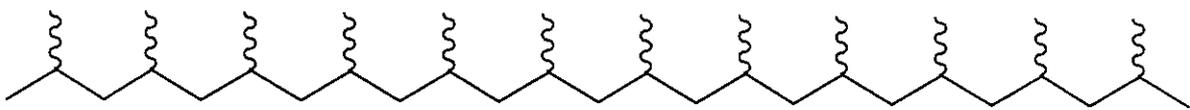
metilaluminoxano<sup>3</sup>, e vem sendo estudado como plástico de engenharia, e como possível substituto do PVC.



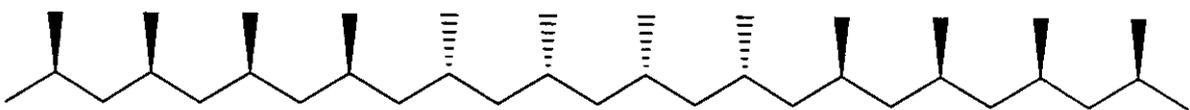
Isotático



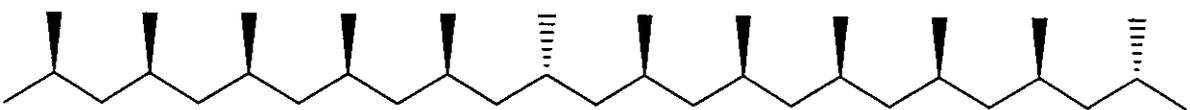
Sindiotático



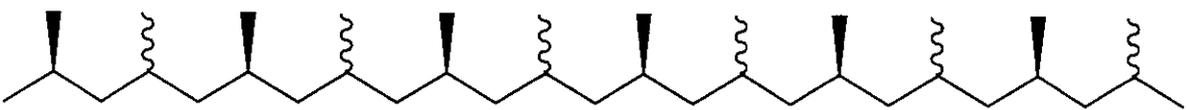
Atático



Estereobloco



Isobloco



Hemiisotático

**Figura 1:** Configurações estereoquímicas da cadeia do polipropileno.

## 1.2. Características do polietileno

O polietileno foi desenvolvido em 1933, na Imperial Chemical Industries (ICI) no Reino Unido<sup>4</sup>. Originalmente, o polímero foi obtido por reação radicalar na presença de oxigênio a altas temperaturas e pressões (1000 a 3000 bar e 250 °C). Devido às condições drásticas de reação, a cadeia ramifica-se facilmente e este processo permite apenas a obtenção de polietileno de baixa densidade (LDPE), que apresenta baixo grau de cristalinidade e ponto de fusão que varia de 105 a 120 °C, dependendo da densidade do material. Os polietilenos comerciais foram produzidos exclusivamente por este processo até a metade do século XX; ainda hoje a polimerização radicalar é utilizada para a copolimerização de etileno com monômeros polares<sup>5</sup>.

Em meados do século passado foram desenvolvidas processos catalíticos para a produção do polietileno, que permitiram sua obtenção em baixa pressão e menores temperaturas, possibilitando a obtenção de cadeias mais lineares (polietileno de alta densidade - HDPE). Tais polímeros apresentam alta densidade, cristalinidade de até 95% e ponto de fusão entre 125 a 135 °C<sup>6</sup>. Utilizando processos catalíticos, também é possível obter polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polimerizando-se o etileno na presença de quantidades controladas de outros monômeros, de modo a introduzir ramificações na cadeia. O polietileno assim produzido apresenta propriedades semelhantes às do LDPE.

## 1.3. Polimerização Ziegler-Natta

Em 1955, Ziegler *et al*<sup>7</sup>. revolucionaram a área dos polímeros sintéticos, descobrindo que etileno podia ser polimerizado em condições muito brandas em presença de  $TiCl_4$  e um alquilalumínio. Logo em seguida, Natta *et al*<sup>8</sup>. descobriram que um sistema catalítico semelhante polimeriza propileno, produzindo um polímero altamente cristalino e estereorregular.

Uma das primeiras observações importantes com respeito ao catalisador clássico Ziegler foi a constatação de que a espécie ativa para polimerização era de  $Ti(III)$ . A polimerização ocorre predominantemente nos vértices dos cristais de tricloreto de titânio<sup>9</sup>, fazendo com que somente 0,1 a 1 % dos átomos de titânio sejam ativos. Já a partir de 1966 foram obtidas misturas de catalisadores capazes de polimerizar  $\alpha$ -olefinas com alta

eficiência. Assim a quantidade de catalisador empregada tornou-se tão pequena a ponto de não influenciar nas propriedades do polímero. A forma alternativa para tornar ainda maior a atividade dos catalisadores, ou seja, ter o maior número possível de centros ativos para a catálise foi dispersar o catalisador sobre suportes inorgânicos.

Há dois componentes básicos para se obter um catalisador do tipo Ziegler: a) o catalisador propriamente dito, que é um complexo metálico (geralmente um metal do grupo 4 da tabela periódica), no qual ocorre a coordenação da olefina e o crescimento da cadeia polimérica, e b) o co-catalisador, uma espécie organometálica que ativa o centro catalítico pela redução do metal.

As primeiras gerações (Tabela 1) desses catalisadores possuíam atividade e estereoespecificidade baixas na polimerização de propileno, de modo que o polímero obtido necessitava passar por um processo de purificação para eliminar, principalmente, frações de polímero atático e resíduos de catalisador. Com a evolução dos sistemas catalíticos, eliminou-se a etapa de purificação, pois tornaram-se muito eficientes no que diz respeito a estereosseletividade e produtividade. A utilização de base de Lewis como doadores eletrônicos (2ª geração) melhorou consideravelmente a isotaticidade do polipropileno obtido e a atividade do catalisador, embora a atividade ainda fosse considerada baixa. A heterogeneização de catalisadores em  $MgCl_2$  (terceira geração) fez com que houvesse uma melhora na atividade catalítica, suficiente para eliminar a necessidade da separação de resíduos do catalisador no polímero após a reação.

**Tabela 1:** Desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler

<i>Sistema Catalítico</i>	<i>Geração</i>	<i>i-PP (%)</i>	<i>Atividade</i> $\frac{kgPP}{mol_{(cat)} \cdot h \cdot bar}$
TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> (1:3)	1 <sup>a</sup>	27	1,4
TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	1 <sup>a</sup>	87	1,2
TiCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl/éter diisoamílico	2 <sup>a</sup>	98	25,0
TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl/metacrilato de metila	2 <sup>a</sup>	95	4,7
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	3 <sup>a</sup>	21	184,0
TiCl <sub>4</sub> / <i>p</i> -toluato de etila/MgCl <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	4 <sup>a</sup>	91	36,0

Os sistemas mais modernos empregados industrialmente na produção de PP são formados por espécies de cloreto de titânio heterogeneizadas sobre cloreto de

magnésio. Embora haja um aumento substancial na atividade do  $\text{TiCl}_4$ , o catalisador passa a apresentar uma baixa estereoespecificidade, sendo necessária a adição de bases de Lewis (4ª geração) para alterar a estereoespecificidade do catalisador e minimizar os efeitos causados pelo suporte. A adição de bases de Lewis<sup>10,11</sup> aumenta a isotaticidade de polipropileno para até 98 %<sup>12</sup>.

Novos sistemas catalíticos vêm sendo introduzidos na produção de poliolefinas. Uma grande descoberta no campo de catalisadores do tipo Ziegler, em 1980, foi a utilização de metilaluminoxano (MAO) em combinação com complexos metalocênicos ( $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ , Cp = ciclopentadienil, M = Zr, Ti, Hf)<sup>3</sup>. O MAO é um oligômero formado pela hidrólise controlada do trimetilalumínio, e contém de 5 a 28 átomos de alumínio. Na literatura não existe um consenso sobre a estrutura do MAO, havendo duas propostas mais difundidas, uma de estrutura linear<sup>13</sup> e outra de estrutura cíclica<sup>3</sup>, sendo que mais recentemente uma outra proposta sugere uma estrutura tridimensional para o MAO, semelhante a uma gaiola<sup>14</sup>. Estes sistemas, apesar de produzirem excelentes resultados para polimerizar etileno quando suportados em peneiras moleculares<sup>15,16</sup>, são pouco ativos na polimerização de propileno.

Recentemente foram sintetizados também complexos nitrogenados a base de ferro e cobalto contendo ligantes volumosos (ariliminas), que vêm demonstrando altíssima atividade para a polimerização de etileno<sup>17-19</sup>. Os ligantes utilizados foram os derivados de 2,6-bis(iminoetil)piridinas, preparados pela reação de 2,6-diacetilpiridina com 2 equivalentes de anilina substituída. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados sobre as propriedades químicas e físicas desta classe de compostos e seu comportamento catalítico na polimerização de olefinas.

Suportar os catalisadores Ziegler-Natta é uma boa maneira de alterar suas características. Neste caso, a natureza do suporte utilizado na síntese de catalisadores Ziegler-Natta possui importância fundamental não apenas na atividade catalítica, como também na massa molar e em outras propriedades dos polímeros sintetizados<sup>10</sup>. Os principais suportes empregados para este fim são:  $\text{MgCl}_2$ , grafite, polímeros inertes e alguns óxidos como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ <sup>20</sup>.

Dentre os processos utilizados para a produção de *i*-PP, o sistema catalítico  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  é o mais extensivamente estudado e utilizado em escala industrial. Este

suporte, embora proporcione um aumento substancial da atividade do  $\text{TiCl}_4$ , está associado a desvantagens como corrosão do reator e pouca estabilidade, quando utilizado em condições industriais (30 a 80 °C de temperatura de polimerização, 2 a 10 bar de pressão). Este sistema gera polipropileno com 40 % de isotaticidade<sup>21</sup>. A adição de bases Lewis como benzoato de etila, *p*-toluato de metila, 2,2,6,6-tetrametil piperidina, trietilamina<sup>10</sup>, feniltrietoxisilano<sup>11</sup> ou éter *t*-butil-metilico em combinação com benzoato de etila e biftalato de butila pode aumentar a isotaticidade de polipropileno para até 97 %<sup>22</sup>.

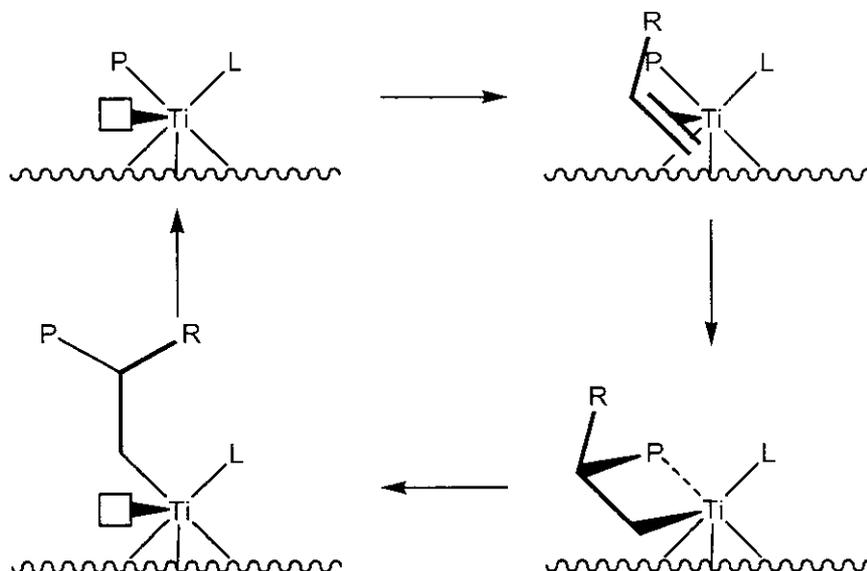
Os óxidos inorgânicos como alumina e sílica também foram testados na substituição de  $\text{MgCl}_2$ , pois, apresentam boas propriedades tais como: resistência térmica, mecânica e grande área superficial entre outras. É comum encontrar na literatura trabalhos discutindo o emprego de sílica gel como suporte para catalisadores do tipo Phillips (à base de cromo) e Ziegler<sup>23,24</sup>. Estes sistemas catalíticos são utilizados na produção industrial de polietileno tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. Nesses catalisadores o metal (espécie ativa), que está ligado ao suporte através de reações com os grupos OH da sílica, serve como ponto de partida para o crescimento do polímero. No entanto este suporte desativa a polimerização de propileno.

Devido à importância das interações entre o catalisador e o suporte na catálise heterogênea, a utilização de óxidos do tipo *n*, como o óxido de titânio, torna-se muito interessante<sup>25</sup>. A literatura também descreve o uso de  $\text{TiO}_2$  como suporte para catalisadores Ziegler-Natta a base de titânio<sup>26,27</sup>. No entanto, a atividade desses catalisadores na polimerização de etileno e propileno é baixa. Como os catalisadores Ziegler-Natta têm caráter ácido, a interação e a atividade catalítica são melhores quando o suporte óxido tem caráter mais básico<sup>28</sup>. O caráter básico dos óxidos do tipo *n*, como consequência da sua leve deficiência em oxigênio, pode ser aumentado através de redução química ou pelo uso de radiação ultravioleta<sup>29</sup> ou ainda através de reagentes organometálicos. O óxido de titânio (na forma anatase), quando quimicamente reduzido, perde átomos de oxigênio e os elétrons livres são transferidos para cátions metálicos adjacentes. Como consequência, a superfície do óxido torna-se mais rica em defeitos e é mais ativa para fisissorção<sup>30</sup>. A atividade de  $\text{TiCl}_4$  suportado em  $\text{TiO}_2$  na polimerização de etileno é menos que  $20 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$ <sup>28</sup>, sendo possível melhorar a atividade deste sistema catalítico com a redução do Ti(IV), presente na superfície de  $\text{TiO}_2$  (em sua forma anatase) para Ti(III).

Usando este catalisador reduzido a atividade para polimerização de etileno aumenta de 20 kg PE.(mol<sub>Ti</sub>.h.bar)<sup>-1</sup> para 7600 kg PE.(mol<sub>Ti</sub>.h.bar)<sup>-1</sup><sup>31</sup>. O sistema catalítico também é ativo para polimerização de propileno, 300 kg PP.(mol<sub>Ti</sub>.h.bar)<sup>-1</sup>, com alto grau de isotaticidade, 78 %. A alta massa molar média (410 kg.mol<sup>-1</sup>) do polipropileno produzido com este sistema catalítico e a relativamente baixa polidispersidade de 2,2 são comparáveis aos resultados alcançados com os catalisadores metallocênicos homogêneos<sup>32</sup>.

### 1.3.1. Mecanismo da polimerização Ziegler-Natta

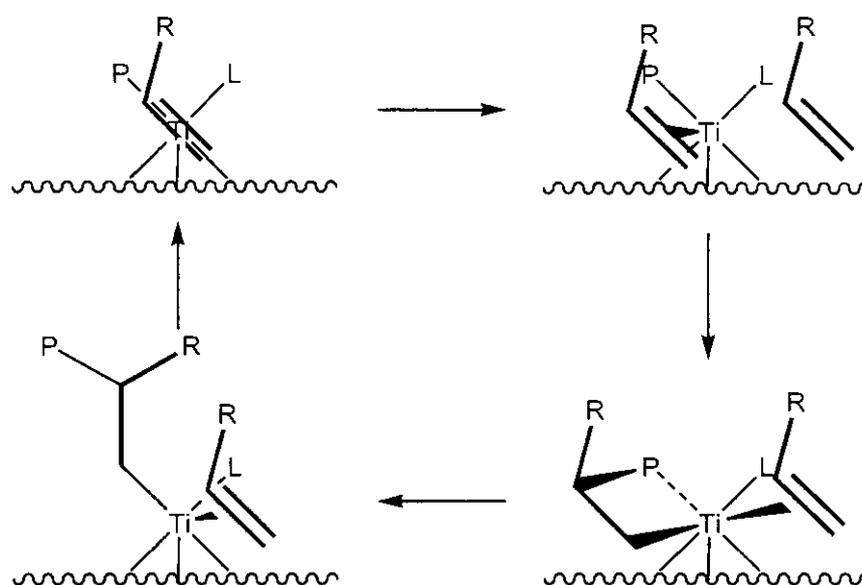
O mecanismo mais citado para a polimerização com a utilização do catalisador Ziegler-Natta é o de Cossée-Arlman<sup>33</sup>, apresentado na Figura 2. O alquilalumínio reduz o TiCl<sub>4</sub> (líquido) para o TiCl<sub>3</sub> (sólido) hexacoordenado. A reação do TiCl<sub>3</sub> com o alquilalumínio leva à formação de uma ligação Ti-alquila. O complexo resultante possui ainda um sítio de coordenação vazio, onde a olefina pode coordenar-se para, em seguida, ser inserida na ligação Ti-alquila, gerando novamente um sítio vazio, dando seqüência à reação.



**Figura 2:** Mecanismo Cossée-Arlman para polimerização de polipropileno<sup>33</sup>. L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquil da olefina

No entanto, a aceitação do mecanismo de Cossée apresenta alguns problemas de difícil solução, como por exemplo o fato do sítio de coordenação livre não ser atacado pelas bases de Lewis presentes no sistema, ou o porquê da polimerização estereoespecífica ser preferida à reação não-estereoespecífica, ou o fato da inserção do primeiro monômero ser menos estereoespecífica<sup>34</sup>. Ystenes<sup>35</sup> propôs um mecanismo em que não há vacância dos sítios ativos, denominado “mecanismo trigger”, que explica essas observações (Figura 3).

No mecanismo “trigger”, a complexação de uma nova olefina ocorre simultaneamente à inserção do monômero anterior na cadeia polimérica, formando um estado de transição em que ambos os monômeros estão coordenados ao metal. Desse modo, o sítio ativo nunca está livre; a estereosseletividade da coordenação é regulada pela interação dos dois monômeros, o que explica porque a inserção do primeiro monômero é mais difícil e menos estereosseletiva.

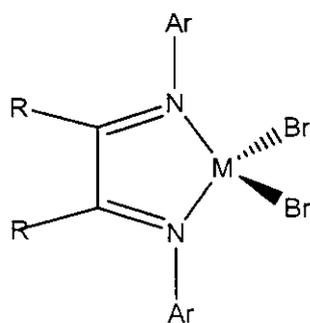


**Figura 3:** Mecanismo “trigger” para a polimerização de olefinas<sup>35</sup>. L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquil da olefina.

#### 1.4. Outros processos catalíticos de polimerização de olefinas

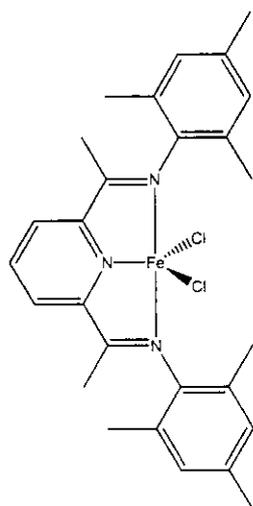
Um dos primeiros processos catalíticos desenvolvidos para a polimerização de olefinas, na década de 1950, foi o processo Phillips<sup>36</sup>, que utiliza trióxido de cromo impregnado em um material amorfo, tipicamente sílica, como catalisador. Este processo é responsável hoje pela produção de mais de um terço de todo o polietileno vendido no mundo. A vantagem desse processo é a grande gama de tipos de polietileno que pode ser produzida, desde polietileno de alta densidade (HDPE) até polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), através de copolimerização com outras  $\alpha$ -olefinas. O processo de polimerização é feito geralmente a temperaturas de 65°C a 180°C, à pressão de monômero de 20 a 30 bar, e o polietileno obtido apresenta alta polidispersidade<sup>37</sup>. O catalisador é estável e ativo em fase gasosa, no entanto, não é capaz de produzir polipropileno isotático.

Recentemente, tem havido grandes avanços na utilização de compostos de metais de transição dos grupos 8 e 10 na polimerização de olefinas. Catalisadores à base de Ni e Pd complexados com  $\alpha$ -diiminas<sup>38</sup> (Figura 4) apresentam boa atividade na polimerização de  $\alpha$ -olefinas, e suas propriedades podem ser ajustadas pela modificação do grupos substituintes da imina, dando lugar a uma vasta gama de catalisadores. Brookhart *et al*<sup>39</sup> conseguiram realizar *living polymerization* de etileno a 5°C e pressão de monômero de 7-28 bar, obtendo um produto de alta massa molar e polidispersidade de somente 1,05. Também é possível sintetizar polipropileno sindiotático a baixas temperaturas, obtendo um polímero elastomérico<sup>40</sup>.



