

# Influência da Razão Molar Doador de Elétrons/ $\text{TiCl}_4$ na Síntese de Catalisadores Ziegler-Natta à Base de $\text{TiCl}_3$ para Polimerização de Propileno

Marcos A. S. Costa e Fernanda M. B. Coutinho\*

**Resumo:** Foi objeto deste trabalho estudar a influência da razão éter di-n-butílico (DBE)/ $\text{TiCl}_4$  na síntese de catalisadores Ziegler-Natta à base de  $\text{TiCl}_3$ . Estes catalisadores foram preparados através da redução de  $\text{TiCl}_4$  com trietilalúminio (TEA) complexado com DBE e avaliados na polimerização de propileno usando TEA como co-catalisador. Neste trabalho, foram discutidos os efeitos do doador de elétrons (DBE) sobre a atividade e estereoespecificidade catalítica e também sobre a morfologia e densidade aparente dos polímeros obtidos.

**Palavras-Chaves:** Catalisador Ziegler-Natta, isotaticidade, base interna, polipropileno.

## INTRODUÇÃO

Pesquisas para melhorar o desempenho de catalisadores Ziegler-Natta para polimerização de propileno, levaram nos anos 70 ao desenvolvimento dos catalisadores de 2ª geração. A principal característica desses catalisadores é a modificação do  $\text{TiCl}_3$  através da adição de um composto doador de elétrons (base interna) introduzido na etapa de síntese do catalisador. A modificação resulta em um catalisador mais ativo e estereoespecífico do que aqueles onde os doadores de elétrons são adicionados durante o processo de polimerização (base externa) como um terceiro componente [1].

Exemplos típicos destes catalisadores são aqueles pro-

duzidos pela Solvay [2] onde o catalisador é tratado com uma base de Lewis (éter) após a etapa de redução e pela Mitsubishi [3] onde o catalisador é tratado com uma base de Lewis na etapa de redução. Esses catalisadores são obtidos na forma *delta* que é a forma mais ativa e apresentam ainda uma área específica maior e atividade de 6 a 10 vezes superior aos de 1ª geração.

Uma extensa análise desses catalisadores mostrou que o éter é o principal responsável pelo alto desempenho desses catalisadores na polimerização de propileno. A remoção de  $\text{AlCl}_3$  do precipitado  $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{AlCl}_3$  por extração com éter, gera um número grande de sítios com vacância simples e dupla e aumenta a microporosidade que permite o acesso a estes sítios [4].

Marcos A. S. Costa e Fernanda M. B. Coutinho\* — Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro - CP 68525 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ. (mandar correspondência para\*)

Apesar da literatura de patentes mostrar muitos exemplos de catalisadores que somente alcançaram alta estereoespecificidade e atividade após a adição de doadores de elétrons, pouco se conhece sobre o mecanismo de atuação dessas bases no catalisador.

Neste trabalho, foi estudada a influência da variação da razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> na síntese de catalisadores obtidos através de uma rota baseada em patente da Mitsubishi [3]. Estes catalisadores foram avaliados na polimerização de propileno.

## PARTE EXPERIMENTAL

TiCl<sub>4</sub> foi purificado por destilação na presença de corrente de nitrogênio seco. DBE e tolueno foram secos sobre fitas de sódio, destilados sob atmosfera de nitrogênio seco e recolhidos sobre peneira molecular (3Å). TEA em solução de tolueno foi usado como recebido (Alkyls do Brasil Ltda). Propileno foi seco através da passagem por colunas com peneira molecular (3Å).

## SÍNTESE DOS CATALISADORES

Solução de TEA complexado com DBE em tolueno foi adicionada gota a gota a uma solução de TiCl<sub>4</sub> em tolueno resfriada a -68°C (razão molar TiCl<sub>4</sub>/TEA= 5 e DBE/TiCl<sub>4</sub> variável de 0,3 a 1,5). Após 1:20 h de adição, a temperatura da mistura reacional foi elevada a -10°C e deixada nesta temperatura por 3 h. Em seguida foi feito o tratamento térmico a 65°C por 5h. Após este tratamento, o TiCl<sub>3</sub> precipitado foi lavado cinco vezes com porções de 100 mL de iso-octano.

