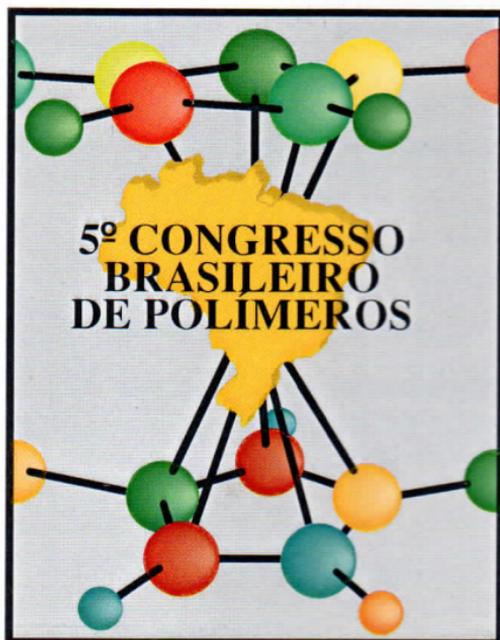


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)  
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)  
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)  
José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)  
Júlio Harada (Basf S/A)  
Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)  
Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)  
Sílvio Manrich (DEMa/UFSCar)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

|  |   |
|--|---|
| Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)         | José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)     |
| Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP) | Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)             |
| Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)               | Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)         |
| Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)        | Luiz Henrique C. Mattoso (CNPDIA/EMBRAPA) |
| Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)             | Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)       |
| Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)            | Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)        |
| Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)       | Maria Zanin (DEMa/UFSCar)                 |
| Hélio Wiebeck (EPUSP)                    | Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)        |
| João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)  | Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar) |
| José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)  | Sílvio Manrich (DEMa/UFSCar)              |



## OBTENÇÃO DE POLIPROPILENO COM CARACTERÍSTICAS DE BORRACHA EPR UTILIZANDO CATALISADORES METALOCÊNICOS NÃO- REGIOSSELETIVOS

Márcia S. Lacerda Miranda <sup>1</sup>, Jorge J. Zacca <sup>1</sup>, Jairton Dupont <sup>2</sup> e Richard F. Jordan <sup>3</sup>

<sup>1</sup> OPP Petroquímica S.A., III Pólo Petroquímico, Via Oeste, Lote 05 – Passo Raso  
Triunfo/RS, CEP 95583-000, <sup>2</sup> Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre/RS, <sup>3</sup> University  
of Iowa, Iowa City, EUA

### Abstract

Metalocenes as *rac*-[ethylene{1,2-bis(4-R<sup>1</sup>-7-R<sup>2</sup>-η<sup>5</sup>-1-indenyl)ZrCl<sub>2</sub>}] (*rac*-1: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me; *rac*-2: R<sup>1</sup>=Ph and R<sup>2</sup>=Me; *rac*-4: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H) were compared to those hydrogenated, *rac*-[ethylene{1,2-bis(4-R<sup>1</sup>-7-R<sup>2</sup>-η<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)ZrCl<sub>2</sub>}] (*rac*-3: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me; *rac*-5: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H) in the stereospecific polymerization of propylene in different temperatures. It was verified that the presence of secondary and 1,3-isomerized units, were responsible for the reduction of the catalytic activity. *Rac*-1/MAO produced PP with larger amount of secondary units giving polymers of lower molecular weights. *Rac*-2/MAO produced polymer with smaller number of 2,1 and 1,3-inserted units, giving PP with larger melting points and molecular weights. *Rac*-3/MAO has shown to be less regioselective in the polymerization producing PP with elastomeric properties.

**PALAVRAS –CHAVE** Polimerização, metallocenos, polipropileno, EPR, Ziegler-Natta

### INTRODUÇÃO

A polimerização estereoespecífica de alfa-olefinas pode ser promovida por uma variedade de sistemas catalíticos, tanto heterogêneos como homogêneos, utilizando-se, para isto, compostos à base de metais de transição e cocatalisadores organometálicos. Apesar de, até o presente momento, os catalisadores heterogêneos serem os sistemas catalíticos mais utilizados em processos industriais para a produção de poliolefinas, os complexos homogêneos estão sendo muito explorados no sentido de se entender o mecanismo de reação, além de estarem sendo utilizados para modelar a estrutura do polímero. É possível produzir polipropileno com diferentes microestruturas de cadeia selecionando com cuidado, o catalisador metallocênico. Polipropileno com configurações isotática, sindiotática, hemi-isotática, atática, isobloco e estereobloco, podem ser produzidos com catalisadores metallocênicos modificando-se apenas sua estrutura. Assim, é possível produzir polímeros desde termoplásticos semi-cristalinos até elastômeros utilizando-se apenas o propileno como monômero através da modificação da estrutura do ligante ou do metal de transição do sistema catalítico.