**Figura 4:** Estrutura geral dos complexos de Ni e Pd com  $\alpha$ -diiminas usados na polimerização de olefinas, onde R = grupo alquil; Ar = Grupo aril.

Novos catalisadores também vêm sendo obtidos a partir de ferro, cobalto e outros metais do grupo 8 com ligantes do tipo bis(imino)piridina, como por exemplo o da Figura 5<sup>41</sup>. Esta família de catalisadores apresenta atividades extremamente altas para a polimerização de etileno, produzindo polímeros lineares com alta massa molar, e também pode produzir oligômeros de acordo com os substituintes usados. Reações de transferência de cadeia são comuns nesse tipo de catalisador, de modo que os polímeros formados geralmente têm larga distribuição de massa molar; o emprego de substituintes volumosos diminui a polidispersidade. No entanto, o sistema é pouco ativo para olefinas maiores<sup>42</sup>.



**Figura 5:** Exemplo de catalisador de ferro-bis(imino)piridina para a polimerização de olefinas.

## 1.5. Caracterização dos polímeros

### 1.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN <sup>13</sup>C)

RMN <sup>13</sup>C fornece informações sobre a distribuição de monômeros na cadeia polimérica e sobre a taticidade do polipropileno<sup>43</sup>, mas a análise das propriedades das fases cristalina e amorfa em solução é limitada pelo fato do polímero estar dissolvido. Para determinar esse tipo de propriedade, recorre-se a RMN <sup>13</sup>C no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN <sup>13</sup>C MAS), uma técnica de RMN de alta resolução que permite a

obtenção de informação estrutural tanto de materiais cristalinos como amorfos. Vem crescendo atualmente a obtenção de espectros de polímeros com alta resolução através de RMN  $^{13}\text{C}$  MAS com polarização cruzada (CP). Esse tipo de técnica fornece dados sobre composição, estrutura de cadeia, taticidade, seqüência de monômeros, propriedades de fases, e dinâmica de segmentos da cadeia polimérica<sup>44</sup>.

### 1.5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As diferenças de propriedades térmicas entre blendas e copolímeros em bloco PE-PP são amplamente estudadas por DSC<sup>45</sup>. Encontram-se dois picos de fusão tanto em copolímeros como em blendas, mas há apenas um pico de cristalização nas blendas<sup>46,47</sup>. No entanto, análises de blendas resfriadas lentamente podem apresentar dois picos de cristalização<sup>45</sup>. Observa-se, também, um comportamento diferenciado no ponto de fusão e no calor de fusão do PE e PP nos copolímeros em bloco, se comparados com as blendas: nestas, tanto a  $T_f$  como o  $\Delta_f H$  do PE apresentam relação linear com sua proporção no material, mas nos copolímeros em bloco tal relação não existe, além dos valores de  $T_f$  e  $\Delta_f H$  apresentarem uma significativa diminuição em relação aos das blendas. Fenômeno semelhante ocorre com a relação entre  $T_f$  e  $\Delta_f H$  do PP e sua proporção nas blendas e nos copolímeros. Este tipo de comportamento é usado para justificar a existência de estrutura em bloco, postulando-se que a restrição de movimento nos blocos, causada pelas ligações covalentes, afeta o processo de cristalização. Porém, a existência de defeitos na cadeia de polietileno, originados por copolimerização aleatória de PE e PP, pode alterar o processo de modo semelhante, o que mostra que as alterações ocorridas nas depressões de  $T_f$  e  $\Delta_f H$  não são evidências suficientes para a comprovação da estrutura em bloco<sup>45</sup>.

### 1.5.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é usada para determinar massa molar e polidispersidade (faixa de distribuição da massa molar) de polímeros. Duas estimativas diferentes da massa molar podem ser obtidas por GPC: a primeira delas é a massa molar

média numérica ( $\overline{M}_n$ ), dependente do número de moléculas, e que pode ser definida como<sup>48,49</sup>:

$$(Eq. 1) \quad \overline{M}_n = L \frac{\sum_i (n_i M_i)}{\sum_i n_i}$$

onde:  $M_i$  é a massa molar do componente  $i$ ;  
 $n_i$  é o número deste componente presente no polímero;  
 $L$  é o número de Avogadro.

A outra estimativa é a massa molar média em peso ( $\overline{M}_w$ ), que depende da massa de cada molécula e pode ser expressa pela equação (2)<sup>50</sup>:

$$(Eq. 2) \quad \overline{M}_w = L \frac{\sum_i (n_i M_i^2)}{\sum_i (n_i M_i)}$$

Uma estimativa da polidispersidade do polímero pode ser obtida pela razão  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ .

#### 1.5.4. Difratomia de Raios-X (XRD)

Dentre as várias técnicas empregadas para determinar a cristalinidade de polímeros, a medida de XRD é a única que apresenta informações diretas sobre a estrutura cristalina tridimensional; todas as outras técnicas medem propriedades relacionadas ao grau de cristalinidade. Em muitos casos, é suficiente apenas uma medida de cristalinidade relativa, e várias aproximações podem ser usadas na XRD. Se for necessário uma determinação mais exata da cristalinidade, a difratometria de raios-X ainda pode ser utilizada, construindo-se curvas de calibração com amostras de cristalinidade variada<sup>51</sup>.

No método aproximado mais comumente empregado para materiais predominantemente cristalinos, a cristalinidade ( $X_C$ ) é calculada através da razão entre as

áreas integradas sob o halo amorfo ( $A_a$ ) e sob as reflexões da parte cristalina ( $A_c$ ), utilizando a equação (3) <sup>11</sup>:

$$(Eq. 3) \quad X_c = [1 + (\frac{A_a}{A_c})]^{-1}$$

O resultado obtido por esse método pode apresentar erros devido a alguns fatores, como o mascaramento de reflexões cristalinas fracas pelo halo amorfo, a inexatidão na determinação das linhas-base das reflexões cristalinas, e a incapacidade de distinguir reflexões difusas dos defeitos na rede cristalina daquelas provenientes do material amorfo. Ainda assim, os valores de  $X_c$  calculados são bastante próximos dos obtidos por meio de técnicas mais avançadas.

### 1.5.5. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Outro método que pode ser aplicado para a análise de copolímeros em bloco de etileno-propileno é a espectroscopia na região do infravermelho. Podem-se obter a partir dessa técnica informações sobre o teor de polipropileno e a taticidade do bloco de polipropileno<sup>52</sup>.

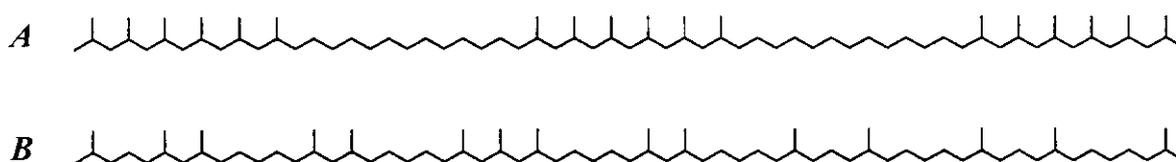
Para se calcular o teor de polipropileno, utiliza-se a razão entre as bandas em 719 e 1166  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes respectivamente à deformação dos grupos metileno do esqueleto carbônico e dos grupos metila laterais e terminais<sup>53</sup>. O logaritmo dessa razão é proporcional ao teor em mol de propileno no copolímero<sup>54</sup>.

Várias bandas podem ser utilizadas para o cálculo de isotaticidade, mas o método mais empregado, desenvolvido por Luongo<sup>55</sup>, consiste em construir uma curva de calibração com a razão entre as bandas em 972 e 998  $\text{cm}^{-1}$ , esta última presente apenas no polipropileno isotático. O erro nessa determinação pode ser diminuído utilizando-se calibração multivariada aplicada ao espectro na região do infravermelho; este tipo de técnica foi desenvolvido em nosso grupo e o erro obtido na determinação de taticidade foi de 3 a 4 vezes menor que o obtido pelo método clássico<sup>56</sup>. Outra possibilidade interessante de aplicação da espectroscopia na região do infravermelho é a correlação de propriedades medidas por outras técnicas com o uso da calibração multivariada, visto que a maioria

dessas propriedades (taticidade, cristalinidade, distribuição de fases) envolve mudanças na estrutura da cadeia carbônica, que poderiam ser visíveis na região do infravermelho, embora muito complicadas para permitir uma análise simples. A aplicação de métodos multivariados aos espectros na região do infravermelho tornaria possível a caracterização da estrutura do polímero a partir de uma técnica barata e simples.

### 1.6. Polimerização em bloco

O homopolímero de polipropileno mostra insatisfatória resistência a impactos a baixas temperaturas, principalmente devido ao seu alto ponto de transição vítrea, que o torna quebradiço em temperaturas menores. Para contornar esta característica do PP, blends com homopolímeros mais elásticos têm sido preparadas<sup>57,58</sup>, obtendo assim um produto com maior maleabilidade. Uma outra alternativa é a síntese de polímeros em bloco de poli(etileno-propileno) [P(EP)] (**A**), que podem ser obtidos utilizando-se vários sistemas catalíticos<sup>59-62</sup>. Diferentemente dos copolímeros aleatórios (**B**), os copolímeros em bloco apresentam uma estrutura com domínios cuja composição é majoritariamente de um monômero ou outro, como exemplificado na Figura 6:



**Figura 6:** Exemplos de copolímero em bloco (A) e aleatório (B) de etileno e propileno.

A polimerização em bloco é um desafio para a indústria química. Normalmente, os principais copolímeros de etileno e propileno são obtidos com apenas um bloco de polipropileno, iniciando-se a polimerização com propileno e depois adicionando-se etileno, de modo a obter um outro bloco de PP-PE aleatório. Esse tipo de processo é típico de reações em fase líquida. Polímeros com verdadeira estrutura em blocos alternados precisam

ser obtidos em fase gasosa, para possibilitar a troca dos monômeros, sendo que a maioria dos catalisadores atuais não são ativos em fase gasosa ou produzem polímeros de baixa qualidade: enquanto os catalisadores de vanádio<sup>3,59</sup> mostram baixa atividade em copolimerização, sem controle da microestrutura do polímero, os catalisadores de titânio produzem copolímeros em forma de borracha<sup>61</sup>. A adição de um doador interno de elétrons ao sistema catalítico  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$  permite sintetizar um copolímero etileno-propileno com até 75% de propileno e com cristalinidade controlada<sup>63</sup>. Já o sistema catalítico  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$  desenvolvido por Schuchardt *et al*<sup>31,32</sup>., além de permitir polimerização de etileno com alta atividade em fase gasosa, polimeriza propileno com alto grau de isotaticidade, o que o torna apropriado para a polimerização em bloco.

Será importante estudar as propriedades do polímero em bloco obtido pelo catalisador desenvolvido em nosso grupo, determinando a distribuição de massa molar do material, as seqüências de monômeros, a cristalinidade do bloco de polipropileno, as propriedades térmicas e a composição das fases, comparando-as com os copolímeros aleatórios e com blendas de PP-PE. Especial atenção deve ser dada à caracterização da estrutura em blocos: apesar de muitos sistemas catalíticos produzirem copolímeros de etileno-propileno, pouco se sabe sobre a distribuição dos monômeros na cadeia polimérica. A possibilidade de haver formação de estruturas em blocos tem sido estudada por técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC)<sup>1,64</sup>, difração de raios-X<sup>65</sup>, ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ )<sup>31,32</sup> e por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)<sup>66</sup>. No entanto, ainda não se tem prova definitiva da formação de estruturas em bloco, pois ainda não foi preparado um catalisador que gere polímeros em bloco sem a presença de copolímero aleatório. As evidências mostradas até agora se baseiam na comparação das propriedades térmicas de produtos da polimerização seqüencial com blendas de PE-PP; no entanto, tais resultados podem ser questionados devido à presença de copolímero PE-PP aleatório (“ethylene-propylene rubber”, EPR)<sup>67-70</sup> resultante de reações de transferência de cadeia. O EPR age como compatibilizante em blendas e pode alterar as propriedades térmicas do copolímero em bloco<sup>71,72</sup>. O sistema catalítico e processo desenvolvidos pelo grupo não apresentam significativa transferência de cadeia, visto que o índice de polidispersidade do polímero obtido é aproximadamente igual a 2, o que propicia a oportunidade de caracterizar esse material de forma conclusiva.

## 2. OBJETIVOS

- Sintetizar copolímeros em bloco de etileno-propileno em fase gasosa com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$  desenvolvido pelo nosso grupo, otimizando as condições de reação de modo a obter maior produtividade no processo.
- Caracterizar o polímero obtido através de RMN  $^{13}\text{C}$ , calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), de modo a determinar a distribuição dos monômeros na cadeia, cristalinidade do polímero, distribuição de massa molar e índice de isotaticidade do bloco de polipropileno.
- Comprovar a existência da estrutura em bloco no polímero, através da comparação de suas propriedades com as propriedades de blendas de PP-PE e do copolímero aleatório de PE-PP.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes utilizados

- Ácido clorídrico (37 %, Merck);
- Ácido fluorídrico (40 %, Merck);
- Ácido sulfúrico concentrado (96 %, Merck);
- Álcool etílico (99,3 % INPM, Chemco);
- Anatase (99+ %, Aldrich);
- Argônio (puro, White Martins, pré-tratado em colunas de BTS, NaOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e peneira molecular 5 Å);
- Benzoato de etila (99+ %, Aldrich);
- *n*-Butil-lítio (solução 1,6 mol.L<sup>-1</sup> em hexano, Aldrich);
- Citrato de sódio (99 %, Vetec);
- Cloridrato de hidroxilamina (99+ %, Aldrich);
- Decalina (99+ %, Merck);
- Etileno (99,99 %, cedido pela Petroquímica União);
- *o*-Fenantrolina (p.a., Aldrich).
- *n*-Heptano (p.a., Merck);
- Hidróxido de amônio (p.a., Synth);
- Polipropileno isotático (cedido pela PPH);
- Propileno (99,9 %, cedido pela Petroquímica União);
- Sulfato férrico amoniacal dodecahidratado (99 %, Aldrich);
- Tetracloroeto de titânio (99,9 %, Aldrich);
- Tetracloroetileno (p.a., Reagen);
- 1,2,4-Triclorobenzeno (grau cromatográfico, Merck);
- Trietilalúminio (0,768 mol.L<sup>-1</sup> em *iso*-octano, cedido pela Polibrasil);

## 3.2. Preparação do catalisador

### 3.2.1. Considerações gerais

Todas as reações de síntese do catalisador foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando-se uma linha dupla de vácuo/argônio. O *n*-heptano usado como solvente em todas as reações foi armazenado em um balão com fita de sódio metálico. Antes de utilizado, o *n*-heptano foi refluxado sob atmosfera de argônio, e destilado imediatamente antes das reações.

### 3.2.2. Preparo de $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (reduzido) na ausência de base de Lewis

Em um frasco Schlenk, sob atmosfera de argônio, secaram-se 2,0 g (25 mmol) de  $\text{TiO}_2$  – anatase durante 2 h sob vácuo a 200 °C, em banho de areia. Em seguida, foram adicionados, à temperatura ambiente, 10,0 mL de *n*-heptano e 2,0 mL (3,2 mmol) de *n*-butil lítio, observando-se o surgimento de coloração azul, que indica a redução do  $\text{TiO}_2$  para  $\text{Ti(III)}$ <sup>73</sup>. Após 30 min sob agitação magnética, o sólido foi filtrado sob atmosfera de argônio e lavado com 5 porções de 5,0 mL de *n*-heptano. Em seguida, injetaram-se 0,30 mL (2,7 mmol) de  $\text{TiCl}_4$ , mantendo-se o sistema sob agitação por mais 30 min. Após o término da reação, em que se observou a mudança de coloração do catalisador de azul para marrom, o sólido foi novamente filtrado sob argônio, repetindo-se a lavagem com *n*-heptano e filtração por cinco vezes. Após as lavagens, o solvente foi evaporado sob vácuo e o catalisador armazenado em ampolas seladas a vácuo.

### 3.2.3. Preparo de $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (reduzido) na presença de base de Lewis

O catalisador com base de Lewis foi preparado de forma análoga à descrita acima. Após a reação com  $\text{TiCl}_4$  e as subseqüentes lavagens com *n*-heptano, injetaram-se 3,00 mL (0,20 mmol) de uma solução de benzoato de etila 10,0 g.L<sup>-1</sup> em *n*-heptano, deixando-se o

sistema em reação por 30 min. Após esse tempo, o solvente foi evaporado e o catalisador selado em ampolas sob vácuo.

#### 3.2.4. Determinação do teor de Ti(III) no catalisador

A análise do teor de Ti(III) no catalisador foi feita espectrofotometricamente, segundo o método de Boehm *et al*<sup>74</sup>. Foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução de Fe(III), preparada em um balão volumétrico de 1,0 L, diluindo-se 0,86 g (1,8 mmol) de sulfato férrico amoniacal dodecahidratado e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado em água destilada;
- Solução de cloridrato de hidroxilamina 10 %, preparada dissolvendo-se 10 g (0,14 mol) de cloridrato de hidroxilamina em água destilada, em um balão volumétrico de 100 mL;
- Solução de *o*-fenantrolina 0,25 %, preparada adicionando-se, em um balão de 100 mL, 0,25 g (1,3 mmol) de *o*-fenantrolina, 50 mL de água destilada e 2 gotas de HCl concentrado, e ajustando o volume com água destilada após dissolução do reagente.

Com estas soluções, construiu-se uma curva de calibração adicionando-se alíquotas da solução de sulfato férrico amoniacal de 0,50 a 8,00 mL (50 a 800 µg de Fe(III)), 5 mL de cloridrato de hidroxilamina 10 % e 5 mL de *o*-fenantrolina 0,25 % em balões de 100,0 mL. O pH das soluções foi ajustado entre 3,5 e 4,0 com hidróxido de amônio e os volumes completados com água destilada até o menisco. As leituras de absorvância foram feitas a 510 nm, após 30 min, em um espectrofotômetro HP-8452-A *Diode Array*.

Para a determinação do teor de Ti(III), o catalisador contido nas ampolas (tipicamente de 100 a 200 mg) foi adicionado em béqueres contendo de 15 a 25 mL de solução de Fe(III), sob agitação magnética. Após 15 min de agitação as suspensões foram transferidas para tubos de ensaio e decantadas por 30 min. 5 mL dos sobrenadantes foram então transferidos para balões de 100 mL com uma pipeta volumétrica, e foram adicionados 5,0 mL de *o*-fenantrolina, 1,0 g de citrato de sódio e 2 gotas de ácido fluorídrico concentrado. O pH foi ajustado entre 3,5-4,0 gotejando-se hidróxido de amônio concentrado e o volume foi ajustado até o menisco. As medidas de absorvância foram realizadas após 30 min em um espectrofotômetro HP-8452-A *Diode Array*, a 510 nm, em triplicata.

### 3.3. Polimerizações

#### 3.3.1. Considerações gerais:

As polimerizações foram efetuadas em um reator Büchi de vidro, com capacidade de 1,0 L, equipado com linha dupla de vácuo/argônio (Figura 7). Antes das reações, o reator foi seco por 2 h sob vácuo, à temperatura de 90 °C. Após a etapa de secagem, o reator foi resfriado à temperatura desejada, e a pressão foi equalizada com argônio.

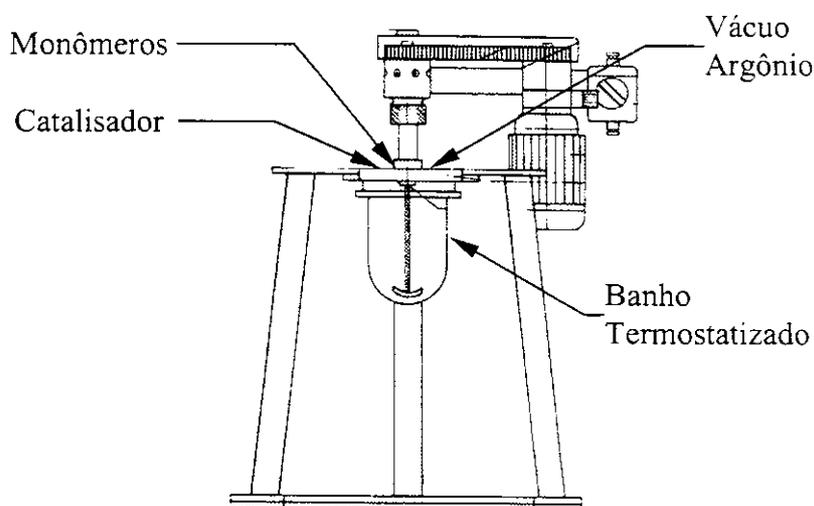


Figura 7: Reator Büchi utilizado para as etapas de polimerização.