## POLIMERIZAÇÃO DE PROPILENO

As polimerizações foram feitas em balões de 3 bocas de 1L de capacidade com agitação mecânica e as seguintes condições foram empregadas: Solvente= iso-octano (500)mL, pressão positiva de propileno 100 mm Hg, temperatura= 50°C, tempo de polimerização= 1h, razão molar Al/Ti= 1.

A atividade catalítica foi avaliada pela produção de polímero insolúvel após 1 hora de polimerização e foi expressa em massa de polipropileno insolúvel (g) por massa de titânio (g) por hora (g PP/ Ti. h).

A estereoespecificidade catalítica foi determinada através do índice de isotaticidade do polímero obtido (I.I.

— % em peso). Este índice foi determinado através do percentual da fração insolúvel (polímero isotático) após 6 horas de extração em Soxhlet com iso-octano. O teor de titânio foi determinado por colorimetria (5) e o de alumínio por absorção atômica (6).

O teor de solúveis (polipropileno isotático e atático de baixo peso molecular) no diluente de polimerização foi determinado através da evaporação de uma alíquota de 10 mL do diluente retirada após a separação do meio reacional do polímero insolúvel por filtração. O valor do teor de solúveis foi expresso pela seguinte relação:

$$S = \frac{P_s}{P_s + P_i} \times 100$$

S = teor de solúveis (%)

P<sub>s</sub> = polímero solúvel (g)

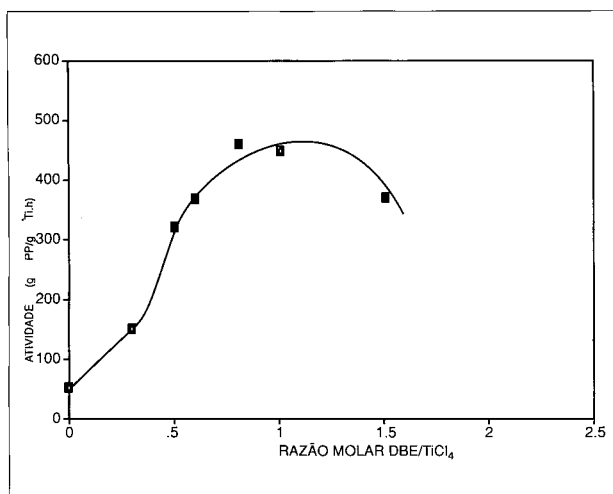
P<sub>i</sub> = Polímero insolúvel (g)

A preparação das amostras para observação em microscópio eletrônico de varredura (SEM) foi efetuada de maneira usual. As amostras de polímero foram extraídas com iso-octano a quente por 6 horas e secas em estufa a 80°C por duas horas. Foram então dispersas em fita de dupla face adesiva e recobertas com ouro por deposição sob feixe iônico durante um minuto. Após a deposição do material condutor, as amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (JEOL, 25 Kv, vácuo de 10<sup>-5</sup> mm Hg) empregando elétrons secundários.

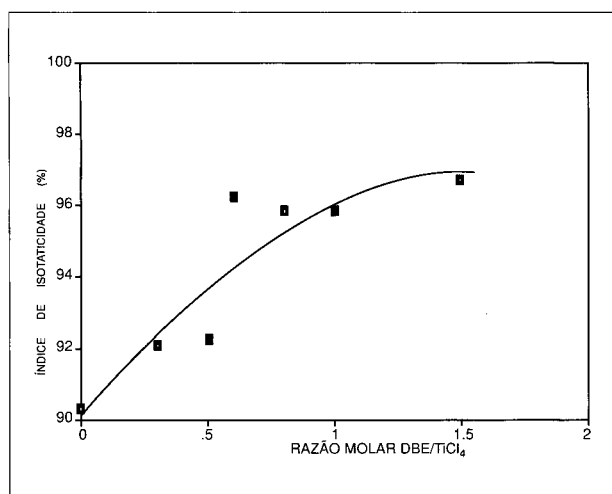
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade catalítica foi fortemente influenciada pela quantidade de éter utilizada na síntese dos catalisadores. Na Figura 1, observa-se que um valor máximo de atividade foi alcançado próximo à razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> = 0,8. O aumento da atividade catalítica até esta razão sugere que a base tenha aumentado a porosidade dos catalisadores, expondo assim um maior número de sítios ativos, o que provocou um aumento na atividade catalítica. Acima da razão ótima é possível que o DBE envenene os sítios ativos, causando assim o decréscimo na atividade catalítica observado.