O presente trabalho visa a obtenção de polipropileno com características de borracha EPR, pelo controle da regiosseletividade da inserção do propileno. A estratégia a ser empregada baseia-se no controle do crescimento da cadeia do polipropileno durante a reação de polimerização. A regiosseletividade normal da reação de inserção do propileno na ligação metal-carbono é 1,2 que leva a produção de polipropileno isotático.<sup>1</sup> Dependendo da estrutura do metalloceno e das condições reacionais de polimerização, pode ocorrer inversão na regiosseletividade de 1,2 para 2,1, produzindo cadeias poliméricas com “defeitos”. Na prática isto significa a introdução de seqüências etilênicas entre blocos de polipropileno. Além disto, é conhecido que, devido a instabilidade da espécie M<sub>r</sub>-C(Me)-CH<sub>2</sub>P, estas sofrem reações de isomerização do tipo 2,1 para 3,1, gerando assim seqüências (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.<sup>2</sup> O resultado global da reação de inversão na regiosseletividade é a formação de um copolímero propileno-etileno com elevadíssimo teor de propileno.

O presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de polipropileno com características de borracha EPR através do controle da regiosseletividade da inserção do propileno, utilizando-se para isto catalisadores metallocênicos com estrutura definida e apenas o propileno como monômero de reação.

### EXPERIMENTAL

Procedimentos gerais. Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> ou argônio usando câmara seca ou técnica de Schlenk. A vidraria foi seca previamente em estufa a 150°C por pelo menos 12h antes de ser usada e foram feitas várias seqüências de vácuo/N<sub>2</sub> ou argônio para a inertização. Os metallocenos *rac*-[etenil{1,2-bis(η<sup>5</sup>-1-indenil)}ZrCl<sub>2</sub>], *rac*-[etenil{1,2-bis(4,7-dimetil-η<sup>5</sup>-1-indenil)}ZrCl<sub>2</sub>] e *rac*-[etenil{1,2-bis(4-fenil-7-metil-η<sup>5</sup>-1-indenil)}ZrCl<sub>2</sub>] foram preparados por eliminação de aminas, cujo procedimento já é conhecido em literatura.<sup>3</sup>

O metaloceno *rac*-[etenil{1,2-bis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)}ZrCl<sub>2</sub>] foi obtido da Aldrich e utilizado como recebido, enquanto que o complexo *rac*-[etenil{1,2-bis(4,7-dimetil- $\eta^5$ -4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)}ZrCl<sub>2</sub>] foi obtido por procedimento desenvolvido por Brintzinger.<sup>4</sup> A solução de metilaluminoxano foi adquirida da Schering (4,97 % m/m de Al; solução 10 % em tolueno).

**Polimerizações.** Os experimentos de polimerização foram realizados em um reator de aço inox de 2 L equipado com banho termostaticado, agitador mecânico com pás do tipo haletas pequenas, entradas para N<sub>2</sub> e propileno e uma entrada para os reagentes líquidos. O cocatalisador utilizado foi o metilaluminoxano (MAO) e o monômero utilizado foi o propileno em fase líquida. A razão molar Al/Zr utilizada foi de 3000. O polímero foi retirado do reator e lavado com solução de metanol acidificado a 1% (HCl). A solução polimérica foi filtrada e o polímero era abundantemente lavado com metanol puro e hexano. O polímero foi, então, seco em estufa à vácuo por 1 noite a 70°C.

#### Análise dos polímeros.

**Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).** As amostras originais de PP foram dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a aproximadamente 0,1 % m/v. As análises foram realizadas em um cromatógrafo Waters modelo GPC 150-C, com fase móvel de TCB aditivado com 0,05 % de 2,6-di-*t*-butil-4-metil-fenol (antioxidante BHT). Empregou-se um set de 3 colunas: GMH-XL-HT, mixed 13?, TSKGEL (Toso Haas). Os detectores utilizados foram o Viscosimétrico Diferencial marca VISCOTEK, modelo 150 Retrofit e o Refratômetro Diferencial. As temperaturas empregadas nas colunas era de 140°C enquanto que no injetor era de 145°C.

**Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).** Para as análises de DSC, foi empregado um calorímetro modelo DSC 2910 da TA Instruments, com a unidade de controle TA 2100. As análises foram realizadas sob fluxo de N<sub>2</sub> de 70 ± 5 cm<sup>3</sup>/min. As amostras originais foram previamente prensadas entre folhas de mylar (poliéster) a uma temperatura que variava de 120 a 140°C e utilizando-se pouca pressão. Em seguida, as amostras eram colocadas em cápsulas de alumínio e prensadas com tampas de alumínio para as análises. A calibração era feita com níquel. O método utilizado para a determinação das curvas de fusão e de cristalização consistiu de: i) aquecimento até 40°C para equilibrar o sistema; ii) aquecimento prévio a 10°C/min de 40 a 200°C, mantendo-se esta temperatura por três minutos para eliminação de resíduos cristalinos, bem como toda a história térmica anterior; iii) resfriamento até 40°C, sempre a 10°C/min, para obtenção de cristais em condições reprodutíveis; e iv) novo aquecimento a 10°C/min até 200°C. As temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) das amostras de borracha originais foram determinadas por DSC. O método para a determinação das transições vítreas das amostras consistiu de: i) aquecimento até 150°C, mantendo esta temperatura por três minutos para equilibrar o sistema; ii) resfriamento a 10°C/min até -80°C, mantidos por 5 minutos; e iii) novo aquecimento até 150°C, a 10°C/min. Os valores para as temperaturas de fusão e de cristalização foram considerados, respectivamente, como os valores dos pontos mais afastados da linha de base (pontos de máximo ou de mínimo) das curvas de DSC. O valor da temperatura de fusão considerado foi o obtido após a segunda corrida de aquecimento (T<sub>M2</sub>). O valor para a temperatura de transição vítrea foi considerado como o ponto de inflexão da linha na mudança de linha de base.

**Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).** As amostras de polipropileno originais foram utilizadas para o preparo dos corpos de prova. Para estas análises, foi empregado um aparelho DMA 983 da Dupont/TA Instruments com unidade de controle/processamento de dados TA 2100. O método para a determinação das transições vítreas das amostras de borracha consistiu de: i) Resfriamento até -100°C, mantendo a temperatura por cinco minutos para equilibrar o sistema; ii) aquecimento a 2°C/min até 60°C, mantidos por 2 minutos. O valor para a temperatura de transição vítrea foi considerado como o ponto médio da transição no módulo dinâmico (E') ou da curva de fricção interna (Tan δ), ou até mesmo do ponto máximo da curva de módulo de perda (E'').

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.** Para a realização destas análises foi utilizado um espectrômetro Varian INOVA-300. O pico da pêntrade mmmm no espectro de <sup>13</sup>C das amostras (21,8 ppm) foi utilizado como referência. Para a realização das análises, aproximadamente 90 mg destas amostras foram dissolvidas, a quente, em tubos de 5mm utilizando-se uma mistura de ortodictlorobenzeno/benzeno-d<sub>6</sub> numa concentração de 15–20 % v/v do solvente deuterado.

**RMN de <sup>1</sup>H.** Para a realização destas análises foi utilizado um espectrômetro Varian INOVA-300. O pico do solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> residual foi utilizado como referência. Para a realização das análises, aproximadamente 90 mg destas amostras foram dissolvidas, a quente, em tubos de 5mm utilizando-se CD<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> como solvente deuterado.

**Infravermelho.** Estas análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet 710 no qual se utilizou filmes destes polímeros.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro parâmetro avaliado numa polimerização é o desempenho do catalisador, ou seja a sua atividade catalítica. Neste sentido, foram realizadas polimerizações de propileno em monômero líquido (Bulk)

comparando-se os catalisadores sintetizados em laboratório, **rac-1** (*rac*-[etenil{1,2-bis(4,7-dimetil- $\eta^5$ -indenil)ZrCl<sub>2</sub>}], **rac-2** (*rac*-[etenil{1,2-bis(4-fenil-7-metil- $\eta^5$ -indenil)ZrCl<sub>2</sub>}] e **rac-3** (*rac*-[etenil{1,2-bis(4,7-dimetil- $\eta^5$ -4,5,6,7-tetraidroindenil)ZrCl<sub>2</sub>}] com aqueles já conhecidos em literatura **rac-4** (*rac*-[etenil{1,2-bis( $\eta^5$ -indenil)ZrCl<sub>2</sub>}] e **rac-5** (*rac*-[etenil{1,2-bis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetraidroindenil)ZrCl<sub>2</sub>}] ). Estas polimerizações foram realizadas em diferentes temperaturas, utilizando-se metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador da reação.

Na Tabela 1 pode-se verificar, inicialmente, o efeito da temperatura de polimerização (Tp) sobre a atividade catalítica dos diferentes metalocenos em estudo bem como sobre a microestrutura e propriedades dos polímeros obtidos.