#### 3.3.2. Polimerização de propileno em fase líquida

No reator Büchi previamente seco, sob atmosfera de argônio e temperatura de 50 °C, adicionou-se 50 mL de *n*-heptano, seco e previamente destilado, 3,0 mL (2,3 mmol) de trietilalumínio e 200 a 300 mg do catalisador armazenado em ampola de vidro sob vácuo, determinando-se sua massa exata através de pesagem por diferença. Em seguida, a agitação do reator foi ajustada a 200 rpm e adicionou-se propileno ao meio reacional, sob pressão de 4,0 bar, durante 1 h. Decorrido o tempo de polimerização, adicionou-se cerca de 100 mL da solução de lavagem (HCl : Álcool etílico : Água destilada 1:2:7 em volume<sup>75</sup>),

para interromper a reação, agitando-se por cerca de 20 min. O polímero foi separado por filtração, e misturado em um béquer a nova porção de 100 mL da solução de lavagem, agitando-se por mais 24 h, para o branqueamento do polímero. Após esse tempo, o polímero foi novamente filtrado e seco em estufa a 80 °C por 2 h.

### **3.3.3. Polimerização seqüencial de etileno e propileno em fase gasosa**

No reator Büchi previamente seco, sob atmosfera de argônio e à temperatura desejada, adicionou-se 3,0 mL (2,3 mmol) de trietilalumínio e 200 a 300 mg de catalisador armazenado em ampola de vidro sob vácuo, determinando-se sua massa exata através de pesagem por diferença. A mistura foi deixada sob reação por 10 min. Em seguida, adicionou-se o etileno à pressão desejada, durante 3 min, iniciando a polimerização no próprio solvente do trietilalumínio. O excesso de monômero foi então retirado e o solvente evaporado sob vácuo. Adicionou-se em seguida o propileno à pressão desejada, e a velocidade de agitação foi aumentada até 800-1200 rpm, mantendo assim o polímero em suspensão gasosa no monômero. Após 1 h de reação, o monômero foi retirado sob vácuo, e novamente adicionou-se etileno à pressão desejada, mantendo-se a agitação por 3 min. A reação foi terminada com a adição de 100 mL da solução de lavagem (HCl : Álcool etílico : Água destilada 1:2:7 em volume), agitando-se por 20 min. O polímero foi filtrado e lavado com outra porção de 100 mL da solução de lavagem por 24 h, sendo em seguida seco em estufa a 80 °C por 2 h.

### **3.3.4. Polimerização seqüencial de etileno e propileno em fase gasosa com auxiliares de agitação**

As polimerizações foram realizadas de maneira análoga à descrita no item anterior, diferindo porém na etapa imediatamente anterior à adição do primeiro monômero. Após a ativação do catalisador com trietilalumínio por 10 min, o solvente foi evaporado sob vácuo e foi adicionado um dos três auxiliares de agitação a seguir:

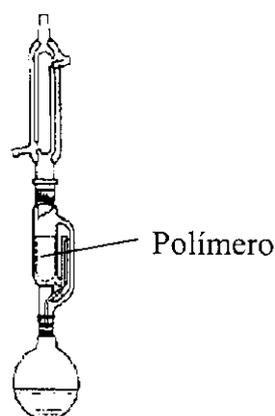
- Aparas de Teflon, que após o término da polimerização foram separadas mecanicamente;

- 0,5 – 1,0 g de cloreto de sódio, seco a 200 °C por 2 h, que ao término da polimerização era dissolvido durante a etapa de lavagem;
- 0,5 – 1,0 g de cloreto de magnésio, seco a 200 °C por 2 h, que ao término da polimerização era dissolvido durante a etapa de lavagem.

### 3.4. Caracterização dos Polímeros

#### 3.4.1. Teste de solubilidade

Para testar a solubilidade dos copolímeros sintetizados, montou-se o sistema mostrado na Figura 8, composto de um extrator Soxhlet, um condensador, um cartucho com capacidade de 10 g, contendo 1 g de copolímero, acoplados a um balão de 150 mL.



**Figura 8:** Sistema para os testes de dissolução do copolímero

Utilizou-se cerca de 100 mL de solvente. O sistema foi mantido sob refluxo por 48 h, em atmosfera de argônio. Após esse tempo, retirou-se o balão com o polímero dissolvido e o solvente foi evaporado por destilação à vácuo. O resíduo contido no cartucho foi seco em estufa por 12 h e em seguida pesado, sendo assim calculada a massa de polímero dissolvido.

### 3.4.2. Análise de RMN $^{13}\text{C}$ no estado sólido com CP/MAS

Os polímeros foram triturados em uma almofariz e empacotados em um rotor de nitreto de silício de 5 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos em um aparelho Varian Inova 500 MHz, utilizando polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP/MAS), com largura de pulso de 3  $\mu\text{s}$ , tempo de relaxação de 3 s, e velocidade de rotação de 4000-6000 Hz.

### 3.4.3. Análise de Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando a linha de emissão Cu-K $\alpha$ , corrente de 30 mA, varredura em  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $30^\circ$  e velocidade de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ . A cristalinidade ( $X_C$ ) foi calculada através da razão entre a área sob as reflexões da parte cristalina e a área total da absorção<sup>76</sup>.

### 3.4.4. Espectroscopia na região do IV

As amostras de polímero foram finamente trituradas e prensadas com KBr, e os espectros foram obtidos em um equipamento Bomem MB-100 na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 acumulações. A correção da linha base dos espectros foi feita no programa Origin 6.0, da Microcal Software, Inc.

Para a construção da curva de calibração para a determinação de isotaticidade, foram usadas diversas blendas com teor de PP isotático variando de 15 a 100 %. As blendas foram feitas dissolvendo-se os polímeros em tetracloretileno com aquecimento a  $120^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte por 30 min, utilizando-se polipropileno isotático cedido pela PPH e polipropileno atático produzido em nosso laboratório com um catalisador Ziegler de primeira geração. Em seguida pingou-se algumas gotas da solução sobre uma pastilha de KBr e evaporou-se o solvente sob vácuo, obtendo-se assim um filme fino da blenda polimérica. Na construção da curva de calibração para a determinação do teor de PP foi empregado o mesmo método, com blendas de PP e PE.

#### 3.4.5. Calorimetria diferencial de varredura

O ponto de fusão ( $T_f$ ) e o calor de fusão ( $\Delta_fH$ ) dos polímeros foram determinados utilizando um aparelho TA *instruments* DSC 2910, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo entre 40 e  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Para comparação com o copolímero, foram analisadas blendas de PE-PP preparadas por dissolução: Em um Schlenk (sob atmosfera de argônio) foram adicionados 70 mg de polietileno (preparado em nosso laboratório), 30 mg de polipropileno isotático comercial e 25 mL de tetracloroetileno. Aqueceu-se a mistura sob refluxo a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  pelo mínimo de tempo necessário para a dissolução dos polímeros. Em seguida o solvente foi evaporado por destilação a vácuo e a blenda foi então seca em estufa a  $80\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h e submetido a análise de DSC.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Preparação do Catalisador

O catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$  já foi extensivamente estudado e caracterizado por nosso grupo<sup>77-80</sup>. Sabe-se que a atividade e isotaticidade máximas na polimerização são obtidas com 1,5 mmol de *n*-butil lítio (*n*-BuLi) por grama de catalisador<sup>78</sup> e com pequeno excesso de  $\text{TiCl}_4$  em relação aos centros de Ti(III) reduzidos<sup>78</sup>. De modo análogo, nosso grupo determinou que o maior valor de atividade na polimerização bem como de isotaticidade do polímero quando do uso de base de Lewis são conseguidos com benzoato de etila numa proporção base/Ti(III) de 0,3-0,5<sup>75</sup>.

Usando-se espectrofotometria UV-vis, determinou-se a quantidade de sítios ativos no catalisador como  $(366 \pm 12)$   $\mu\text{mol}$  de Ti(III)/g de catalisador. Admite-se que o número de centros ativos no catalisador seja igual ao teor de Ti(III), visto que praticamente todo o Ti(III) heterogeneizado é ativo para a polimerização<sup>77</sup>. Com esses dados, calculou-se a atividade dos catalisadores nas diversas reações de polimerização.

Com o objetivo de estudar o efeito do co-catalisador na atividade do catalisador, foram testados três tipos de co-catalisador: trimetilalumínio, trietilalumínio e metilaluminoxano (MAO). Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 2, onde se pode observar que o trietilalumínio é o co-catalisador mais apropriado. O resultado é esperado, uma vez que o trimetilalumínio tem menor acidez, devido à dimerização da molécula através da formação de uma ligação  $3c, 2e^-$ , e o MAO provoca o surgimento de uma carga positiva ao retirar o grupo metila do centro metálico, dificultando sua redução.

**Tabela 2:** Efeito do co-catalisador na obtenção de copolímeros em bloco de etileno e propileno em fase gasosa, a 50 °C e 4,0 bar.

<i>Co-catalisador</i>	<i>Produtividade</i> ( $\text{g}_{\text{polim}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	<i>Atividade</i> ( $\text{kg}_{\text{polim}} \cdot \text{mol}_{\text{Ti(III)}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ )
Trietilalumínio	15,73	10,7
Trimetilalumínio	0,89	0,60
Metilaluminoxano (MAO)	0,12	0,08

## 4.2. Polimerizações

### 4.2.1. Testes catalíticos em fase líquida

Foram sintetizados vários catalisadores de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$ , variando-se as quantidades de precursores para confirmar as proporções ideais. Os catalisadores foram testados em reações de polimerização de propileno em fase líquida, de modo a determinar se sua atividade era compatível com a obtida nos trabalhos anteriores. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Efeito da quantidade dos reagentes empregados na síntese do catalisador sobre a produtividade da polimerização de propileno em fase líquida (condições de reação: 50 °C, pressão de monômero 4 bar).

<i>Catalisador</i>	<i>n-BuLi</i> ( $\text{ml.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	<i>TiCl<sub>4</sub></i> ( $\text{ml.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	<i>Base de Lewis</i> ( $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	<i>Produtividade</i> ( $\text{g}_{\text{PP.g}_{\text{cat}}^{-1}}$ )	<i>Atividade</i> ( $\text{kg}_{\text{PP.molTi(III)}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ )
C01	1,0	0,25	0,0	10,5	7,2
C02	4,0	0,15	0,0	2,5	1,7
C03	4,0	0,25	0,0	2,3	1,6
C04	1,0	0,15	0,0	20,4	13,9
C05	1,0	0,15	0,0	19,4	13,3
C06	1,0	0,15	0,0	22,0	15,0
C07	1,0	0,15	0,0	19,3	13,2
C08	1,0	0,15	0,1	24,0	16,4
C09	1,0	0,25	0,1	25,6	17,5

As atividades obtidas na polimerização de propileno estão um pouco abaixo do valor esperado, de cerca de  $18 \text{ kg}_{\text{PP.molTi(III)}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ , um resultado compatível com catalisadores de primeira geração. Tal fato deve-se provavelmente ao emprego de pressão elevada de monômero, de modo a aumentar a produtividade. Nosso catalisador é ativo em pressões bem menores, e mesmo que a produtividade sofra uma certa diminuição, a atividade é maior em pressões menores. Pode-se observar que o emprego de  $\text{TiCl}_4$  em quantidades maiores que as determinadas como ótimas<sup>77</sup> não gera aumento na atividade, uma vez que ele já está presente em excesso, enquanto o aumento da quantidade de *n*-BuLi

prejudica a atividade, devido à formação de centros ativos muito próximos na superfície do óxido, que acabam interagindo.

Os catalisadores C04 a C07 foram preparados nas mesmas condições e suas produtividades foram avaliadas para se verificar a reprodutibilidade do sistema, obtendo-se uma média de  $20,3 \pm 1,3$  g<sub>PP</sub>/g<sub>catalisador</sub>. O desvio padrão de 5 % está dentro dos valores já observados para este tipo de reação. Com estes resultados, optou-se por fixar as proporções de reagentes em 1,0 mL (1,6 mmol) de *n*-BuLi/g<sub>TiO<sub>2</sub></sub> e 0,15 mL (1,35 mmol) de TiCl<sub>4</sub>/g<sub>TiO<sub>2</sub></sub>.

#### 4.2.2. Polimerizações seqüenciais em fase gasosa

Para estudar a otimização da copolimerização em relação à pressão dos monômeros, temperatura e presença de base de Lewis, utilizou-se um planejamento fatorial completo em dois níveis<sup>81</sup>, selecionando-se as variáveis conforme a Tabela 4:

**Tabela 4:** Condições experimentais para a otimização da polimerização em fase gasosa.

	<i>Pressão dos monômeros (bar)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Base de Lewis (mg/g<sub>cat</sub>)</i>
Nível Baixo	2,0	50	0,0
Nível Alto	4,0	70	7,5

Nestas condições, o efeito de uma variável X pode ser calculado pela equação:

$$\text{(Eq. 4) Efeito (X)} = [ R(X^+) - R(X^-) ]$$

Onde  $R(X^+)$  e  $R(X^-)$  são a média das respostas obtidas com a variável X nos níveis alto e baixo, respectivamente. Similarmente, pode-se calcular valores para os efeitos de duas variáveis em conjunto<sup>81</sup>, determinando se há interações entre elas.

Foram realizadas polimerizações com as diferentes combinações de pressão, temperatura e adição de base de Lewis, cada reação feita em duplicata. O catalisador escolhido, bem como a ordem das reações, foram aleatórios. Os catalisadores C04-C07 foram usados nos experimentos sem base de Lewis e C08-C09 nos experimentos com base de Lewis — apesar de sintetizados com quantidades diferentes de TiCl<sub>4</sub>, os catalisadores C08 e C09 apresentaram atividades semelhantes o suficiente para o estudo, uma vez que em ambos provavelmente o TiCl<sub>4</sub> já se apresenta em excesso. Foi escolhido o tempo de adição

de 3 min de etileno, seguido de 60 min de propileno e outros 3 min de etileno, pois esses foram os parâmetros que apresentaram melhor relação entre produtividade e porcentagem de propileno incorporada no polímero, de acordo com testes preliminares já feitos pelo grupo<sup>75,82</sup>. O tempo de adição de etileno é dez vezes menor que o de propileno, visto que o catalisador é muito mais ativo para a polimerização de etileno que para propileno — é fato conhecido que catalisadores do tipo Ziegler-Natta heterogêneos têm atividades maiores para a polimerização de etileno que para 1-olefinas maiores<sup>83</sup>. As polimerizações foram iniciadas em fase líquida, no próprio solvente do co-catalisador. O motivo para isso foi evitar que o catalisador aderisse ao fundo do reator formando uma película muito fina, dificultando a agitação. Após 3 min, as partículas já tinham tamanho suficiente para evitar que ficassem aderidas à parede do reator e o solvente era evaporado. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos nos oito experimentos, com a produtividade de cada replicata em separado, a média e o desvio padrão:

**Tabela 5:** Produtividades obtidas nas polimerizações em bloco de propileno e etileno.

<i>Exp.</i>	<i>Pressão de monom. (bar)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Base de Lewis</i>	<i>Produtividade (g<sub>polim.</sub>/g<sub>cat.</sub>)</i>	<i>Prod. Média (g<sub>polim.</sub>/g<sub>cat.</sub>)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
1	2,0	50	Ausente	6,7	8,2	2,1
				9,7		
2	4,0	50	Ausente	23,8	19,8	5,7
				15,7		
3	2,0	70	Ausente	7,1	7,8	0,9
				8,4		
4	4,0	70	Ausente	12,0	11,1	1,3
				10,2		
5	2,0	50	Presente	7,5	8,7	1,6
				9,8		
6	4,0	50	Presente	10,2	15,7	7,7
				21,1		
7	2,0	70	Presente	6,6	9,0	3,3
				11,3		
8	4,0	70	Presente	20,3	18,6	2,4
				16,9		

Com esses valores, calculou-se estatisticamente a produtividade média e o efeito de cada variável isolada e em conjunto com as outras na produtividade da polimerização em bloco<sup>81</sup>. Os resultados são mostrados na Tabela 6. Comparando-se as duas tabelas, percebe-

se que não faz sentido procurar uma otimização mais detalhada das condições experimentais, uma vez que a maioria dos efeitos calculados está dentro da margem de erro dos experimentos (aproximadamente igual a 1,9), tornando impossível determinar se os efeitos calculados realmente representam uma influência das variáveis na polimerização ou se apenas refletem a variância nos resultados dos experimentos. De fato, aplicando-se o teste *t* de Student com 8 graus de liberdade aos resultados<sup>81</sup>, pode-se afirmar que apenas a influência positiva do aumento da pressão na produtividade é maior que o erro experimental.

**Tabela 6:** Resultados do planejamento fatorial de dois níveis. P = efeito do aumento da pressão de 2,0 para 4,0 bar; T = efeito do aumento da temperatura de 50 para 70 °C; B = efeito da adição de benzoato de etila como base de Lewis interna.

<i>Produtividade média (g<sub>pol</sub>/g<sub>cat</sub>)</i>	12,3 ± 0,9
<i>Variável Modificada</i>	<i>Efeito na produtividade</i>
P	+7,9 ± 1,9
T	-1,5 ± 1,9
B	+1,3 ± 1,9
P + T	-1,4 ± 1,9
P + B	+0,4 ± 1,9
T + B	+3,1 ± 1,9
P + T + B	+2,7 ± 1,9

O motivo para a alta variância nos resultados é a impossibilidade de controle sobre vários parâmetros experimentais durante a realização dos experimentos. Normalmente, a polimerização em fase gasosa tem produtividade menor que em fase líquida<sup>75</sup>, visto que não há um solvente para reter as olefinas próximas aos centros ativos. Assim, o catalisador deve estar o mais disperso possível no gás, aumentando seu contato com o monômero, o que torna a agitação um fator fundamental. No entanto, o reator Büchi utilizado, apesar de agitar o sistema o suficiente para dispersar as partículas de catalisador no gás, não o faz de maneira uniforme e reprodutível. O catalisador tende a aderir às paredes do reator, sendo necessário aumentar bruscamente a velocidade de agitação, para que as partículas em suspensão possam remover as que estão presas ao vidro. No entanto, esta alternativa não se mostrou eficiente, pois sempre se observavam partículas presas à parede do reator. Além

disso, se as partículas forem muito pequenas, a agitação não fornece energia suficiente para que elas desloquem o catalisador preso, sendo necessário iniciar a polimerização com etileno em fase líquida, até que as partículas atingissem um tamanho apropriado para a agitação.

Durante a fase de evaporação do solvente, antes da introdução do segundo monômero, as partículas de polímero podiam agregar-se e, dependendo das condições de evaporação, sinterizar-se antes que a agitação fosse aumentada, diminuindo a área de contato do catalisador com o monômero. As partículas sinterizadas podiam às vezes ser desagregadas com o aumento brusco da velocidade de agitação, mas nem sempre isto era possível. Por se tratar de um catalisador sensível à atmosfera, não era possível abrir o reator durante o curso da polimerização para remover o catalisador das paredes ou quebrar as partículas sinterizadas sem que houvesse significativa perda na atividade. Desse modo, uma vez que a reação era iniciada, não era mais possível controlar a quantidade de catalisador que efetivamente reagia com o monômero. Além disso, o reator não era apropriado para trabalhar a altas rotações: rotações acima de 800 rpm às vezes faziam a hélice trepidar. Apesar de ser mantido sempre limpo e lubrificado, o reator nem sempre conseguia atingir 1200 rpm durante todo o curso da reação, o que prejudicava a suspensão das partículas de polímero;

Devido a esses problemas, várias das reações tiveram a produtividade bastante prejudicada, sendo comum obter-se resultados de 0,8 a 1,5  $\text{g}_{\text{polim.}}/\text{g}_{\text{cat.}}$  independentemente das condições utilizadas. Tais resultados foram descartados do planejamento experimental, mas os demais resultados utilizados também podem ter sido influenciados por estes fatores experimentais. O procedimento das polimerizações em fase gasosa foi alterado diversas vezes, visando eliminar os problemas observados, mas não se obteve sucesso. Desse modo, é possível concluir com certeza apenas que o aumento da pressão de monômero causa um aumento na produtividade da reação. De fato, este aumento pode tanto estar associado a fatores experimentais como a efeitos sobre a cinética da reação: observou-se que com pressões maiores dentro do reator a agitação é mais eficiente, devido provavelmente à elevação da turbulência provocada pela pá de agitação.