Nas razões estudadas, a estereoespecificidade do catalisador aumentou com o aumento da quantidade de DBE empregada na síntese (Figura 2). Provavelmente isto ocorreu devido à transformação de sítios não estereoespecíficos em estereoespecíficos pela ação da base [7]. É ainda



**Fig. 1** - Influência da razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> sobre a atividade catalítica.



**Fig. 2** - Influência da razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> sobre a estereoespecificidade catalítica.

possível que o aumento da quantidade de DBE tenha gerado um maior número de defeitos nos cristalitos que compõem o catalisador (bordas e arestas) que segundo Nielsen [4] é o local onde a polimerização estereoespecífica ocorre.

A tabela 1 mostra que o teor de alumínio dos catalisadores sintetizados na presença de DBE é baixo, quando comparado com o teor de alumínio do catalisador sintetizado na sua ausência. Por outro lado, o teor de titânio do catalisador sintetizado sem base é menor do que dos catalisadores obtidos na sua presença. Essa redução do teor de alumínio nos catalisadores produzidos com DBE comprovam a capacidade dessa base de impedir a co-cristalização dos compostos de alumínio na rede cristalina do catalisador. Isto pode ser atribuído à solubilização preferencial dos compostos de alumínio que são ácidos de Lewis mais fortes do que os compostos de titânio.

A razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> teve um forte efeito sobre a densidade aparente dos polímeros ( $\rho_a$ ) (Tabela 1). Valores crescentes foram obtidos à medida que a razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> aumentou sendo alcançado um valor ótimo na razão 0,8.

**TABELA 1**

**INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR DBE/TiCl<sub>4</sub> SOBRE O TEOR DE AL E TI DOS CATALISADORES, DENSIDADE APARENTE ( $\rho_a$ ) DO POLIPROPILENO E TEOR DE SOLÚVEIS DA POLIMERIZAÇÃO**

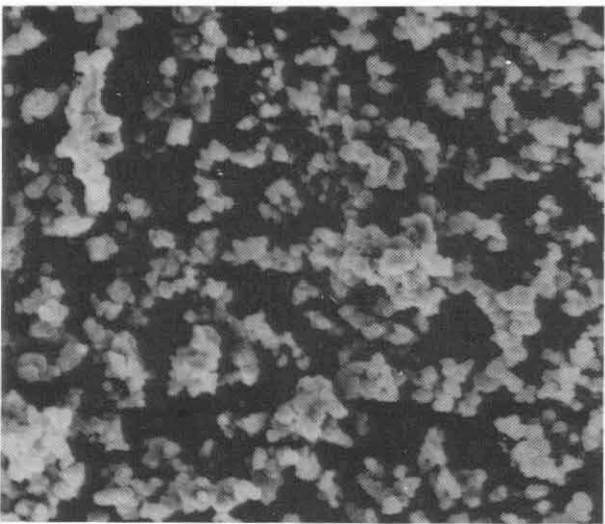
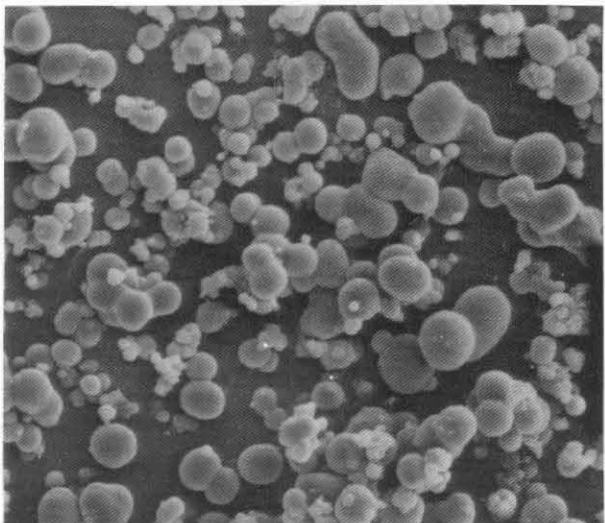
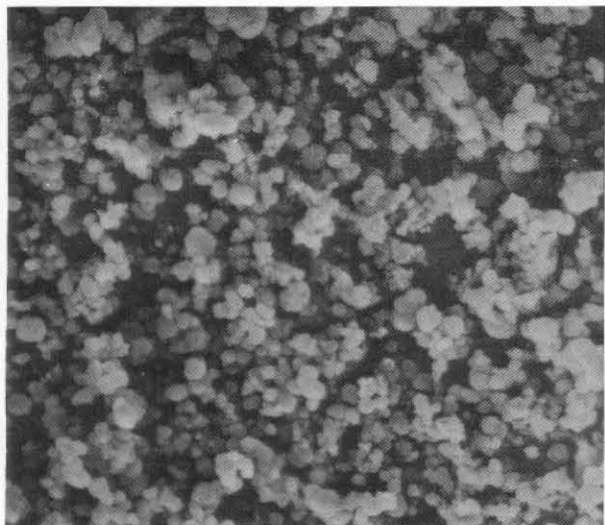
Razão molar DBE/TiCl <sub>4</sub>	$\rho_a$ g/cm <sup>3</sup>	Teor de solúveis (%)	Ti mmol/g catal.	Al (%)
—	0,19	36,0	4,90	3,2
0,3	0,26	35,2	5,86	0,2
0,5	0,32	24,5	6,36	0,4
0,6	0,36	15,0	5,86	0,1
0,8	0,41	15,4	6,11	0,1
1,0	0,37	14,6	6,28	0,2
1,5	0,26	14,8	6,21	0,1