**Tabela 1.** Efeito da temperatura de polimerização sobre a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros produzidos pelos *rac*-zirconocenos em estudo.<sup>a</sup>

| Catalisador  | Tp (C) | A <sup>b</sup> | [m] <sup>c</sup> | %2,1T <sup>d</sup> | %1,3 <sup>e</sup> | Mw x10 <sup>-3</sup> (g/mol) | Mw/Mn | Tm <sup>f</sup> (°C) | Xc <sup>g</sup> (%) | Tg <sup>h</sup> (°C) |
|--------------|--------|----------------|------------------|--------------------|-------------------|------------------------------|-------|----------------------|---------------------|----------------------|
| <b>Rac-1</b> | 70     | 175            | 0,92             | 2,20               | 0,62              | 7,2                          | 2,0   | 127                  | 49                  | -                    |
|              | 50     | 120            | 0,94             | 1,56               | 0,63              | 5,6                          | 2,4   | 132                  | 51                  | -                    |
|              | 30     | 27             | 0,96             | 1,50               | n.d.              | 9,8                          | 1,5   | 135                  | 52                  | -                    |
| <b>Rac-2</b> | 70     | 168            | 0,94             | 1,80               | 0,61              | 20,8                         | 2,3   | 145                  | 54                  | -                    |
|              | 50     | 65             | 0,96             | 0,60               | n.d.              | 21,1                         | 1,8   | 149                  | 62                  | -                    |
|              | 30     | 61             | 0,98             | 0,60               | n.d.              | 26,4                         | 1,7   | 152                  | 63                  | -                    |
| <b>Rac-3</b> | 70     | 40             | 0,91             | n.d.               | 21,0              | 15,4                         | 1,8   | n.d.                 | -                   | -36                  |
|              | 50     | 25             | 0,94             | n.d.               | 20,7              | 34,7                         | 2,3   | n.d.                 | -                   | -35                  |
|              | 30     | 20             | 0,96             | n.d.               | 19,0              | 65,0                         | 1,9   | n.d.                 | -                   | -33                  |
| <b>Rac-4</b> | 50     | 450            | 0,94             | 0,54               | Traços            | 23,4                         | 2,0   | 136                  | 53                  | -                    |
| <b>Rac-5</b> | 50     | 238            | 0,96             | 0,10               | 0,80              | 26,2                         | 2,1   | 137                  | 60                  | -                    |

<sup>a</sup> Condições reacionais: propileno líquido (1L); cocatalisador: MAO (10% tolueno); Al/Zr = 3000; Pré-contato metaloceno/MAO = 10 min em atmosfera de argônio; <sup>b</sup> A=atividade catalítica (Kg PP/g cat.h); <sup>c</sup> concentração de díades meso; <sup>d</sup> percentual total de inserções secundárias (eritro + treo); <sup>e</sup> percentual total de isomerizações 1,3; <sup>f</sup> ponto de fusão; <sup>g</sup> percentual de cristalinidade; <sup>h</sup> Temperatura de transição vítrea.

Conforme já esperado, à medida que a temperatura de polimerização foi reduzida a atividade catalítica diminuiu para os três sistemas testados. A temperatura de polimerização elevada, como é o caso das reações a 70°C, favorece o aumento da velocidade de propagação. Com a elevação da Tp as energias de ativação para os processos de coordenação e inserção do monômero diminuem, o que favorece o aumento da velocidade da etapa de propagação e conseqüentemente, a atividade catalítica. Outra possibilidade para a diminuição da atividade do catalisador seria a ocorrência de eliminação de hidrogênio  $\beta$ , com formação de uma espécie metaloceno-hidreto no qual haveria uma nova inserção de monômero, porém de maneira mais lenta. Conseqüentemente, na temperatura mais baixa utilizada neste estudo (30°C), as atividades foram menores quando comparadas com as obtidas a 50 e 70°C. Entretanto as diminuições de atividade observadas foram características de cada sistema, e determinadas pelo tipo do ligante ou seja, tipo de vizinhança química e efeitos estéricos.

Atualmente, já é aceito que a polimerização isoespecífica de propileno com catalisadores *rac*-zirconocenos/MAO, ocorre por meio de inserção regioselectiva (1,2) do monômero na ligação metal-carbono da cadeia polimérica. Para a inserção 1,2, o monômero pode se coordenar em duas faces pró-quirais. Uma destas posições é energeticamente mais favorável do que a outra, o que resulta na polimerização estereoespecífica.<sup>5</sup> Também tem sido sugerido que, a alta rigidez da estrutura dos ligantes nestes metalocenos bem como, a interação  $\alpha$ -agóstica facilitada entre o centro metálico e o hidrogênio  $\alpha$  da cadeia polimérica em crescimento, devem aumentar a estereoespecificidade do complexo catalítico.<sup>6</sup>