Para se tentar uma agitação mais uniforme da reação, foram realizadas reações com a adição de auxiliares de agitação, compostos que possuíssem partículas finamente divididas,

as quais pudessem ajudar na dispersão do catalisador na fase gasosa. Foram tentados aparas de Teflon, cloreto de sódio anidro e cloreto de magnésio anidro, mas as produtividades obtidas não foram melhores que nos sistemas sem auxiliares.

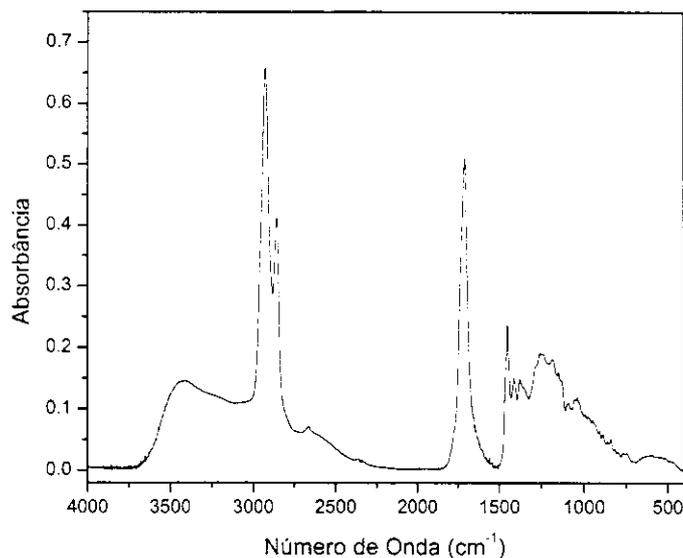
### 4.3. Caracterização dos Polímeros

Os polímeros sintetizados apresentam alto teor de titânio incorporado, proveniente do catalisador, devido à baixa produtividade da polimerização em fase gasosa. Assim, para a realização de algumas análises, torna-se necessário extrair o  $\text{TiO}_2$  dissolvendo-se o polímero em um extrator Soxhlet. Foram realizadas extrações com tetracloroetileno, 1,2,4-triclorobenzeno e decalina, mas nenhum desses solventes conseguiu extrair os polímeros em bloco. Os solventes clorados provocaram o intumescimento do polímero, e o 1,2,4-triclorobenzeno formou um gel com o copolímero após dois dias sob refluxo a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , mas o polímero não se dissolveu totalmente. Com decalina, conseguiu-se a dissolução após dois dias a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , porém observou-se o escurecimento da solução, indicando que o polímero poderia ter se decomposto devido às condições drásticas do tratamento.

#### 4.3.1. Espectroscopia na região do IV

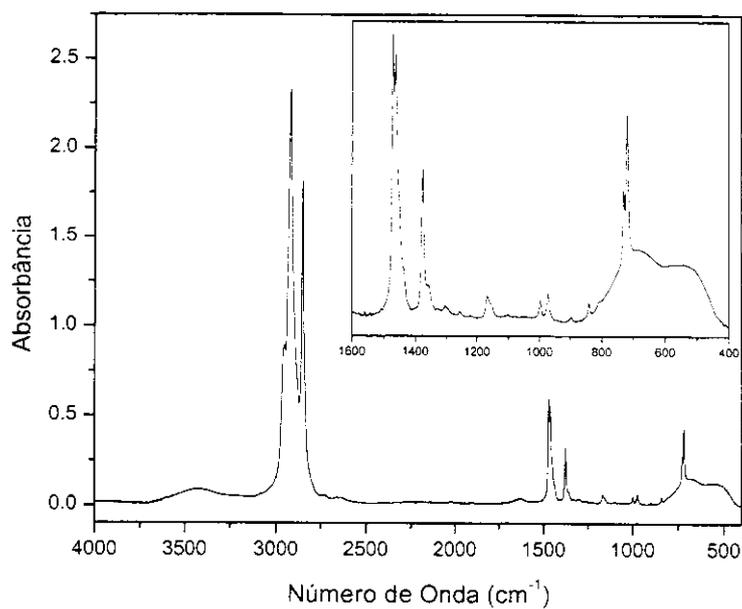
O espectro na região do IV do copolímero extraído com decalina é mostrado na Figura 9. Neste espectro observam-se as bandas características do polietileno em  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$ , mas as bandas em  $720$  e  $730\text{ cm}^{-1}$  estão ausentes. Adicionalmente, observam-se fortes bandas nas regiões de carbonila ( $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) e hidroxila ( $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ ), bem como várias bandas sobrepostas em  $800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , indicando que houve extensa oxidação do copolímero durante a dissolução.

Trabalhos anteriores com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2(\text{red})}/\text{AlEt}_3$  também forneceram poliolefinas de massa molar bastante elevada os quais se mostraram insolúveis<sup>75,77</sup>. De acordo com esses estudos, o limite para a massa molar do polímeros para que a dissolução ainda seja possível é de  $4000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Logo, os polímeros obtidos neste trabalho devem apresentar massa molar superior a  $4000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

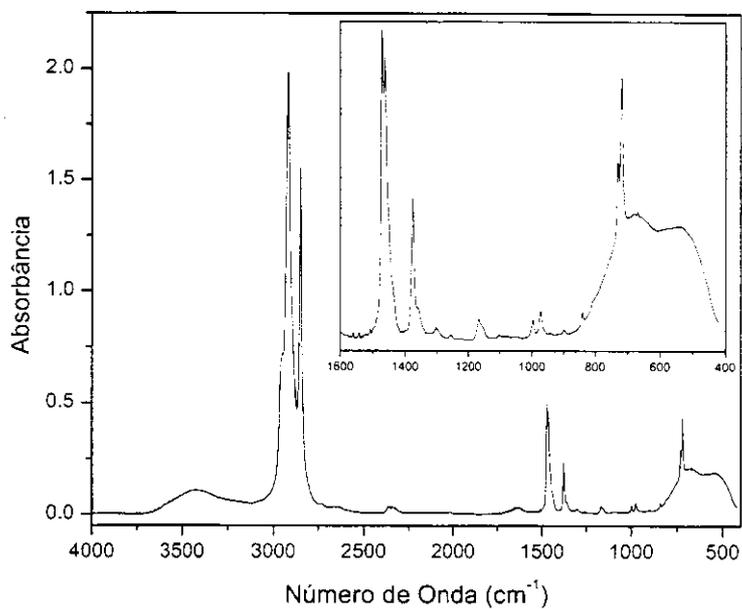


**Figura 9:** Espectro na região do IV de um copolímero PE-PP após extração por 48 h a 150 °C com decalina.

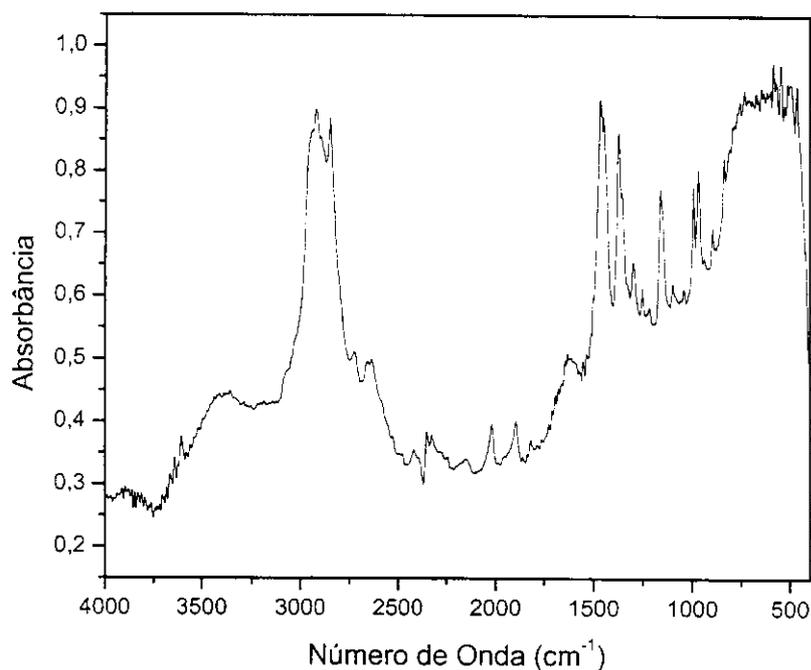
Devido à dificuldade em dissolver o polímero, as análises de espectroscopia na região do IV foram feitas por prensagem em pastilha de KBr. Os dados necessitaram de correção de linha-base, que foi realizada no programa Origin 6.0 da Microcal. A seguir, são mostrados dois espectros de polímeros sintetizados sem base de Lewis (Figura 10) e com benzoato de etila (Figura 11). Pode-se observar que os espectros são a soma dos espectros de PE e PP puros, apresentando as bandas características de estiramento C-H primário, secundário e terciário na região de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , bem como as bandas de deformações angulares de C-H secundário (1461  $\text{cm}^{-1}$ ) e primário (1375  $\text{cm}^{-1}$ ), comuns a ambos os polímeros. Observam-se ainda as bandas características da estrutura cristalina do PP (972 e 998  $\text{cm}^{-1}$ ) e PE (720 e 730  $\text{cm}^{-1}$ ). No entanto, as bandas mais fracas abaixo de 800  $\text{cm}^{-1}$  são mascaradas pela forte absorção da ligação Ti-O do catalisador, impossibilitando um estudo mais detalhado dessa região. Tentou-se obter o espectro na região do IV dos polímeros em um espectrômetro acoplado a microscópio ótico, de modo a selecionar regiões sem presença do catalisador, mas não se conseguiram bons espectros, pois o catalisador apresentou-se bastante disperso sobre a superfície das partículas, resultando em uma baixa transmitância, conforme se pode verificar na Figura 12.



**Figura 10:** Espectro na região do IV de um copolímero em bloco de etileno-propileno, sintetizado a 50 °C e pressão de 4 bar, sem base de Lewis.



**Figura 11:** Espectro na região do IV de um copolímero em bloco de etileno-propileno, sintetizado a 50 °C e pressão de 4 bar, com benzoato de etila.

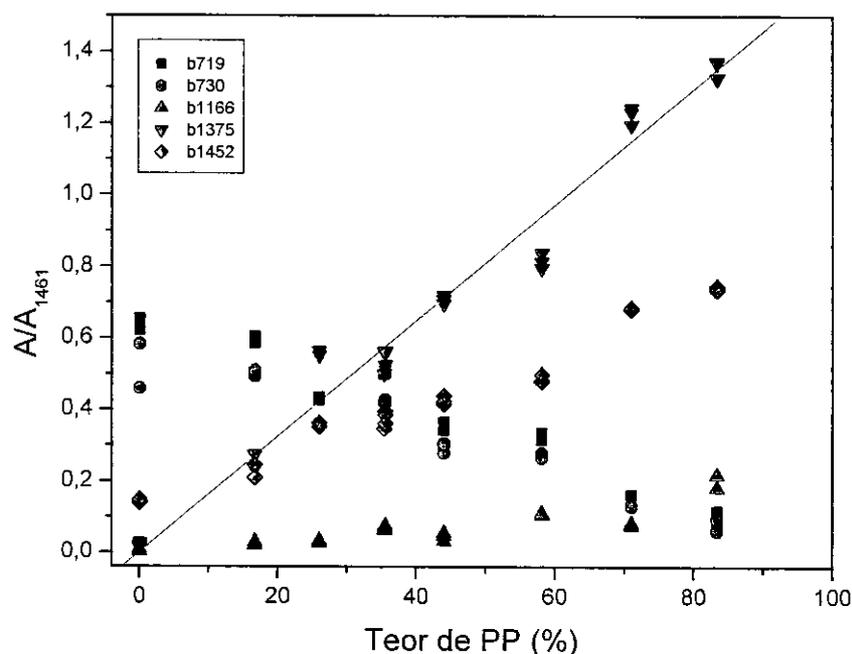


**Figura 12:** Espectro na região do IV obtido em microscópio ótico de uma partícula de copolímero em bloco de etileno-propileno.

O uso do método descrito na literatura<sup>54</sup> para o cálculo do teor de PP-PE foi dificultado pela presença da forte banda de absorção do TiO<sub>2</sub>. Desta forma, buscou-se um método de análise baseado em outras bandas do espectro na região do IV. Para isto, utilizaram-se diferentes relações entre bandas. A curva de calibração, construída a partir de blendas de PE e PP, pode ser vista na Figura 13. Observou-se uma razão linear e boa sensibilidade entre o teor de PP e a relação entre as bandas em 1375 cm<sup>-1</sup> e 1461 cm<sup>-1</sup>, enquanto as outras bandas apresentaram resultados menos satisfatórios. Portanto, utilizou-se a razão entre essas duas bandas no cálculo do teor de PP das amostras de polímero sintetizadas.

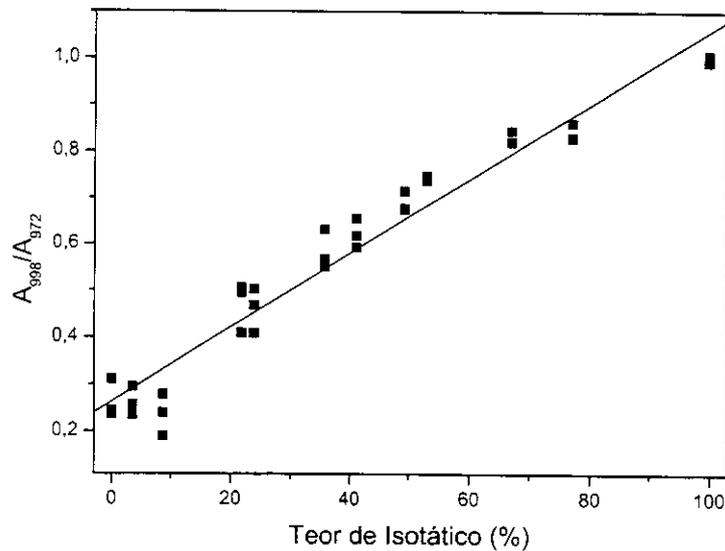
Com uma relação entre tempos de polimerização de etileno e propileno de 1:10 (6 min de etileno / 60 min de propileno), o teor de PP nos polímeros é de 30 – 35 % , o que indica que o catalisador é aproximadamente 20 vezes mais ativo para a polimerização de etileno que para propileno. Não foram detectadas diferenças significativas no teor de

propileno entre polímeros sintetizados em diferentes temperaturas e pressões de monômero, com ou sem base de Lewis, provavelmente porque tais variações são mascaradas pela pequena reprodutibilidade das condições de reação.



**Figura 13:** Curva de calibração para a determinação do teor de polipropileno, utilizando a razão entre diversas bandas e a banda em  $1461\text{ cm}^{-1}$ .

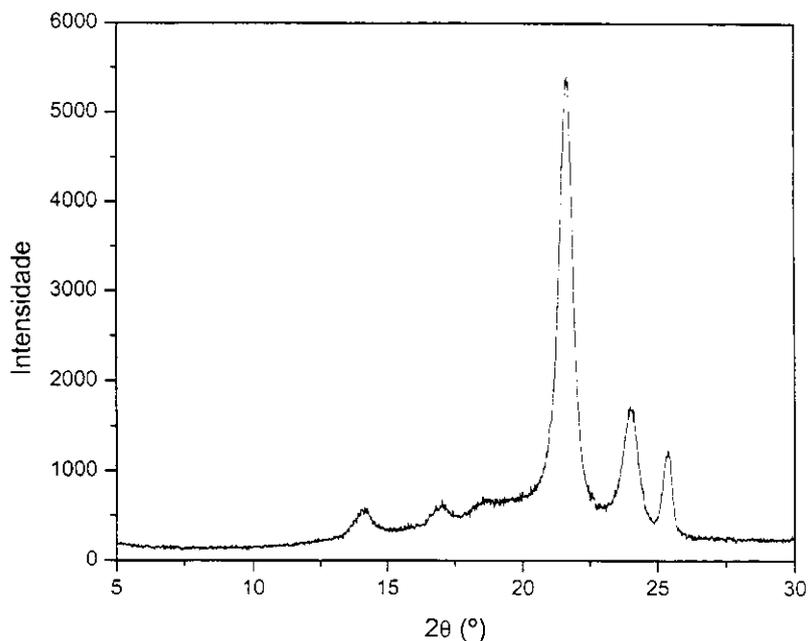
A isotaticidade dos polímeros foi calculada pelo método de Luongo<sup>55</sup>, usando a razão entre as bandas em  $972\text{ cm}^{-1}$  e  $978\text{ cm}^{-1}$  (Figura 14). A isotaticidade nos blocos de polipropileno é de 68 % para polímeros sintetizados na ausência de base de Lewis e 77 % para polímeros obtidos na presença de base de Lewis. Esta isotaticidade é baixa para os padrões industriais, mas semelhante ao obtido com catalisadores deste tipo produzidos em nosso grupo.



**Figura 14:** Curva de calibração para determinação da isotaticidade dos blocos de polipropileno.

#### 4.3.2. Análise de Difração de Raios-X

O difratograma de raios-X de uma amostra do copolímero é mostrado na Figura 15. Pode-se notar que, enquanto o bloco de etileno é altamente cristalino, com fortes reflexões (em  $2\theta = 21,5^\circ$  e  $24,3^\circ$ ), o bloco de propileno tem cristalinidade muito baixa, com fracos sinais em  $2\theta = 14,8^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $18,8^\circ$  (a reflexão em  $25,4^\circ$  é proveniente da anatase, suporte do catalisador). A cristalinidade dos polímeros encontra-se na faixa de 50 – 60 %, sem diferença significativa entre polímeros sintetizados em diferentes condições de temperatura e pressão, com ou sem base de Lewis. A pequena cristalinidade do polipropileno é esperada, devido à sua baixa isotaticidade. Porém, o fato de não haver significativas diferenças entre os polímeros sintetizados com e sem base de Lewis pode indicar que a quantidade de benzoato de etila adicionado ao catalisador é insuficiente.