A partir dessa razão, houve um decréscimo na densidade aparente. A partícula do polímero em crescimento replica a morfologia do catalisador que lhe deu origem [8]. Portanto, o aumento da densidade aparente verificado com o acréscimo da quantidade de DBE na síntese do catalisador até DBE/TiCl<sub>4</sub> = 0,8 pode ser atribuído à formação de partículas mais homogêneas produzidas a partir de um sistema solúvel obtido em condições ótimas de solubilização do TiCl<sub>3</sub>. Essas condições de solubilização foram alcançadas devido a maior solubilidade de éteres de cadeia curta, como o DBE, em solventes aromáticos [3]. Acima da razão 0,8, a ação da base deve ter tornado o catalisador muito poroso (mais friável), o que resultou num polímero com baixa densidade aparente. A Figura 3 (a, b e c) mostra a influência da quantidade de DBE na morfologia dos polímeros obtidos.

Os resultados da Tabela 1 mostram que houve um decréscimo do teor de solúveis em razões mais altas de DBE/TiCl<sub>4</sub>, cuja redução deve ser provavelmente devido à estabilização dos sítios catalíticos.

**CONCLUSÃO**

O éter di-n-butílico em quantidades e condições adequadas propiciou o controle morfológico do catalisador. Foi verificado ainda que a utilização deste doador de elétrons melhorou a estereoespecificidade do catalisador bem como a sua atividade catalítica.



**Fig.3** - Micrografias de polímero obtido com o catalisador sintetizado na razão molar DBE/TiCl<sub>4</sub> = 0,3 (a); 0,8 (b) e 1,5 (c) Aumento: 200X

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq, CEPG-UFRJ, CAPES e Polibrasil S.A.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - PACHA, J.; WASILEWSKA, W.; WIETRZYNSKA-LALAK, Z. — International Polym. Sci. and Technology, 16(9), 90-93 (1989)
- 2 - Solvay and Cie, Patente Americana 4.210.738 (1980)
- 3 - Mitsubishi Chem. Industries, Patente Americana 4.060.593 (1977)
- 4 - NIELSEN, R.P. — MMI Press Symp. Ser., 4, 47-82 (1983)
- 5 - COSTA, T.H.S. — "Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta à base de TiCl<sub>3</sub> para polimerização de propileno", Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1991.
- 6 - SANTA MARIA, L.C. — "Estudo da influência de doadores de elétrons em catalisadores tipo Ziegler-Natta para polimerização de propileno", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- 7 - SPITZ, R.; LACOMBE, J.L.; GUYOT, A. — J. Polym. Sci. Chem. Ed., 22, 2641-2660 (1984)
- 8 - BOOR, J. — "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York (1977)

*Recebido em 5 de novembro de 1992*

*Aprovado em 14 de dezembro de 1992*