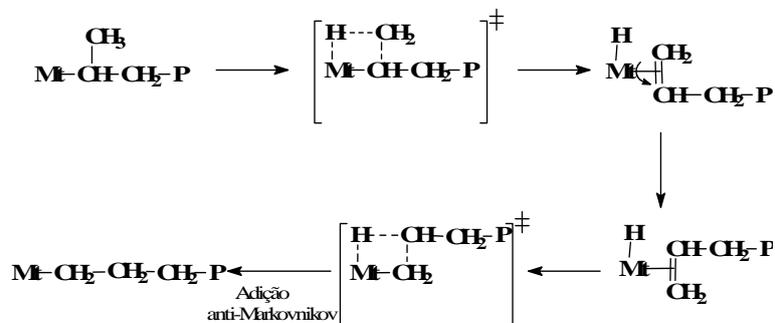
Na Tabela 1, também é verificado os resultados obtidos por RMN de <sup>13</sup>C, relativo a estereorregularidade das amostras de polipropileno obtidas com os zirconocenos com simetria C<sub>2</sub> medida pelo grau de seqüências isotáticas (m) em função da temperatura de polimerização. Pode-se notar que, para um mesmo catalisador, o grau de seqüências isotáticas aumenta à medida que a Tp decresce. Este fato está correlacionado com a coordenação do monômero na enantioface certa ou errada, sendo que quanto maior o número de estereodefeitos menos estereorregular será o polímero, e menor será a concentração de díades m. A presença destes estereodefeitos tem efeito direto sobre as propriedades físicas dos polímeros, como será visto posteriormente.

Muitos autores atribuem o decréscimo da estereoespecificidade em temperaturas elevadas, especialmente em catalisadores metalocênicos com ponte do tipo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , à maior flexibilidade do ligante durante o processo de polimerização em solução.<sup>7</sup> Geralmente estes metalocenos podem adotar duas conformações extremas, conhecidas por  $\delta$  e  $\lambda$ , as quais surgem a partir da torção da ponte de etano.<sup>8</sup>

Assim, dependendo da temperatura de reação, o catalisador terá preferência por uma destas conformações extremas, normalmente aquela que gera menor impedimento estérico. De acordo com Kaminsky e colaboradores, os quais fizeram um estudo comparando o metaloceno possuindo substituintes na posições 2, 4 e 7 (*rac*-[etenil{1,2-bis(2,4,7-trimetil- $\eta^5$ -indenil)ZrCl<sub>2</sub>}] com o *rac*-4 (sem substituintes), verificaram que o primeiro adota somente uma das conformações ( $\lambda$ ), o que o torna mais rígido, produzindo polipropilenos com maiores isotaticidades, mesmo em altas temperaturas.<sup>9</sup> Isto implica em dizer que, os catalisadores *rac*-1/MAO e *rac*-2/MAO devem, provavelmente, adotar apenas uma das conformações extremas, tornando-os mais isoesepecíficos do que o *rac*-4, como pode ser comprovado pelos resultados apresentados na Tabela 1.

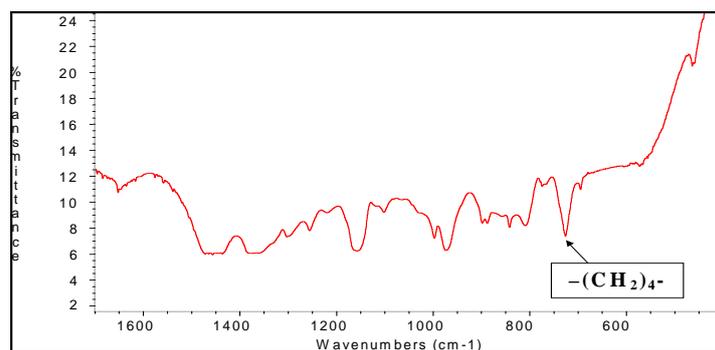
Ao contrário das amostras de iPP produzidas com sistemas catalíticos do tipo *rac*-titanocenos, as quais são altamente regioirregulares,<sup>10</sup> os iPP obtidos por *rac*-zirconocenos e *rac*-hafnocenos contém unidades isoladas de propileno secundário (inserção 2,1) ou unidades 1,3 dentro de seqüências de inserções de monômero primário (1,2). Dependendo da estrutura do metaloceno e das condições de reação, a quantidade relativa destes regiodefeitos pode variar. A Tabela 1 também mostra, comparativamente, o percentual destas inversões observadas nas amostras dos iPP produzidos pelos catalisadores *rac*-1, *rac*-2 ou *rac*-3, em diferentes temperaturas de reação. Três tipos de regioirregularidades foram identificadas nas amostras do iPP produzido com o catalisador *rac*-1/MAO quando a polimerização foi realizada a 50 e a 70°C. Estas inversões, denominadas de 2,1 (eritro + treo) e 1,3, apresentam deslocamentos químicos dos carbonos determinados experimentalmente.<sup>11</sup>