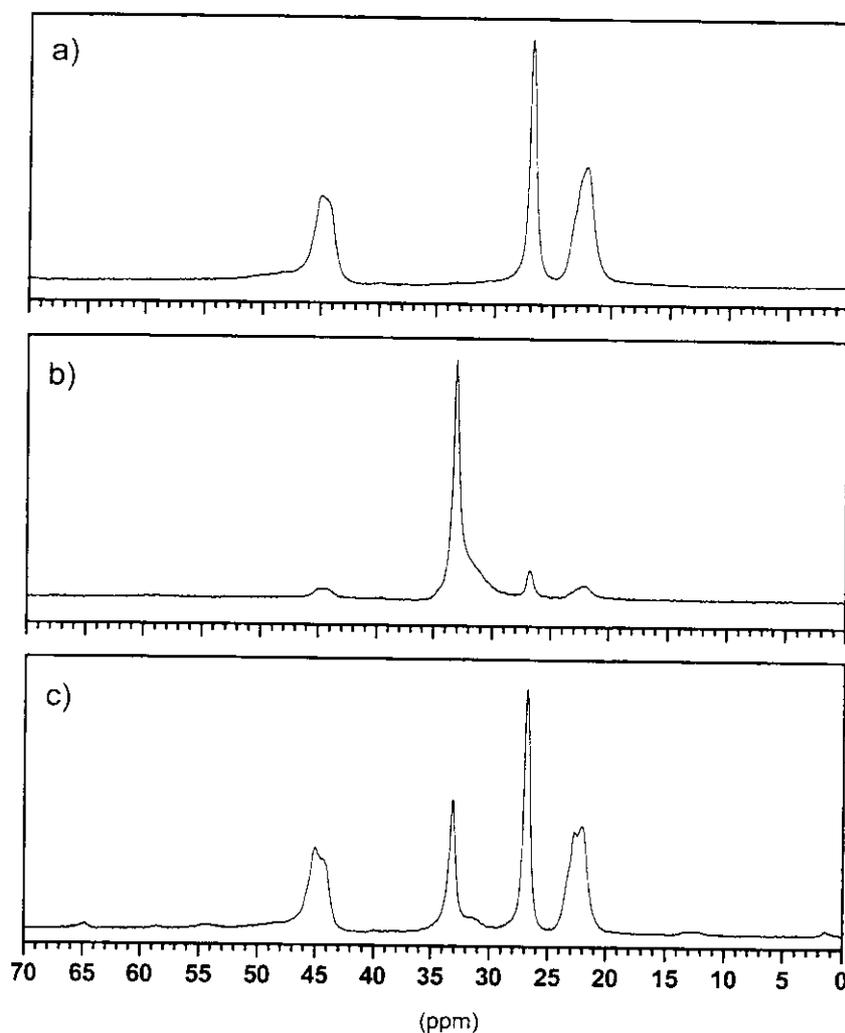


**Figura 15:** Difratoograma de raios-X do copolímero em bloco de etileno-propileno.

#### 4.3.3. Análise de RMN $^{13}\text{C}$ no estado sólido com CP/MAS

A análise de RMN  $^{13}\text{C}$  comprova que a estrutura do copolímero em bloco é basicamente a soma das estruturas dos homopolímeros. Foram analisados, além dos copolímeros obtidos, uma amostra de polipropileno e uma amostra de polietileno sintetizados com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2 \text{ red}/\text{AlEt}_3$ . Os espectros são mostrados na Figura 16. O sinal em 33,1 ppm é referente aos grupos  $\text{CH}_2$  do polietileno, em um ambiente cristalino. Pode-se notar um sinal sobreposto em 31,0 ppm, devido aos grupos metileno em ambiente móvel (não-cristalino)<sup>44</sup>. Os sinais referentes ao bloco de polipropileno, em 22,1 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 26,6 ppm ( $\text{CH}$ ) e 44,3 ppm ( $\text{CH}_2$ )<sup>84</sup>, também apresentam pequenos ombros devido a regiões de diferente cristalinidade. Pode-se determinar que os polímeros não contêm quantidades significativas de copolímero aleatório devido à falta de sinais característicos de PP-PE aleatório, em especial picos em 35,3 e 38,1 ppm, que seriam razoavelmente intensos e bem definidos nas condições dessa análise (é importante ressaltar que, embora determinações quantitativas não possam ser feitas em espectros de RMN com

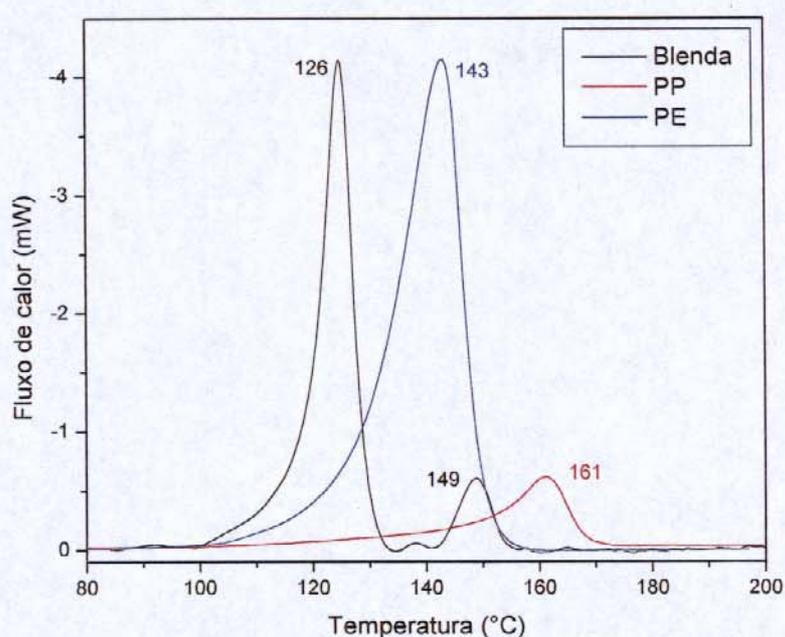
polarização cruzada<sup>85</sup>, a largura de pulso e o tempo de contato empregados nos experimentos realizados gera sinais de intensidade comparável para materiais cristalinos e amorfos<sup>86</sup>, como se pode comprovar pela presença dos ombros em alguns picos). Isto indica que o catalisador é muito pouco susceptível a reações de troca de cadeia, o que é condizente com *living polymerization*. Porém, os pequenos sinais de CH e CH<sub>3</sub> no espectro do polietileno sugerem que há inserções defeituosas durante as polimerizações, criando algumas ramificações na cadeia do polímero.



**Figura 16:** Espectros de RMN <sup>13</sup>C CP/MAS de: a) PP; b) PE e c) copolímero em bloco de PE e PP.

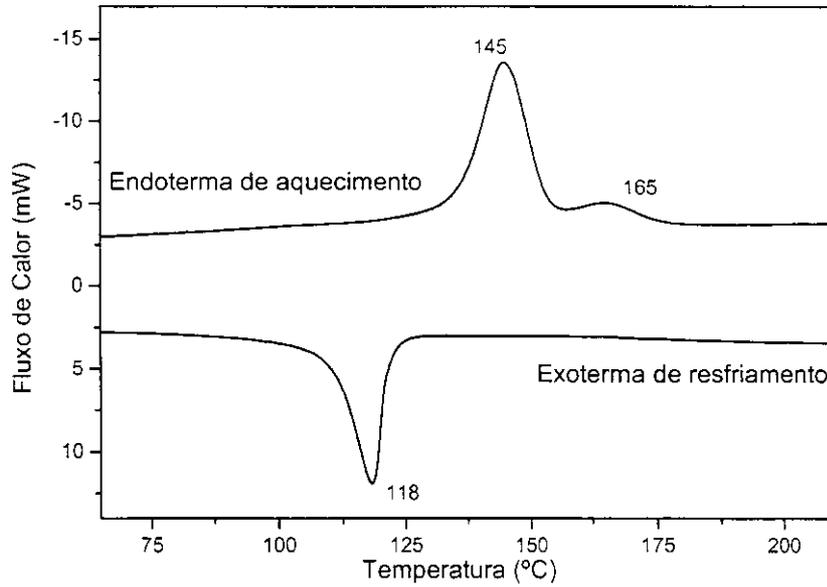
#### 4.3.4. Análise de calorimetria diferencial de varredura

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou comportamentos bastante distintos para os homopolímeros, blendas e copolímeros. O primeiro fenômeno observado, já conhecido e reportado na literatura<sup>87</sup>, é a diminuição do ponto de fusão ( $T_f$ ) tanto do PE como do PP quando em blendas, conforme se pode observar nos termogramas apresentados na Figura 17. O pico endotérmico do PE foi deslocado de 143 °C para 126 °C na blenda, e o do PP foi deslocado de 161 para 149 °C.

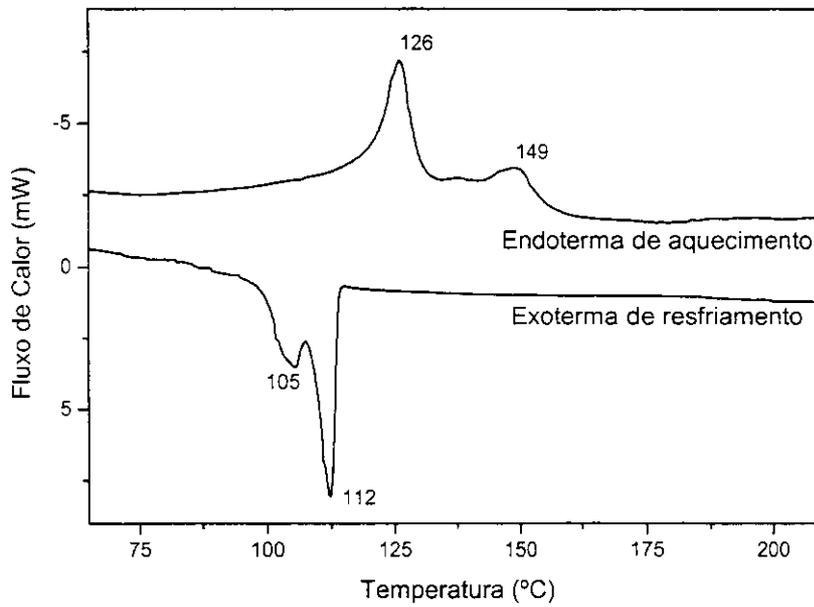


**Figura 17:** DSC de amostras de polietileno (PE), polipropileno (PP) e uma blenda de 30 % PP e 70 % PE.

No entanto, conforme se pode observar na Figura 18, no termograma de um copolímero em bloco apareceram dois picos endotérmicos, referentes à fusão dos dois blocos distintos de PE e PP. Esses picos apareceram em temperaturas bem próximas às dos homopolímeros correspondentes (145 e 165 °C respectivamente), mostrando que o comportamento do copolímero em bloco é diferente do de uma blenda. Copolímeros aleatórios mostram apenas um pico endotérmico na análise de DSC.



**Figura 18:** DSC de aquecimento e resfriamento de um copolímero em bloco de PE e PP.



**Figura 19:** DSC de aquecimento e resfriamento de uma blenda de 30 % PP e 70 % PE.

Na Figura 19, que mostra o termograma de aquecimento e resfriamento de uma blenda de PP-PE (30/70 % em massa), é possível observar a presença de dois picos endotérmicos (em 126 °C, correspondente ao PE, e 149 °C, correspondente ao PP, notando-se o abaixamento das  $T_f$  em relação aos homopolímeros) e dois picos exotérmicos (em 105 e 112 °C, correspondendo respectivamente à cristalização do PE e do PP), o que significa que os dois polímeros fundem-se e cristalizam-se separadamente. Comparando-se esse gráfico com a Figura 18, pode-se perceber que o comportamento do copolímero em bloco é mais uma vez distinto da blenda. O termograma do copolímero em bloco de PE e PP apresenta apenas um pico exotérmico, em 118 °C. Este comportamento pode ser causado pela ligação covalente entre os dois blocos, que impediria a cristalização de cada polímero separadamente. É conhecido que copolímeros em bloco de poliestireno-polipropileno apresentam comportamento bastante semelhante em análises de DSC<sup>87</sup>, o que indica que a estrutura do copolímero sintetizado deve ser de fato em bloco. Sabe-se que blendas de PE e PP com pequenas quantidades de copolímero aleatório apresentam resultados similares nas condições dessa análise. No entanto, como já foi dito, a análise de RMN <sup>13</sup>C descarta a presença de copolímero aleatório.

## 5. CONCLUSÕES

O catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$  sintetizado mostrou-se ativo para polimerização de etileno e propileno em fase líquida e gasosa, permitindo a polimerização seqüencial dos dois monômeros, mas a produtividade do sistema é bastante afetada pelas condições experimentais da reação, devido à inadequação do reator disponível à polimerização em fase gasosa, não sendo possível uma otimização completa das condições de reação. Os resultados mostram que a produtividade aumenta com o aumento da pressão de monômero, mas não foi possível comprovar matematicamente o efeito das outras variáveis, devido aos grandes erros experimentais.

O copolímero sintetizado apresentou uma massa molar bastante elevada, mostrando que o catalisador realmente é capaz de *living polymerization* em fase gasosa. O polímero mostrou-se totalmente insolúvel em tetracloroetileno, 1,2,4-triclorobenzeno, decalina e *n*-heptano, mesmo em temperaturas elevadas, de modo que não foi possível determinar sua massa molar, que foi estimada em mais de  $4000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

As análises comprovaram a existência da estrutura em bloco no copolímero obtido. A utilização de técnicas de FTIR, DRX e RMN  $^{13}\text{C}$  permitiram concluir que o copolímero tem em sua estrutura blocos distintos de polietileno e polipropileno. Além disso, a análise de RMN  $^{13}\text{C}$  permitiu descartar a presença de copolímero aleatório na estrutura do polímero sintetizado, de modo que a estrutura consistia somente em blocos de PE e PP. A análise de DSC mostrou que o polímero se comporta de maneira distinta de blendas de PE e PP, e analogamente a copolímeros em bloco semelhantes, o que permite concluir que o copolímero obtido por polimerização seqüencial em fase gasosa com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$  é realmente um copolímero em bloco.

## 6. REFERÊNCIAS

- 1 - A. A. Gorni, *Plástico Industrial*, **9** (1999) 18 (traduzido de M. Berger, W. Jonishkeit, K. Klemm, H. Terwyen, *Kunst.-Plast. Eur.*, **88** (1998) 201).
- 2 - W. Kaminsky, *Catalysis Today*, **62** (2000) 23.
- 3 - H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 99.
- 4 - E. W. Fawcett, R. O. Gibson, *J. Chem. Soc.*, (1934) 386.
- 5 - J. P. Claverie, R. Soula, *Prog. Polym. Sci.*, **28** (2003) 619.
- 6 - H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 99.
- 7 - K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67** (1955) 541.
- 8 - M. L. Huggins, V. Desreux, H. Mark, G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **56** (1962) 153.
- 9 - G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34** (1959) 21.
- 10 - M. A. S. Costa, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, **34** (1995) 555.
- 11 - R. Spiltz, C. Bobichon, M.F. Llauro-Darricades, A. Guyot, L. Duranel, *J. Mol. Catal.*, **56** (1989) 156.
- 12 - M. C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi, L. Norisuti, *Macromolecules*, **24** (1991) 6823.
- 13 - S. Pasykiewicz, *Polyhedron*, **9** (1990) 429.
- 14 - M. R. Mason, J. M. Smith, S.G. Bolt, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4971.
- 15 - S. I. Woo, Y. S. Koo, T. K. Ham, *Macromol. Rapp. Comm.*, **16** (1995) 489.
- 16 - I. S. Paulino, *Polimerização de Etileno com Zirconoceno-MAO Suportado em Peneiras Moleculares*, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1999.
- 17 - B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998). 4049.
- 18 - G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **849** (1998).
- 19 - I. S. Paulino, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **211** (2004) 55.
- 20 - C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.
- 21 - P. C. Barbe, G Cecchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81** (1986) 1.
- 22 - M. C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi, L. Norisuti, *Macromolecules*, **24** (1991) 6823.
- 23 - O. H. Ellestad, *J. Mol. Catal.*, **33** (1985). 289.

- 
- 24 - J. P. Blitz, C.C. Maverden, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press Inc., 1996.
- 25 - M.A. Fox, *Chemtech*, **22** (1992) 680.
- 26 - J.E. Bozik, R.F. Vogel, Y.V. Kissin, D.I. Beach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (1984) 3491.
- 27 - T. Sasaki, T. Ebara, K. Kawai, Eur. Pat. Appl., EP 314 (1989) 131, *Chem. Abstr.*, **111** (1989) 135795.
- 28 - A. Wasilewski, S. Pasykiewicz, W. Skupinski, *Przem. Chem.*, **65** (1986) 19, *Chem. Abstr.*, **104**, 225244 (1986).
- 29 - R.F. Howe, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4495.
- 30 - V.E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.*, **14** (1983) 175.
- 31 - S. Jerico, U. Schuchardt, W. Kaminsky, I. Joeke, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **32** (1994) 929.
- 32 - U. Schuchardt, A. Espeleta, S. Jericó, I. Joeke, M.A. Nobre, *CRC Polymeric Materials*, R. Solomone (ed), CRC Press, New York, 1996, 8136.
- 33 - E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **3** (1964) 99.
- 34 - J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, **20** (1995) 459
- 35 - M. Ystenes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **66** (1993) 71.
- 36 - A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.*, **48** (1956) 1152.
- 37 - B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catalysis Today*, **51** (1999) 215.
- 38 - L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 6414.
- 39 - A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules*, **34** (2001) 1140.
- 40 - C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 11664.
- 41 - B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 4049.
- 42 - V.C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 283.
- 43 - Kissin, Y. V., *Isospecific Polymerization of Olefins With Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer, Berlin, 1985.
- 44 - N. C. Nielsen, R. Sangill, H. Bildsee, H. J. Jacobsen, *Macromolecules*, **28** (1995) 2009.
- 45 - Y. Qi, L. Wang, D. Chen, B. Huang, *Polym. Commun.*, **2** (1984) 109.
- 46 - B. Ke, *J. Polym. Sci.*, **61** (1962) 47.
- 47 - E. M. Barral II, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1965) 3061.
- 48 - N. C. Billingham, *Molar Mass Measurements in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York, (1977) Cap. 1.

- 
- 49 - W. J. Moore, *Físico-Química*, Vol. 2, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, 1976, 823.
- 50 - H. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (1984) 3763.
- 51 - F. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 4, 5th ed., VCH Publishers, New York, 1993, 482.
- 52 - A. Espeleta, A. Noll, U. Schuchardt, *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, (1995) 350.
- 53 - H. F. Mark, J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 6, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1986) 527.
- 54 - P. E. Wei, *Analyt. Chem.*, **33(2)** (1961) 215.
- 55 - J. P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1960) 302.
- 56 - R. A. Ozzetti, A. P. de Oliveira, U. Schuchardt, D. Mandelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85** (2002) 734.
- 57 - Z. Sun, F. Yu, Y. Qi, *Polymer*, **32** (1991) 1059.
- 58 - C. M. Tai, R. K. Y. Li, C. N. Ng, *Polym. Test.*, **19** (2000) 143.
- 59 - C. Coezewith, G. Ver Strate, S. Ju, *Macromolecules*, **21** (1988) 3360.
- 60 - G. Ver Strate, *Encyc. Polym. Sci. Eng.*, **2** (1986) 522.
- 61 - J. Koivumaki, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1111.
- 62 - F. M. B. Coutinho, J. L. L. Xavier, *Polym. Bull.*, **39** (1997) 133.
- 63 - F. M. B. Coutinho, J. L. L. Xavier, *Eur. Polym. J.*, **33** (1997) 897.
- 64 - P. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 848.
- 65 - Y. Feng, X. Jin, J. N. Hay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68** (1998) 381.
- 66 - H. J. Cai, X. L. Luo, D. Z. Ma, J. M. Wang, H. S. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71** (1999) 93.
- 67 - Y. Po-len, A. W. Birley, D. A. Hemsley, *Polymer*, **26** (1985) 1155.
- 68 - P. Prentice, *Polymer*, **23** (1982) 1189.
- 69 - M. Kojima, *J. Macro. Sci. Phys.* **B19** (1981) 523.
- 70 - Z. Mo, L. Wang, H. Zhang, P. Han, B. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **25** (1987) 1829.
- 71 - L. D'Orazio, R. Greco, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta, C. Silvestre, *Polym. Eng. Sci.*, **22** (1982) 536.
- 72 - V. Choudhary, H. S. Varma, I. K. Varma, *J. Thermal. Anal.*, **32** (1987) 579.
- 73 - R. F. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4495.

- 
- 74 - R. P. Müller, J. Steinle, H.P. Boehm, *Z. Naturforsch.* **45b** (1990) 864.
- 75 - A. P. Oliveira Filho, *Estudos Práticos e Teóricos da Influência das Bases de Lewis em Polimerização e Co-Polimerização de Olefinas por  $TiCl_4/TiO_2$  (reduzido)*, Tese de Doutorado, Unicamp, 2000.
- 76 - D. Hlavatá, Z. Horák, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 597.
- 77 - S. J. Carvalho, *Estudo de Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta*, Tese de Doutorado, Unicamp, 1992.
- 78 - A. F. Espeleta, *Tetracloro de Titânio Suportado em Dióxido de Titânio Quimicamente Reduzido como Catalisador de Ziegler-Natta*, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1995.
- 79 - A. Espeleta, A. Noll, U. Schuchardt, *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, (1995) 350.
- 80 - A. P. de Oliveira, U. Schuchardt, R. Custodio, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **146** (1999) 191.
- 81 - B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Ed. Unicamp, Campinas, 1995.
- 82 - A. P. Oliveira Filho, R. A. Ozzetti, U. Schuchardt, *Anais da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, (2000) QM-002.
- 83 - H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1998, 501.
- 84 - A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *Polymer*, **23** (1982) 694.
- 85 - E. O. Stejskal, J. D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*, Oxford University Press, New York, 1994.
- 86 - N. M. Da Silva, M. I. B. Tavares, *J Appl Polym Sci*, **60** (1996) 663.
- 87 - T. Chen, S. Lin, *Polymer*, **39** (1998) 5529.

# Determination of Tacticity in Polypropylene by FTIR with Multivariate Calibration

RAFAEL A. OZZETTI,<sup>1</sup> ANTONIO PEDRO DE OLIVEIRA FILHO,<sup>1</sup> ULF SCHUCHARDT,<sup>1</sup> DALMO MANDELLI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

<sup>2</sup> Instituto de Ciências Biológicas e Química, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, PO Box 1111, CEP 13020-904, Campinas, São Paulo, Brazil

Received 19 March 2001; accepted 31 October 2001

Published online 14 May 2002 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI: 10.1002/app.10633

**ABSTRACT:** A method for determination of tacticity in polypropylene (PP) using FTIR associated with multivariate analysis is presented. Blends of PP with known tacticity were prepared with isotactic, syndiotactic, and atactic polymer and analyzed by <sup>13</sup>C-NMR. The FTIR spectra were recorded and processed through principal components regression (PCR) and partial least-squares regression (PLS), using information from several different portions of the spectra. The method was compared with the classical methods of tacticity determination by FTIR based on the intensities of the bands at 998 cm<sup>-1</sup> (isotactic), 868 cm<sup>-1</sup> (syndiotactic), and 975 cm<sup>-1</sup> (internal standard), which are known to be dependent on the crystallinity of the polymer and, thus, affected by temperature and sample preparation. The models obtained with multivariate calibration, both with PCR and PLS, gave prediction errors up to fivefold smaller than that of the classical methods, and were also shown not to be heavily dependent on the bands that are affected by the crystallinity of the polymer, but rather on the methyl and methylene bendings at 1375 and 1462 cm<sup>-1</sup>. © 2002 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 85: 734–745, 2002

**Key words:** polypropylene; isotactic; syndiotactic; FTIR; multivariate calibration

## INTRODUCTION

Polypropylene (PP) is one of the most widely used materials in formulations, especially in the automotive industry, because of its chemical resistance, high melting point, good dimensional stability, and high tenacity at room temperature. These properties are related to the crystallinity of the polymer, which depends on its tacticity. PP

has three possible stereochemical configurations: isotactic (i-PP, with all methyls on the same side of the chain), syndiotactic (s-PP, with methyls on alternating sides of the chain), and atactic (a-PP, without any regular order).

Determination of tacticity in PP is usually carried out by three methods: extraction of the atactic polymer, <sup>13</sup>C-NMR,<sup>1</sup> and FTIR spectroscopy,<sup>2–4</sup> the most commonly used of which is extraction with hydrocarbons. This method is based on the fact that highly crystalline i-PP is insoluble in boiling *n*-heptane, whereas the atactic polymer is soluble. In spite of the low cost, extraction with hydrocarbons is time consuming and subject to errors. Small chains of isotactic polymer are also soluble and would be quantified as atactic frac-

Correspondence to: D. Mandelli (dalmo.mandelli@uol.com.br).  
Contract grant sponsor: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Contract grant sponsor: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 734–745 (2002)  
© 2002 Wiley Periodicals, Inc.

tions. Furthermore, fractions of a-PP inserted in an isotactic chain, which is not soluble, would be measured as isotactic polymer. In  $^{13}\text{C}$ -NMR, the chemical shift of the methyl signal is related to the configuration of the neighboring methyl groups. Zambelli and Ammendola<sup>5</sup> showed that, with 300-MHz equipment, it is possible to observe 10 distinct peaks in the 20–22 ppm region of the proton-decoupled spectrum, which can be related to the methyl resonance being affected by the two nearest neighbors on each side (thus making it possible to observe pentad arrangements). This method is the most exact, although it is expensive and difficult to carry out, given that the analyses are made at high temperature (125–135°C) and typically take hours to be completed. The other method is FTIR, which uses the ratio of the intensities of some bands,<sup>6,7</sup> usually at  $998\text{ cm}^{-1}$  (related to the  $\alpha$ -helix conformation of the isotactic chain)<sup>2</sup> and  $868\text{ cm}^{-1}$  (related to the double helices<sup>8</sup> of the syndiotactic chain),<sup>3</sup> to the band at  $975\text{ cm}^{-1}$ , to build a calibration curve. Although easy and quick, the method is not always exact because of the weak intensity of the bands used, which can have great variation in the presence of contaminants. This work describes a method to determine the tacticity of PP by FTIR with *multivariate analysis*, using information from several portions of the spectra to obtain more reliable results.

## MULTIVARIATE ANALYSIS

Multivariate analysis is a set of mathematical tools designed to treat large amounts of data, usually including tens or hundreds of measurements for each sample, to take advantage of the large quantities of information extracted through instrumental analysis. Among these techniques, factor analysis, which includes principal components analysis or regression (PCA and PCR, respectively) and partial least-squares regression (PLS), has been extensively applied in several studies to obtain regression models from IR, UV-Vis, NMR, and other spectra.<sup>9–12</sup> Explanation of multivariate analysis and the involved math and statistics can be found in the works of Kowalski et al.<sup>13–15</sup>

In multivariate analysis, to predict the values of dependent variables  $\mathbf{Y}$ , which are linearly related to sets of measurements  $x_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, m$ ), it is necessary to build a calibration model

similar to the one used in univariate calibration, called *multivariate linear regression* (MLR):

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \mathbf{E} \quad (1)$$

where  $\mathbf{Y}$  is the matrix of dependent values (e.g., isotacticity),  $\mathbf{X}$  is a matrix with the sets of measurements (e.g., intensity of absorption at each wavelength) in its rows,  $\boldsymbol{\beta}$  is a matrix with the regression coefficients in its columns, and  $\mathbf{E}$  is the error matrix. The matrix of regression coefficients  $\boldsymbol{\beta}$  is found by minimizing the error matrix with a least-squares criterion, and can be calculated by simple matrix algebra<sup>13</sup>:

$$\boldsymbol{\beta} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{Y} \quad (2)$$

However, MLR has some practical problems: because of mathematic properties, the inversion of the  $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$  matrix does not yield good results if  $\mathbf{X}$  has more columns than lines. Thus, using a spectra with 1000 different wavelengths it would be necessary to prepare at least 1000 samples to build the model.<sup>13</sup> Furthermore, if the columns are highly correlated, as is the case in most spectroscopic data, matrix inversion will also not be possible.<sup>16</sup> Therefore, a method must be used to reduce the amount of data to a few measurements with low correlation. The usual choice to avoid having to choose and discard data is factor analysis (PCR or PLS).<sup>17</sup>

Factor analysis is basically a decomposition of  $\mathbf{X}$  into a new set of coordinates described by linear combinations of the original independent variables, obtaining a "projection" of the data in a set of a few orthogonal axes—the principal components (PC)—containing all the significant information from the original data. This information can be used to build the calibration model.<sup>13,14</sup> PCR uses principal components analysis to decompose  $\mathbf{X}$  into two other matrices:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{L}^T + \mathbf{E} \quad (3)$$

called the *scores* ( $\mathbf{T}$ ) and *loadings* ( $\mathbf{L}$ ) of  $\mathbf{X}$ . The columns of  $\mathbf{L}$  are the principal components (PC) of the model and the columns of  $\mathbf{T}$  are the coordinates of the original data in this new set of axes. These matrices are built so that their columns are orthogonal vectors and the first columns always contain more information than the last ones, which usually contain only measurement noise, and may be discarded.

PLS modeling is similar to PCR, but decomposes both **X** and **Y** data, using the columns in **Y** to estimate the factors in **X** and vice versa:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TL}^T + \mathbf{E} \quad (4)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} \quad (5)$$

The new matrices are not as good as the PCR scores and loadings to describe the original data because they are influenced by the correlation between the **X** and **Y** matrices. However, because of this influence, the first principal components contain more correlated information and so they are better for the construction of calibration models. Thus, PLS often requires fewer principal components than PCR for multivariate calibration.<sup>14,18</sup>

#### Validation

A multivariate model must also be tested to verify its precision, by using an independent set of samples with known properties (e.g., tacticity), which are submitted to prediction by the model, allowing the determination of the prediction error. However, a separate set of samples is not always available. Thus it is common to use a method of validation with the same samples used in calibration, known as *cross-validation*.<sup>19</sup> This works by removing some samples from the calibration set, building a regression model with the remaining ones, then using the excluded samples for validation. The process is repeated several times, each

time taking out different samples, until all of them were used for validation. The standard error of cross-validation (root mean square of the prediction errors obtained by this method) is a good estimate of the standard error of prediction.

## EXPERIMENTAL

### Materials

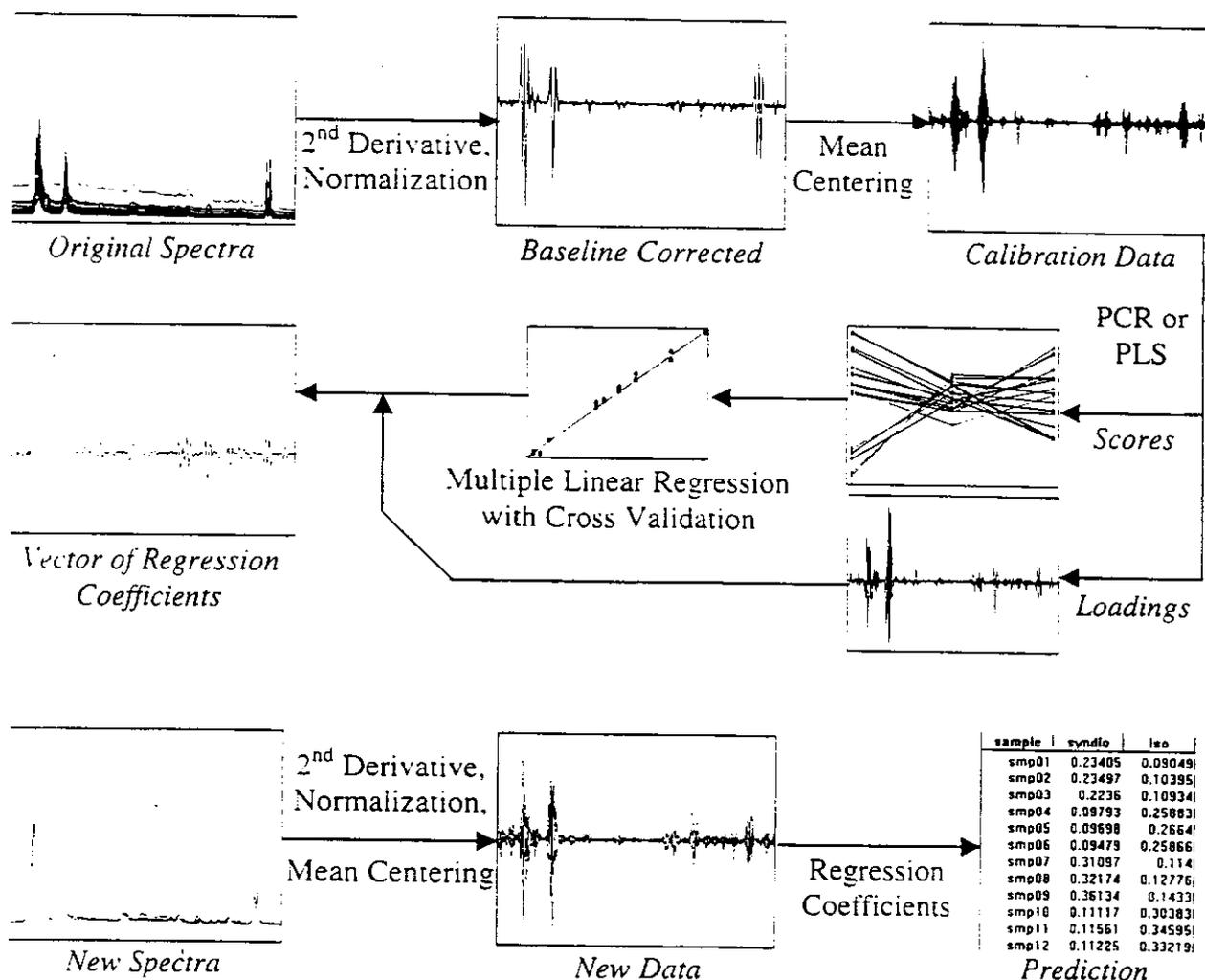
Isotactic polypropylene (i-PP) was obtained from commercially available samples supplied by PPH (Triunfo, RS, Brazil). Atactic polypropylene (a-PP) was obtained through extraction with boiling *n*-heptane from a batch of polymer prepared in our laboratory by polymerization with a  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  catalyst.<sup>20</sup> Syndiotactic polypropylene (s-PP), which was produced by polymerization with a chiral metallocene catalyst, was donated by Dr. Márcio Nele de Souza (Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Brazil). Polyethylene (PE) used in the blends was produced in our laboratory with a zirconocene/methylaluminoxane catalyst.<sup>21</sup>

### <sup>13</sup>C-NMR

The polymers used to make the blends were analyzed by <sup>13</sup>C-NMR to determine their exact tacticities. Polymer (500 mg) and chromium acetylacetonate (30 mg) were dissolved in 3.0 mL of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) maintained at 135°C for 24 h, under an argon atmosphere, in a 10-mm

**Table I** Compositions of the Blends Used in Calibration (1–27) and External Validation (A1–D3)

Sample	i-PP Fraction	s-PP Fraction	Total PP Fraction	Isotacticity (i-PP/total PP)	Syndiotacticity (s-PP/total PP)
1–3	0.293	0.041	0.521	0.562	0.079
4–6	0.045	0.275	0.518	0.087	0.530
7–9	0.181	0.153	0.507	0.357	0.302
10–12	0.392	0.021	0.508	0.772	0.041
13–15	0.019	0.420	0.546	0.035	0.770
16–18	0.203	0.198	0.494	0.411	0.401
19–21	0.246	0.235	0.499	0.493	0.472
22–24	0.000	0.482	0.518	0.000	0.930
25–27	0.494	0.000	0.494	1.000	0.000
A1–A3	0.108	0.240	0.496	0.217	0.483
B1–B3	0.265	0.105	0.501	0.529	0.209
C1–C3	0.120	0.312	0.504	0.238	0.618
D1–D3	0.317	0.104	0.472	0.670	0.221



**Figure 1** Schematics of multivariate calibration with factor-based analysis for the FTIR data.

NMR tube. The samples were then analyzed on a 500-MHz Bruker equipment (Bruker Instruments, Billerica, MA) at 125°C with 10-s relaxation time and 400 signal accumulations.

## FTIR

A 20-mg sample of a mixture of the polymers in the appropriate proportions and 20 mg of polyethylene were dissolved under argon atmosphere, in a system previously purged for 30 min, in 3 mL of tetrachloroethylene at 110°C, with the minimum heating time possible. Ten drops of this solution were dripped onto a KBr tablet and the solvent was vacuum-dried overnight, giving a thin film of the PP-PE blend. Table I gives the composition of each sample prepared. The infrared spectra of the samples were obtained with a Bomem MB-100

Series equipment, in the range of 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ , with 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution and 16 signal accumulations, automatic signal gain, and cosine apodization.

## Data Treatment

Only the 1550–640  $\text{cm}^{-1}$  region of the spectra was used for calibration, given that, in many samples, the bands between 3030 and 2760  $\text{cm}^{-1}$  were saturated. Before calibration, data were submitted to pretreatment, as shown in Figure 1: Savitsky-Golay second derivatives<sup>22</sup> of the spectra were taken, with a window width of 7 points, to correct the baseline drift; normalization was done to compensate differences in intensities of the spectra.<sup>23</sup> Data were also mean centered.<sup>23</sup> PCR and PLS models were built using the soft-

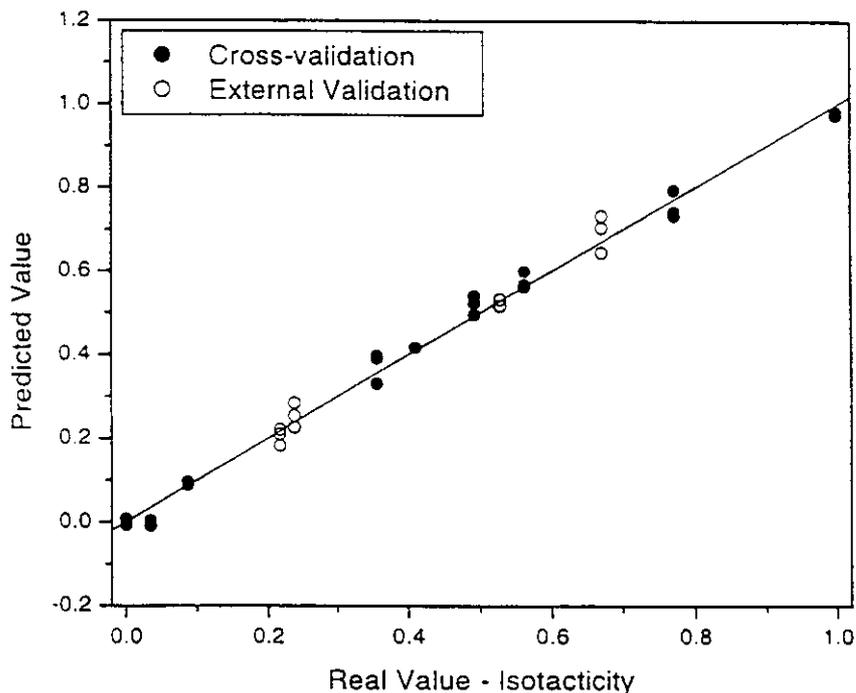


Figure 2 Predicted versus real values for isotacticity, calculated by PCR with 4 PC.

ware Pirouette 2.02 (Infometrix Inc.), choosing the best number of principal components by leave-one-out cross-validation.<sup>23</sup> All calibrations were done with respect to isotactic and syndiotactic PP content in the blends because these are the values proportional to the intensities of the bands in the spectra, and then divided by the PP fraction in each blend to yield PP tacticity values. The optimal number of principal components was chosen by leave-one-out cross-validation. Prediction errors were estimated using a set of independent samples of known tacticity.

## RESULTS AND DISCUSSION

Nine blends of different compositions were used to build the regression model. Samples were prepared in triplicate, giving a total of 27 calibration points. Because of its high crystallinity, PP alone would not give films with enough transparency when deposited from the tetrachloroethylene solution. To increase the transparency, the PP samples were blended with polyethylene, which was chosen because it has only a few bands that overlap with PP in the 1500–600  $\text{cm}^{-1}$  region.

Several models were tested, calculating the standard error of cross-validation, both with PCR

and PLS. The optimal number of principal components (PC) was chosen by cross-validation of the different models. The best models obtained used 4 PC for PCR and 3 PC for PLS, both for isotacticity and syndiotacticity. However, standard errors of cross-validation can provide a somewhat optimistic value of real prediction errors. To have more realistic estimates, standard errors of prediction for an independent set of samples were measured (external validation). Cross-validation and external validation were also applied to the classical FTIR calibration methods,<sup>2,3</sup> to compare the prediction errors and correlation coefficients.

Figures 2 and 3 show the plots of predicted value versus real value of the PCR and PLS models for isotacticity, for both cross-validation and external validation. It can be seen that, although both models give good precision and accuracy, PLS uses one less principal component. As an example, for samples B1–B3 (isotacticity 0.529), PCR predicted 0.516, 0.532, and 0.516; and PLS predicted 0.517, 0.529, and 0.513, respectively.