A presença de uma quantidade relativamente grande de inserções 2,1, no PP produzido com os catalisadores *rac*-1/MAO e *rac*-2/MAO a 70°C, é a chave para o entendimento do comportamento destes catalisadores durante a polimerização. Já foi demonstrado que a ocorrência de tais regiodefeitos faz com que a velocidade de inserção primária da próxima unidade monomérica seja menor. Quanto maior o tempo entre duas inserções consecutivas, maior será a chance da última unidade, com inserção secundária, sofrer isomerização 1,3. De acordo com Rieger, este processo ocorre *via* eliminação  $\beta$  de hidrogênio da metila da unidade 2,1 inserida, seguida de inserção *anti*-Markovnikov da cadeia de PP com terminal insaturado ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{P}$ ), ainda coordenado ao metal de transição, na ligação Mt-H, conforme mostrado no Esquema 1.<sup>12</sup>



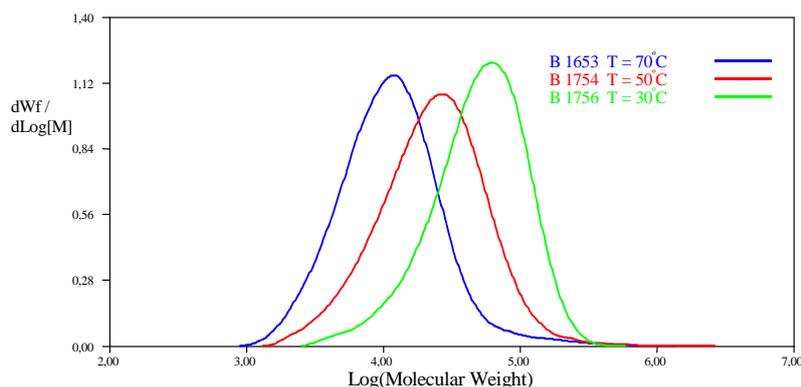
Esquema 1. Processo de isomerização 1,3 após a inserção do propileno do tipo 2,1.

As seqüências tetrametilênicas, formadas devido à isomerização 1,3 após uma inserção secundária do monômero, já foram detectadas em PP produzido pelo catalisador metalocênico *rac*-5/MAO tanto por nós, quanto por outros pesquisadores, os quais detectaram em torno de 3 % a 70°C.<sup>13</sup> O complexo *rac*-3 produziu, em todas as temperaturas de reação testados, amostras de polímero contendo seqüências ou blocos isotáticos de PP e seqüências  $(\text{CH}_2)_4$ . Como pode ser visto na Tabela 1, para este catalisador verificou-se um teor de isomerizações 1,3 em torno de 20%. Este alto teor de seqüências  $(\text{CH}_2)_4$  entre blocos de iPP, confere ao polímero propriedades elastoméricas. As seqüências  $(\text{CH}_2)_4$  do PP, obtido com o *rac*-3/MAO também foram identificadas por FTIR, através da banda de estiramento de  $\text{CH}_2$  em  $725 \text{ cm}^{-1}$ , como pode ser visto na Figura 1. Este valor pode variar dependendo do número de grupos metilênicos ligados entre si.



**Figura 1. Espectro de infravermelho para identificação de grupos  $-(CH_2)_4-$  presentes entre blocos de iPP produzido com catalisador *rac*-3/MAO.**

O peso molecular é uma das propriedades das poliolefinas que é fortemente influenciada, tanto pela estrutura do catalisador empregado, quanto pelas condições da reação de polimerização. De uma forma geral, pode-se observar que complexos zirconocenos quirais produzem iPP com pesos moleculares bem menores do que os obtidos por catalisadores Ziegler-Natta heterogêneo. Estes baixos pesos moleculares podem ser devidos a uma maior facilidade do hidrogênio  $\beta$  da cadeia em crescimento em se transferir para o metal de transição ou para o monômero, já que o catalisador homogêneo tem maior liberdade de movimento. Já o catalisador heterogêneo, tendo seu movimento restringido pela fixação do metal em um suporte inerte, torna estes tipos de terminação de cadeia menos provável de ocorrer, visto que normalmente são utilizados agentes de transferência de cadeia como  $H_2$  ou mesmo o alquil alumínio.<sup>14</sup> A Tabela 1 mostra os valores dos pesos moleculares dos iPP obtidos com os zirconocenos *rac*-1/MAO, *rac*-2/MAO e *rac*-3/MAO em três temperaturas diferentes. Para todos os catalisadores, foi observado um aumento do peso molecular dos polímeros, à medida que a temperatura da reação foi reduzida de 70° para 30°C. Pode-se dizer que, com a redução da temperatura, inserções secundárias ocorrem com menor frequência e portanto, a velocidade de terminação da cadeia por transferência de hidrogênio  $\beta$  para o metal ou a olefina, após inserção 2,1, decresce e, conseqüentemente, o peso molecular do iPP é maior. A Figura 2 apresenta um cromatograma com curvas de GPC dos iPP obtidos com o catalisador *rac*-3/MAO nas três temperaturas de polimerização testadas.