Figure 4 shows the same results for the univariate regression. Comparing this figure with the earlier ones, it is possible to see that the prediction errors for the multivariate methods are significantly lower than those for the univariate

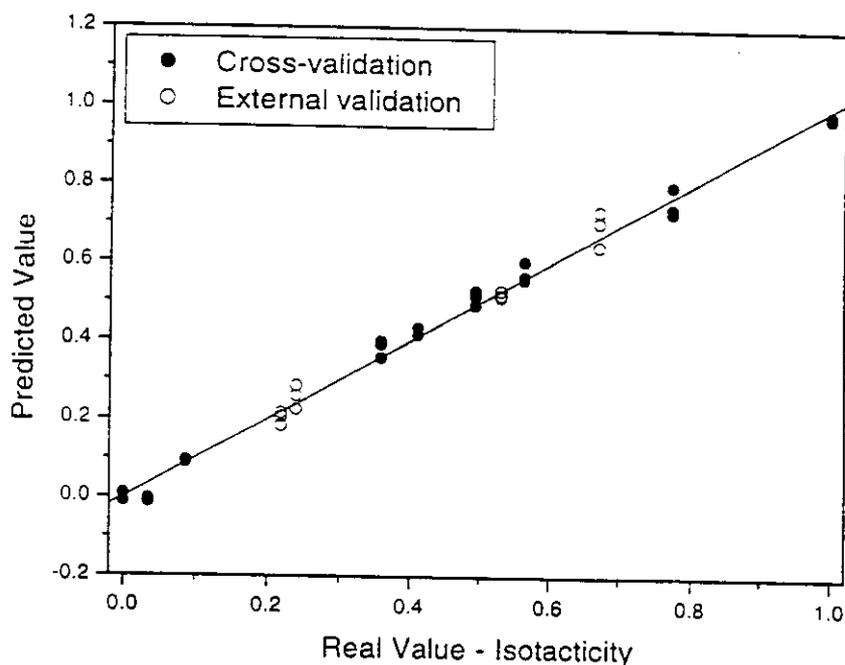


Figure 3 Predicted versus real values for isotacticity, calculated by PLS with 3 PC.

method. Also, the univariate method shows poor reproducibility in the replicates and false values are obtained for some samples: For the same samples B1-B3, the classical method gave predictions of 0.570, 0.754, and 0.582. The poor reproducibil-

ity of the univariate model can be attributed to the low intensity of the bands used for calibration, which can be easily obscured by interference. These bands are also heavily dependent on the crystallinity of the polymer<sup>7</sup> and can be affected

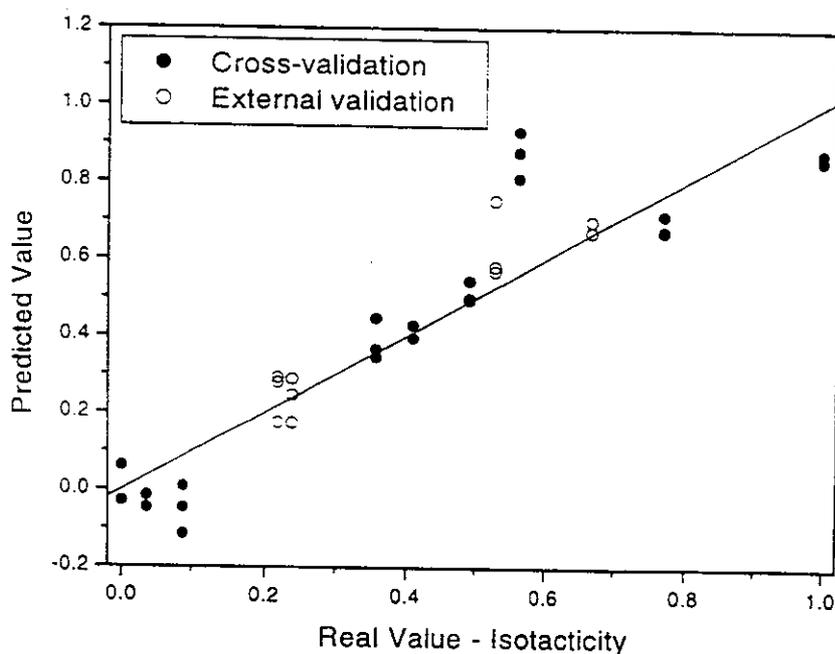


Figure 4 Predicted versus real values for isotacticity, calculated by linear regression with the ratio of the bands at 998 and 972  $\text{cm}^{-1}$ .

**Table II Standard Prediction Errors and Correlation Coefficients for Determination of Isotacticity with Univariate and Multivariate Calibration**

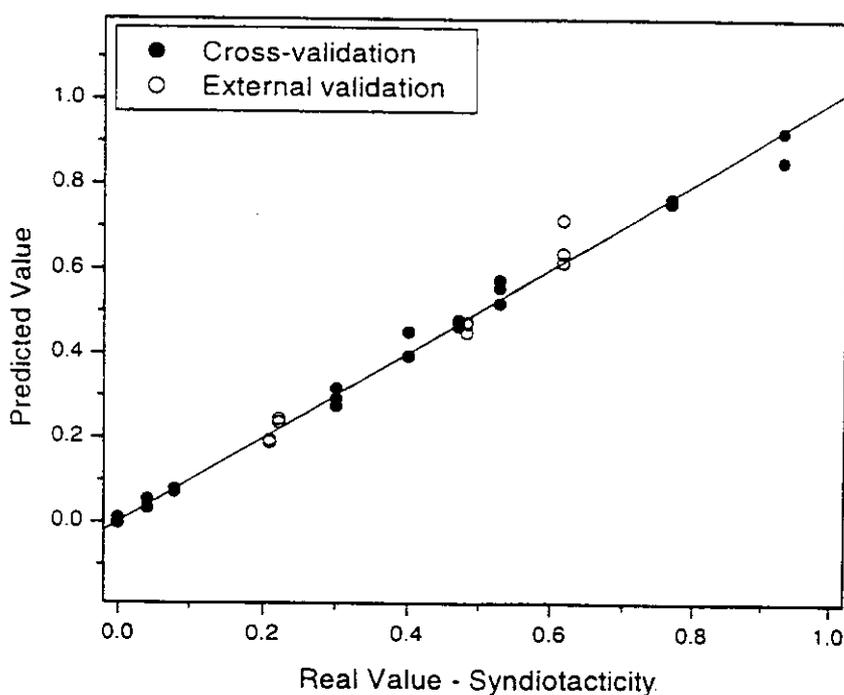
	PCR (4 PC)	PLS (3 PC)	Univariate Calibration
Standard error			
Cross-validation	0.025	0.025	0.139
External validation	0.029	0.030	0.078
Correlation coefficient ( $r$ )	0.998	0.998	0.928

by sample preparation. The multivariate model, as will be seen later, does not primarily rely on these bands, and thus is less affected by these factors. Table II summarizes the prediction errors for both methods. The classical method shows a cross-validation error of 0.139, more than fivefold higher than the 0.025 obtained with PCR and PLS. With external validation this difference decreases to twofold higher, though it is still larger.

Industrial production of s-PP is relatively new, so its characterization is much less studied. Therefore, we repeated the same procedure to also evaluate syndiotacticity, comparing mul-

tivariate and classical methods. The results are shown in Figures 5, 6, and 7. PCR and PLS gave smaller prediction errors than did classical methods, as can be seen in the case of samples A1–A3 (0.483 syndiotacticity): the values predicted in the three replicates were 0.472, 0.473, and 0.450 for PCR and 0.471, 0.476, and 0.454 for PLS, whereas the classical model was again less accurate and reproducible, giving syndiotacticities of 0.635, 0.582, and 0.423. Table III summarizes the standard errors for both methods. The results are similar to the isotacticity determination as the cross-validation error was fivefold higher in the classical method than that in PCR and PLS and the external validation error was fourfold higher. Once again, the predictions obtained by PCR and PLS match closely, even with PLS using one less PC. As shown below, both models use basically the same information from the spectra. The univariate method of syndiotacticity determination by FTIR also uses bands that are basically dependent on the crystallinity of the sample, which leads to calibration curves that are much less reliable than those of multivariate regressions.

The PCR and PLS models are much more robust than the univariate regressions. How-



**Figure 5** Predicted versus real values for syndiotacticity, calculated by PCR with 4 PC.

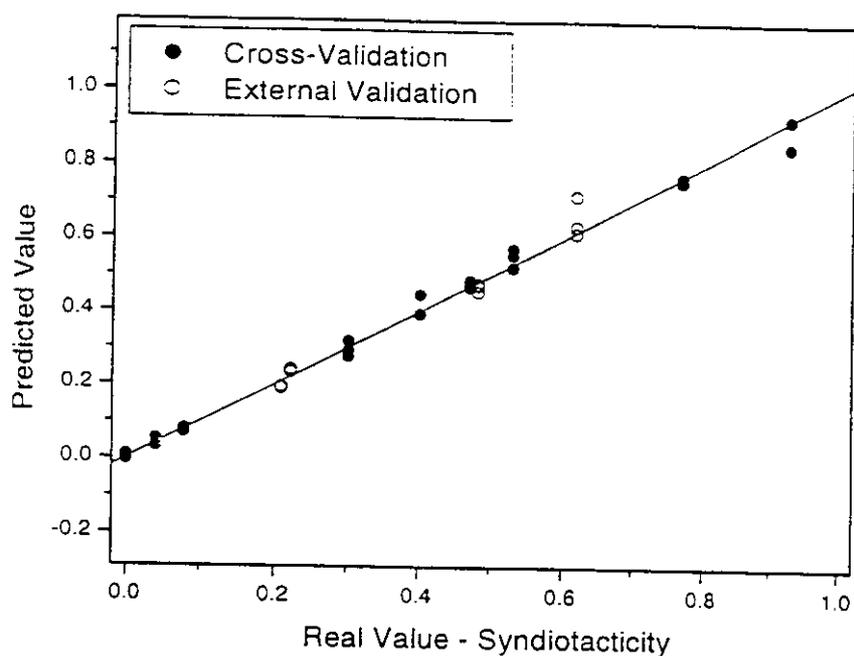


Figure 6 Predicted versus real values for syndiotacticity, calculated by PLS with 3 PC.

ever, it was observed during the first sample preparations that they can also be significantly affected by the presence of anomalous bands in the spectra. Some of the first samples of our study, prepared using longer heating times, had

intense bands in the 1240–1280, 1150–990, and 840–760  $\text{cm}^{-1}$  regions, as shown in Figure 8, which led not only to loss of reproducibility in the models but also, sometimes, to false results. These bands are thought to be from oligomers

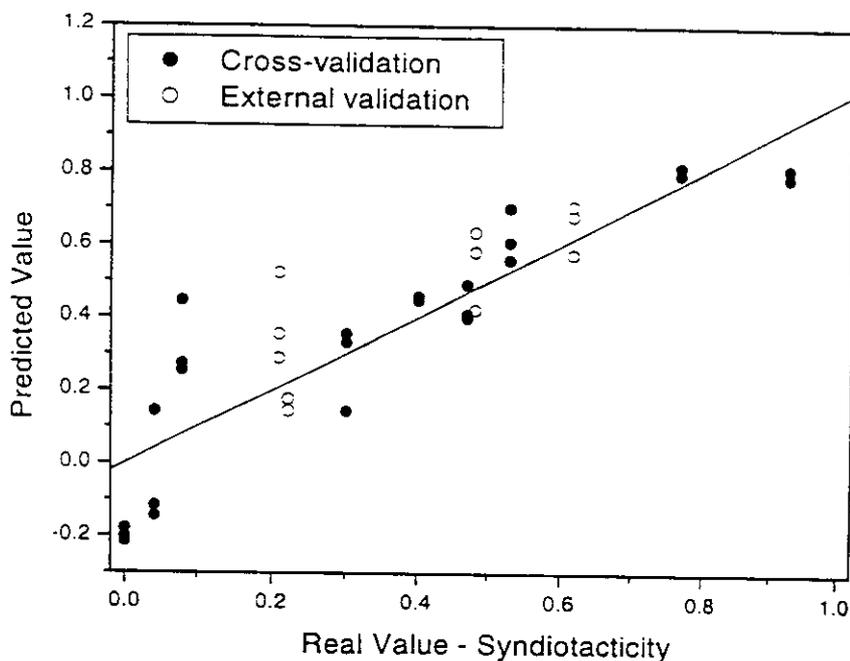


Figure 7 Predicted versus real values for syndiotacticity, calculated by linear regression with the ratio of the bands at 868 and 972  $\text{cm}^{-1}$ .

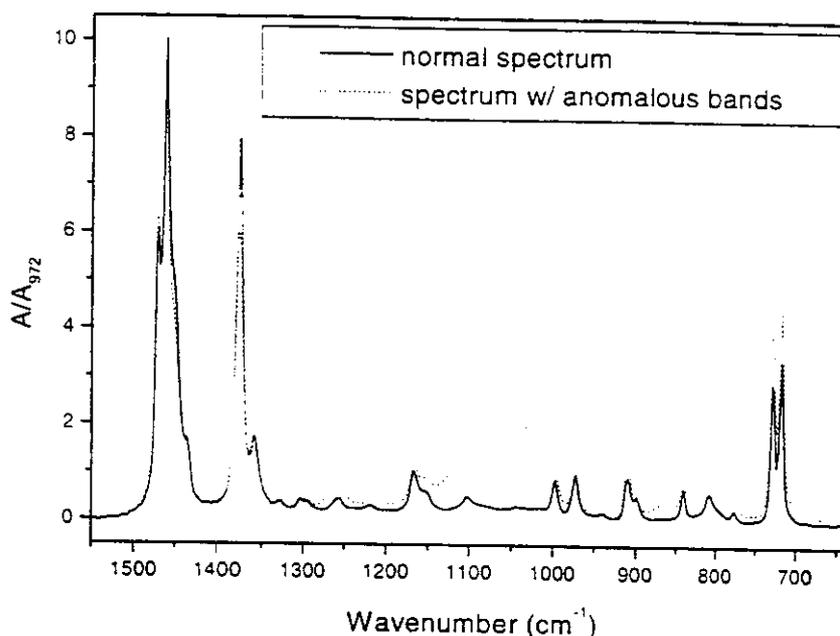
**Table III Standard Prediction Errors and Correlation Coefficients for Determination of Syndiotacticity with Univariate and Multivariate Calibration**

	PCR (4 PC)	PLS (3 PC)	Univariate Calibration
Standard error			
Cross-validation	0.023	0.023	0.145
External validation	0.033	0.032	0.126
Correlation			
coefficient ( $r$ )	0.999	0.999	0.910

formed by thermal cleavage of the PP skeleton<sup>24</sup>; thus those samples had to be discarded and sample preparation had to be redesigned to reduce heating time to a minimum and to be carried out in an inert atmosphere. When the intensities of these bands are lessened, they have very little interference on the multivariate models (but continue to affect the classical ones). In fact, an attempt to improve the model by removing from the calibration data the regions affected by the anomalous bands did not give any better results, with standard errors of validation of 0.027 for isotacticity and 0.023 for syndiotactic fraction, using PLS and 3 PC, equal to that obtained previously. It was neces-

sary to discover whether the anomalous bands were interfering in the bands that were most important for the models, thus making them less reliable.

The regression vectors, presented in Figure 9 for PCR and in Figure 10 for PLS, show that the most important absorption for both multivariate models corresponds to the bending of the methyl side chains (around  $1375\text{ cm}^{-1}$ ). This band is very strong in the spectra of these polymers, being less prone to interference from contaminants in the sample and independent of the polymer crystallinity. Another important region corresponds to the bending of the methylene groups, which is around  $1462\text{ cm}^{-1}$ , that is also a strong band and independent of crystallinity. It is interesting to note that this region is partially overlapped with PE bands, though the model can still extract information from it. Thus, anomalous bands from thermal decomposition do not obscure any region of high importance to the models. It is thought that the errors caused by these bands come from interference in the normalization of the spectra, attributable to their large area. Comparing both figures also shows that PCR and PLS give very similar regression vectors, which explains the similar results in the validations. Surprisingly, the multivariate models show a slight



**Figure 8** Spectra of two samples of PP-PE blends, one of which presents anomalous bands attributed to the presence of oligomers.

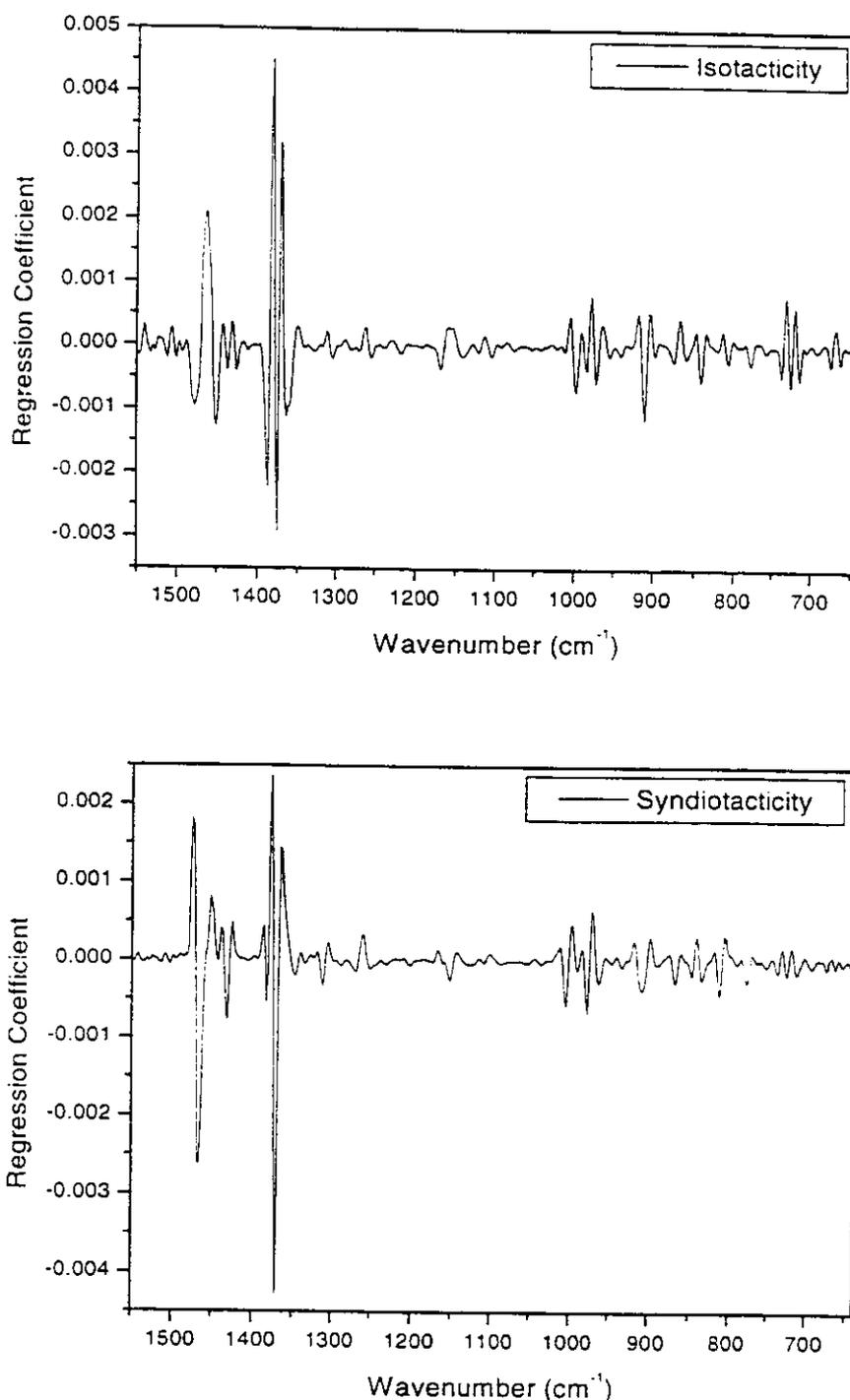


Figure 9 Regression vectors for the isotactic and syndiotactic PCR models.

contribution from the bands at 719 and 730  $\text{cm}^{-1}$ , which are characteristic of methylene rocking in polyethylene, perhaps the result of data normalization, that could transfer variance from the intense bands to other regions of the spectra.

## CONCLUSIONS

Polypropylene tacticity can be determined by FTIR with the application of the multivariate techniques, principal components regression (PCR) and partial least-squares regression (PLS).