**Figura 2. Curvas de GPC de iPP produzido com catalisador *rac*-3/MAO em três temperaturas diferentes.**

A identificação de processos de transferência de cadeia envolvidos na terminação de uma cadeia polimérica em crescimento é um importante aspecto no controle dos pesos moleculares e polidispersões e análises como RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  e infravermelho são ferramentas muito úteis na elucidação destes. Muitos processos de terminação de cadeia já foram identificados para diversos catalisadores metalocênicos e são bem conhecidos como: transferência de hidrogênio  $\beta$  para metal de transição, para monômero, transferência de cadeia para Al e transferência de metila  $\beta$  para metal de transição. Para o caso deste trabalho, por se tratar de amostras de PP com baixo peso molecular, foi possível fazer a análise qualitativa de insaturações presentes nas cadeias poliméricas por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  e infravermelho. A análise de grupos terminais, em poliolefinas de baixo peso molecular produzidas por metalocenos, tem mostrado que estes são, em sua maioria, primários onde o processo

de transferência de cadeia é essencialmente transferência de hidrogênio  $\beta$  após uma inserção 1,2. Estes grupos terminais formados, vinilidênico ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-P}$ ) e n-propílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-P}$ ), podem ser formado através de processos unimolecular (transferência de hidrogênio  $\beta$  para metal) ou bimolecular (transferência de hidrogênio  $\beta$  para monômero). Processos de transferência de cadeia por eliminação  $\beta$  de hidrogênio após unidades secundárias também podem ocorrer, detectando, assim, grupos terminais do tipo *cis*-2-butenil e n-propil. O catalisador ***rac*-1/MAO** produziu PP a 70°C que quando analisado por RMN de  $^1\text{H}$  apresentou os seguintes grupos olefínicos terminais: um multiplete na região de 5,4-5,6 ppm referente ao grupo terminal *cis*-2-butenil, um triplete em 5,2 ppm relativo ao hidrogênio vinílico do grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}$ , um multiplete na região de 4,9-5,04 ppm referente ao grupo *isobutenil* e dois singletes em (4,68 e 4,76 ppm) referentes ao grupo vinilideno. Estes grupos apresentam-se, respectivamente, numa proporção de 1:0,042:0,039:0,02. Assim, o grupo *cis*-2-butenil é o que apresenta a maior proporção. Já na análise por RMN de  $^{13}\text{C}$  o espectro do PP apresentou claramente os picos das metilas dos grupos terminais *cis*-2-butenil (12,9 ppm) e n-propil (14,4 ppm). Para o catalisador ***rac*-3/MAO**, a análise de RMN de  $^1\text{H}$  do PP produzido mostrou os picos referentes aos grupos terminais *cis*-2-butenil, *isobutenil* e vinilideno. Porém, a proporção entre eles se mostrou diferente em relação ao do catalisador ***rac*-1/MAO**, isto é, 1:0,22:0,52. Logo, o grupo terminal do tipo vinilideno se apresenta numa proporção tão grande quanto o grupo *cis*-2-butenil.

A estereorregularidade, a regiorregularidade e o tamanho das cadeias de polipropileno têm influencia direta na cristalinidade, comportamento térmico e propriedades mecânicas. Comparando-se os polipropilenos convencional com os obtidos pelos metalocenos, os primeiros apresentam pontos de fusão superiores, mesmo que os PP metalocênicos apresentem a isotaticidade superior a dos convencionais. Este fenômeno só poderia ser entendido pela contribuição de regiodefeitos no polímero como as inserções 2,1 e 1,3 que são muito menores em número mas, não obstante, causam mais impedimento para o empacotamento das cadeias e cristalização do que os estereodefeitos mais freqüentes. Na Tabela 1 também é correlacionado as propriedades térmicas apresentadas pelos iPP produzidos com ***rac*-1**, ***rac*-2** e ***rac*-3** com os dados de estereorregularidade, regiorregularidade e os pesos moleculares médios destes materiais.