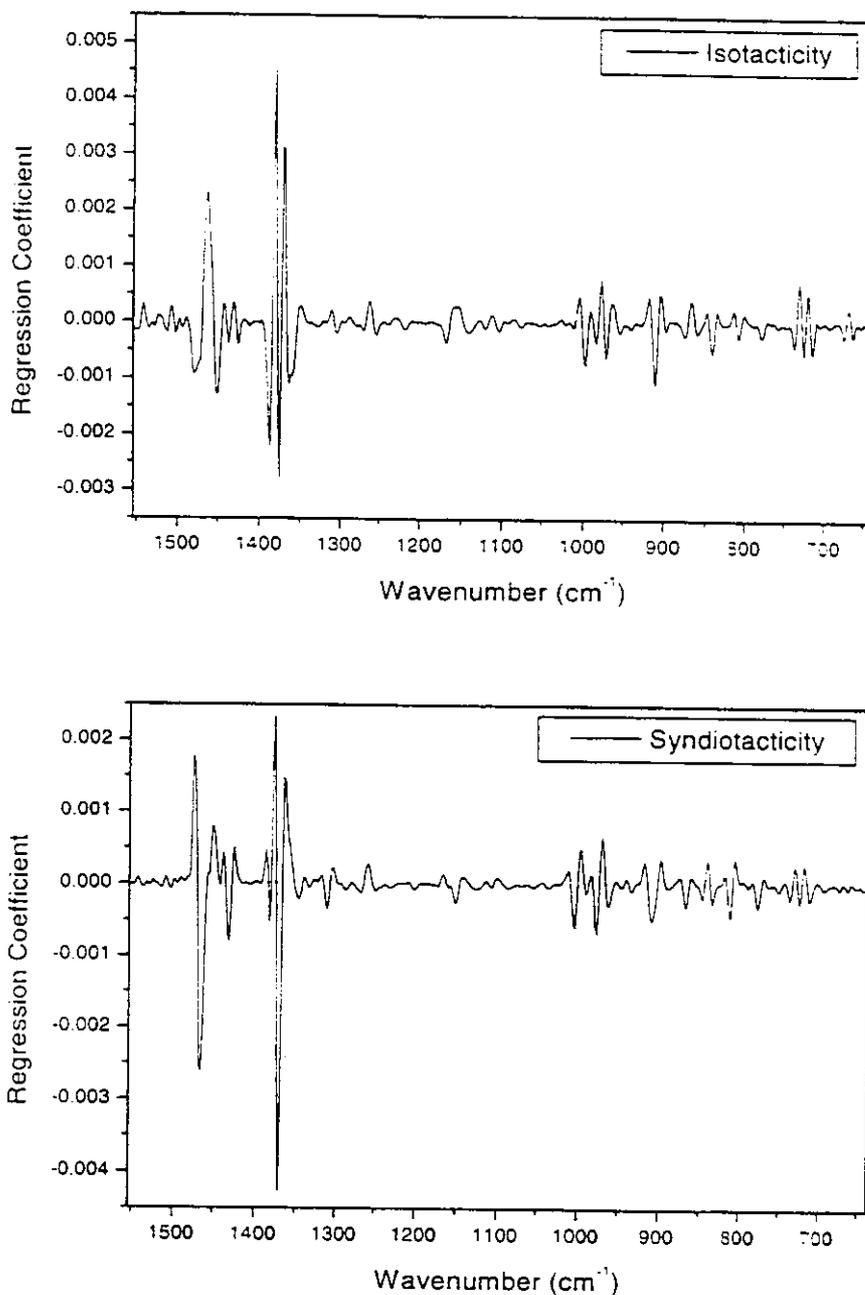


Figure 10 Regression vectors for the isotactic and syndiotactic PLS models.

These techniques give lower prediction errors than those given by classical univariate calibration and show a greater reliability, with less probability of prediction errors resulting from interferences in the spectra. The results obtained with PLS and PCR are very close, although PLS uses one less principal component. The regression vectors show that both models rely on the methyl and methylene bending bands, which are strong and unaffected by temperature or sample prepara-

tion; however, excessive thermal degradation of the polymer during sample preparation can generate bands that significantly hamper the results. This can be avoided by preparing the samples using a short heating time in an inert atmosphere.

This work was financed by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Fellowships from FAPESP and the Conselho Nacional de Des-

envolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) are gratefully acknowledged. The authors are grateful to Profs. Márcia M. C. Ferreira and Carol H. Collins for helpful discussions.

## REFERENCES

1. Kissin, Y. V. *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*; Springer: Berlin, 1985.
2. Luongo, J. P. *J Appl Polym Sci* 1960, 3, 302.
3. Sibilía, J. P.; Winklehofer, R. C. *J Appl Polym Sci* 1962, 6, s-56.
4. Kissin, Y. V.; Rishina, L. A. *Eur Polym J* 1976, 12, 757.
5. Zambelli, A.; Ammendola, P. *Prog Polym Sci* 1991, 16, 203.
6. Brader, I. I. *J Appl Polym Sci* 1960, 3, 370.
7. Kotschkina, A.; Grell, M. *J Polym Sci Polym Symp* 1968, 16, 3731.
8. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V. *Macromolecules* 1998, 31, 7430.
9. Toft, J.; Kvalheim, O. M.; Libnau, F. O.; Nodland, E. *Vib Spectrosc* 1994, 7, 125.
10. Bro, R.; Heimdal, H. *Chemom Intell Lab Syst* 1996, 34, 85.
11. Wang, Y.; Zhao, X.; Kowalski, B. R. *Appl Spectrosc* 1990, 44, 998.
12. Benar, P.; Gonçalves, A. R.; Mandelli, D.; Ferreira, M. M. C.; Schuchardt, U. *J Wood Chem Technol* 1999, 19, 15.
13. Beebe, K. R.; Kowalski, B. R. *Anal Chem* 1987, 59, 1007A.
14. Lorber, A.; Wangen, L. E.; Kowalski, B. R. *J Chemom* 1987, 1, 19.
15. Geladi, P.; Kowalski, B. R. *Anal Chim Acta* 1986, 185, 1.
16. Thomas, E. V. *Anal Chem* 1994, 66, A795.
17. Malinowski, E. R. *Factor Analysis in Chemistry*; Wiley: New York, 1991.
18. Van den Brock, W. H. A. M.; Derks, E. P. P. A.; Van de Ven, E. W.; Wienke, D.; Geladi, P.; Buydens, L. M. C. *Chemom Intell Lab Syst* 1996, 35, 187.
19. Osten, D. W. *J Chemom* 1988, 2, 39.
20. Jerico, S.; Schuchardt, U.; Kaminski, W.; Joekes, I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1994, 32, 929.
21. Paulino, I. S.; Oliveira Filho, A. P.; Souza, J. L.; Schuchardt, U. *Stud Surf Sci Catal* 2000, 130, 929.
22. Savitzky, A.; Golay, M. J. E. *Anal Chem* 1964, 36, 1627.
23. Beebe, K.; Pell, R.; Seasholtz, M. B. *Chemometrics: A Practical Guide*; Wiley: New York, 1998.
24. Sawaguchi, T.; Ikemura, T.; Seno, M. *Macromolecules* 1995, 28, 7973.

## Copolímero em Bloco de Etileno e Propileno com Alta Massa Molar

Rafael A. Ozzetti e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154,

13083-970 Campinas - SP, Brasil.

e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

### Resumo

Copolímeros em bloco de etileno e propileno foram sintetizados em fase gasosa, utilizando o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2(\text{red})}/\text{AlEt}_3$ , e analisados por RMN- $^{13}\text{C}$ , DRX e FTIR. Os copolímeros apresentaram-se completamente insolúveis nos solventes usuais, e mostraram um teor de propileno de 30-35 %, com cristalinidade de 50-60 % e ausência de copolímero aleatório.

### Abstract

Ethylene-propylene block copolymers were synthesized by gas-phase polymerization using  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2(\text{red})}/\text{AlEt}_3$  as catalyst and analyzed by  $^{13}\text{C}$ -NMR, XRD and FTIR. The copolymers turned out to be completely insoluble in the usual solvents, and showed a propylene content of 30-35 %, with 50-60 % crystallinity and absence of any random copolymer.

### Introdução

O polipropileno (PP) é hoje um dos plásticos mais utilizados em formulações, devido a sua estabilidade química e boas propriedades mecânicas. Contudo, o homopolímero de PP torna-se quebradiço a baixas temperaturas, devido à sua alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). As alternativas para contornar este problema são o uso de blendas com homopolímeros mais elásticos, como o polietileno (PE) ou a obtenção de copolímeros em bloco de etileno-propileno. Polímeros com verdadeira estrutura de blocos alternados devem ser obtidos em fase gasosa. No entanto, os sistemas catalíticos atuais não são capazes de produzir copolímeros de etileno e propileno com alta massa molar e cristalinidade em fase gasosa.<sup>1-3</sup>

Em um trabalho anterior,<sup>4</sup> apresentamos resultados sobre polimerizações em bloco, em fase gasosa, com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2(\text{red})}/\text{AlEt}_3$  desenvolvido por Schuchardt *et al.*<sup>5</sup> As

análises de DSC indicavam a existência de estrutura em blocos, porém tais resultados não eram conclusivos, pois ainda não se podia descartar a presença de fases de copolímero aleatório, que pode mascarar os resultados das análises.<sup>6-9</sup> Neste trabalho, foram obtidos novos copolímeros com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2(\text{red})}/\text{AlEt}_3$ , que foram estudados de modo a determinar a existência de estrutura em bloco e fases de copolímero aleatório.

## Experimental

### Preparação do Catalisador

Em um frasco de Schlenk, secaram-se 2,0 g de  $\text{TiO}_2$  – anatase durante duas horas sob vácuo a 200 °C, em banho de areia. Em seguida, foram adicionados, sob atmosfera de argônio e à temperatura ambiente, 10,0 mL de *n*-heptano e 2,0 mL de *n*-butil lítio ( $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$  em *n*-hexano), observando-se o surgimento de coloração azul típica da redução do  $\text{TiO}_2$  para  $\text{Ti(III)}$ <sup>10</sup>. Após 30 minutos sob agitação magnética, o sólido foi filtrado sob atmosfera de argônio e lavado com 5 porções de 5,0 mL de *n*-heptano. Em seguida, injetaram-se 0,30 mL de  $\text{TiCl}_4$ , mantendo-se o sistema sob agitação por mais 30 minutos. Após o término da reação, em que se observou a mudança de coloração do catalisador de azul para marrom, o sólido foi novamente filtrado sob argônio, repetindo-se a lavagem com *n*-heptano e filtração por cinco vezes. O solvente foi então evaporado e o catalisador armazenado em ampolas seladas a vácuo.

### Copolimerização em Bloco

As polimerizações foram efetuadas em um reator Büchi de vidro, seco por 2 h sob vácuo, à temperatura de 90 °C. Adicionou-se ao reator 3,0 mL de trietilalumínio  $0,768 \text{ mol.L}^{-1}$  em *iso*-octano e 200 a 300 mg do catalisador. A mistura foi deixada sob reação por 10 min a 50 °C. Em seguida, mantendo-se a temperatura a 50 °C, adicionou-se o etileno à pressão de 4 bar, durante 3 minutos, iniciando a polimerização no próprio solvente do trietilalumínio. O excesso de monômero foi então retirado e o solvente evaporado sob vácuo. Adicionou-se em seguida o propileno à pressão de 4 bar, e a velocidade de agitação foi aumentada até 800-1200 rpm. Após uma hora de reação, o monômero foi retirado sob vácuo, e novamente adicionou-se etileno a 4 bar, mantendo-se a agitação por 3 minutos. A reação foi terminada com a adição de

100 mL de solução de lavagem (HCl : álcool etílico : água destilada 1:2:7 v:v:v). O polímero foi filtrado e lavado com 100 mL da solução de lavagem por 24 h, sendo em seguida seco em estufa a 80 °C por duas horas.

### **Análise dos Copolímeros**

Para os testes de solubilidade, aproximadamente 1 g do copolímero foi acondicionado em um cartucho de celulose em um extrator Soxhlet, sob atmosfera de argônio, e a extração foi realizada sob refluxo do solvente, durante 24 a 48 h. Ao final desse período, o solvente foi evaporado sob vácuo e determinou-se a massa do resíduo.

Espectros de RMN-<sup>13</sup>C no estado sólido foram obtidos em um aparelho Varian Inova 500 MHz, utilizando polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP/MAS), com largura de pulso de 3 μs, tempo de relaxação de 3 s, e velocidade de rotação de 4000-6000 Hz.

Análises de difração de raios-X foram feitas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando a linha Cu-Kα, corrente de 30 mA, varredura em 2θ de 5° a 30° com velocidade de 2°.min<sup>-1</sup>. A cristalinidade (Xc) foi calculada através da razão entre a área sob as reflexões da parte cristalina e a área total do espectro<sup>11</sup>.

Espectros no infravermelho foram obtidos em pastilha de KBr em um equipamento FTIR Bomem MB-100 na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 acumulações. A determinação da isotaticidade foi feita com uma calibração utilizando-se a razão entre as bandas em 998 e 972 cm<sup>-1</sup>, conforme o método descrito por Luongo<sup>12</sup>, e a determinação do teor de polipropileno utilizando-se as bandas em 1375 e 1461 cm<sup>-1</sup>.

### **Resultados e discussão**

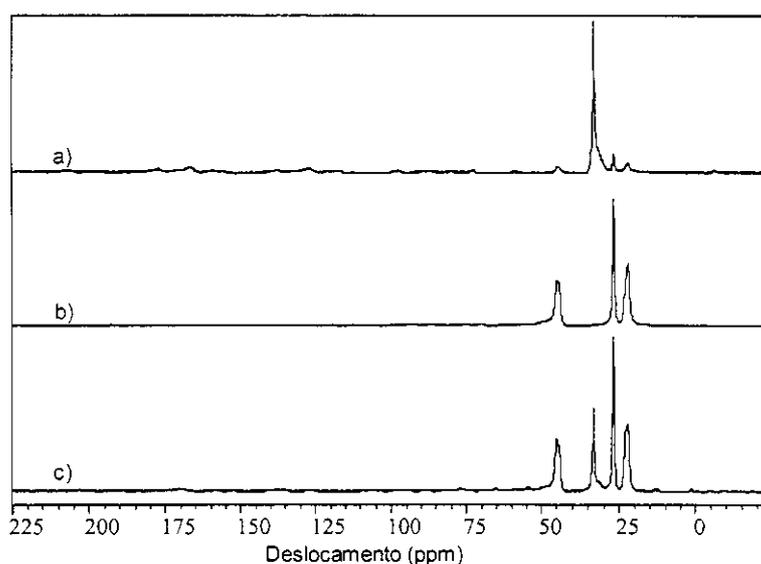
**Tabela 1:** Produtividade de copolimerizações em bloco de etileno e propileno em fase gasosa.

<b>Pressão de monom. (bar)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Produtividade (g<sub>polim.</sub>/g<sub>cat.</sub>)</b>
2,0	50	8,4
2,0	70	8,3
4,0	50	17,8
4,0	70	14,9

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos nas polimerizações em diferentes temperaturas e pressões. Os resultados são semelhantes aos já apresentados,<sup>4</sup> com a melhor

produtividade obtida em pressão de 4 bar, sendo que a temperatura tem pouca influência na atividade do catalisador. Os copolímeros sintetizados não apresentaram diferenças significativas nos resultados das análises de IV, RMN-<sup>13</sup>C e DRX.

Os copolímeros obtidos mostraram-se insolúveis em 1,2,4-triclorobenzeno e em decalina a 150 °C, tetracloretileno a 120 °C e *n*-heptano a 100 °C, embora tenha-se notado o intumescimento nos solventes clorados. Copolímeros obtidos com outros sistemas catalíticos mostram até 50 % de frações de copolímero aleatório etileno-propileno extraídos com *n*-heptano.<sup>13</sup> O fato do copolímero obtido neste trabalho ser completamente insolúvel nos solventes usuais indica a ausência de frações de copolímero aleatório, bem como a alta massa molar obtida. Estima-se que a massa molar esteja acima de 4000 kg.mol<sup>-1</sup>, superior aos copolímeros descritos encontrados na literatura.

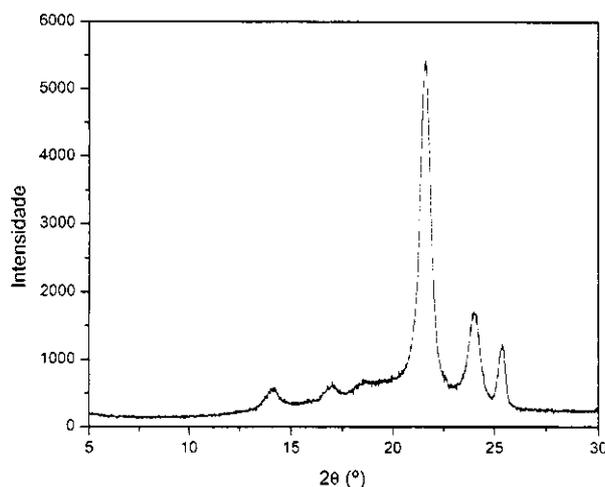


**Figura 1:** RMN-<sup>13</sup>C CP/MAS de: a) PE; b) PP e c) copolímero em bloco.

Os espectros de RMN-<sup>13</sup>C, mostrados na Figura 1, apresentam os sinais característicos de homopolímeros de PP (22,2 , 26,5 e 44,2 ppm) e PE (32,9 e 30,9 ppm). Os parâmetros de CP foram escolhidos de modo a obter sensibilidades semelhantes para carbonos em fases cristalina e amorfa.<sup>14</sup> Nessas condições, pode-se notar a ausência de sinais característicos de copolímero aleatório, que seriam visíveis em 38,1 , 35,3 e 20,6 ppm.<sup>14</sup>

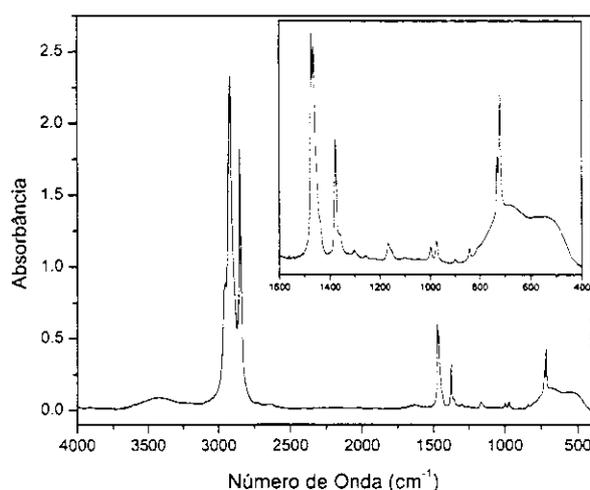
A difração de raios-X (Figura 2) mostra os sinais de PP (14,8°, 17° e 18,8°) e PE (21,5°

e 24,3°). O sinal em 25,4° é devido à anatase do catalisador. A cristalinidade calculada para os copolímeros encontra-se na faixa de 50 – 60 %.



**Figura 2:** Difratograma de raios-X do copolímero em bloco de etileno-propileno.

O espectro de IV, mostrado na Figura 3, é a soma dos espectros de PE e PP, sem apresentar qualquer outro tipo de estrutura (a banda em 400-800  $\text{cm}^{-1}$  é devida à anatase), o que indica mais uma vez a existência de estrutura em bloco e ausência de copolímero aleatório. A isotaticidade do bloco de PP é de 68 %, e o teor de PP no copolímero é de 30-35 %.



**Figura 3:** Espectro de infravermelho do copolímero em bloco de etileno-propileno.

## Conclusões

Os copolímeros obtidos apresentam estruturas separadas de PE e PP, e não contêm copolímero aleatório de etileno-propileno. Em conjunto com os resultados anteriormente relatados, estes dados permitem concluir que os copolímeros de etileno e propileno obtidos com o catalisador de  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2(\text{red})}/\text{AlEt}_3$  apresentam estrutura em blocos, com teor de PP de 30 – 35 %, cristalinidade de 50 – 60 %, isotaticidade do bloco de PP de 68 % e elevada massa molar.

## Agradecimentos

Agradecemos os apoios financeiros e bolsas da FAPESP e do CNPq.

## Referências

- 1 - C. Coezewith, G. Ver Strate, S. Ju, *Macromolecules*, **21** (1988) 3360.
- 2 - J. Koivumaki, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1111.
- 3 - F.M.B. Coutinho, J.L. L. Xavier, *Eur. Polym. J.*, **33** (1997) 897.
- 4 - A. P. Oliveira Filho, J. L. Souza, U. Schuchardt, Anais do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto, Portugal, C40 (2000).
- 5 - S. Jerico, U. Schuchardt, W. Kaminsky, I. Joekes, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **32** (1994) 929.
- 6 - Y. Po-len, A. W. Birley, D. A. Hemsley, *Polymer*, **26** (1985) 1155.
- 7 - P. Prentice, *Polymer*, **23** (1982) 1189.
- 8 - M. Kojima, *J. Macro. Sci. Phys.* **B19** (1981) 523.
- 9 - Z. Mo, L. Wang, H. Zhang, P. Han, B. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **25** (1987) 1829.
- 10 - R. F. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4495.
- 11 - D. Hlavatá, Z. Horák, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 597.
- 12 - J. P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1960) 302.
- 13 - X. Zhang, R. H. Olley, B. Huang, D. C. Basset, *Polym. Internat.*, **43** (1997) 45.
- 14 - N. C. Nielsen, R. Sangill, H. Bildsee, H. J. Jakobsen, *Macromolecules*, **28** (1995) 2009.