Verifica-se, inicialmente, que estes catalisadores, de um modo geral, produzem PP com baixos valores de pesos moleculares, apesar do mecanismo de propagação dominante ser o da inserção 1,2, e ocorrer pequena quantidade de inserções 2,1 e 1,3, responsáveis por processos de terminação de cadeia. Conseqüentemente, estes catalisadores produzem polímeros com temperaturas de fusão bem mais baixas que as dos polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. Comparando-se os iPP produzidos pelos catalisadores ***rac*-1/MAO** e ***rac*-4/MAO**, que diferem no que diz respeito à presença de substituintes nas posições 4,4', 7 e 7' do ligante, verifica-se que o iPP produzido pelo primeiro catalisador possui  $T_{M2}$  menor do que o iPP obtido com o ***rac*-4**. O menor peso molecular médio do iPP produzido pelo ***rac*-1/MAO**, bem como o maior percentual de estereodefeitos e regiodefeitos na cadeia polimérica, fazem com que este polímero apresente menor ponto de fusão. Esta observação também é válida para os catalisadores ***rac*-2/MAO** e ***rac*-5/MAO**. O catalisador ***rac*-3/MAO** produz um polímero que por apresentar um alto percentual de seqüências tetrametilênicas (~20 %) entre blocos de iPP, não cristaliza como os polímeros produzidos pelos demais catalisadores. Conseqüentemente, este polímero apresentou propriedades elastoméricas por se tratar de um material amorfo. Na Tabela 1, verificamos que o valor da Tg do polímero obtido pelo catalisador ***rac*-3/MAO** é comparável ao de uma borracha EPR contendo 16% de eteno incorporado. A temperatura de transição vítrea do polímero produzido por este catalisador foi analisada, tanto por DSC, quanto por DMA e ambas as técnicas mostram valores de Tg muito próximos.

## CONCLUSÃO

Os catalisadores zirconocenos quirais utilizados neste trabalho são compostos potencialmente promissores para a produção de polipropileno isotático. A presença de substituintes volumosos na posição  $\beta$  do ligante etenil{1,2-bis(indenil)} (ou 4 e 4'), como no caso dos complexos ***rac*-1**, ***rac*-2** e ***rac*-3**, faz com que este ângulo se torne menor, influenciando diretamente os processos de coordenação e inserção do monômero. Isto faz com que a atividade catalítica seja reduzida e os processos de inserção secundária e isomerização sejam facilitados. Outro parâmetro verificado foi a influência da temperatura de polimerização sobre a atividade e a microestrutura dos polímeros. A análise dos resultados permitiu verificar que, para os catalisadores ***rac*-1** e ***rac*-2**, à medida que a temperatura reduziu, os processos de inserção secundária e isomerização diminuíram. O principal tipo de mecanismo de terminação de cadeia proposto para o catalisador ***rac*-1/MAO** é o de transferência de hidrogênio  $\beta$  para o metal ou para o monômero após inserção secundária deste, enquanto que para o catalisador ***rac*-2/MAO** além deste processo, foi proposto também o de transferência de hidrogênio  $\beta$  para metal ou monômero após inserção 1,2. Para o catalisador ***rac*-3/MAO**, observou-se a ocorrência de processos de isomerização 1,3 em

grande quantidade, verificando-se tratar de um polímero com propriedades elastoméricas já que sua T<sub>g</sub> ficou bastante próxima daquela obtida para um copolímero de etileno-propileno com 16% de etileno incorporado.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M. *Chim. Ind. (Paris)* **42** (1960) 25;
- <sup>2</sup> Busico, V.; Cipullo, R. *J. Organomet. Chem.* **497** (1995) 113;
- <sup>3</sup> Diamond, G.M.; Rodewald, S.; Jordan, R.F. *Organometallics* **10** (1995) 5;
- <sup>4</sup> Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233;
- <sup>5</sup> Spaleck, W. *et al. Organometallics* **13** (1994) 954;
- <sup>6</sup> a) Röhl, W.; Brintzinger, H.H.; Rieger, B.; Zolk, R. *Angew. Chem.* **102** (1990) 339; b) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1143;
- <sup>7</sup> a) Burger, P.; Hortmann, K.; Brintzinger, H.H. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **66** (1993) 127;
- <sup>8</sup> Corey, E.J.; Bailar, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 2620;
- <sup>9</sup> Arndt, M.; Kaminsky, W. Schupfner, G. *in Metallocenes'95* (1995) 403;
- <sup>10</sup> a) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355; b) Ewen, J. *et al, J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6544;
- <sup>11</sup> a) Cheng, H.; Ewen, J. *Makromol. Chem.* **190** (1989) 1931; b) Lindermann, L.P.; Adams, N.O. *Anal. Chem.* **43** (1971) 1245;
- <sup>12</sup> Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D.; Rausch, M.; Chien, J. C. W. *Macromolecules*, **23** (1990) 3559;
- <sup>13</sup> Spaleck, W. *et al.* *In Ziegler Catalysts* (Eds.: Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H.); Springer-Verlag: Berlin (1995) 83;
- <sup>14</sup> Spitz, R.; Patin, M.; Robert, P.; Masson, P.; Dupuy, J. *Catalyst Design for Taylor-Made Polyolefins* (Eds.: Soga, K.; Terano, M.) Kodansha (1994);

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UNESP pela realização do doutorado, à OPP Petroquímica S.A. pela bolsa concedida de 1996 até 1999 além da utilização de seus laboratórios de síntese e de análise de polímeros. Agradecemos também à UFRGS e à Universidade de Iowa pela realização de parte do trabalho em seus laboratórios.