

Alan Silva*, Marcelo Priebe Gil

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IQ, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil, 91540-160

*alan.silva@ufrgs.br

INTRODUÇÃO

Devido às propriedades exibidas pelos polímeros sintetizados por meio de catálise suportada em sílica, há inúmeras pesquisas com enfoque neste sistema catalítico. Comitantemente ampliam-se as pesquisas sobre catalisadores não-metalocênicos, a fim de inseri-los neste sistema. Dentre estes, damos enfoque ao constituído pelo ligante tris(pirazolil)borato (Tp).

OBJETIVO

Desenvolver, caracterizar e avaliar catalisadores híbridos suportados, à base de tris(pirazolil)borato de titânio(IV) no processo de polimerização de etileno com distribuição de massa molecular mais larga.

METODOLOGIA

Os catalisadores utilizados nas reações de polimerização envolvem um metalloceno (Cp_2ZrCl_2) e dois não metallocênicos ($3-rac-[et(\eta^5Ind)_2TiCl_2]$ e $\{Tp^{Ms^*}\}TiCl_3$).

Quando a sílica modificada com MAO é submetida à impregnação dos catalisadores, esta propicia melhor distribuição desses, homogeneizando os possível sítios catalíticos.

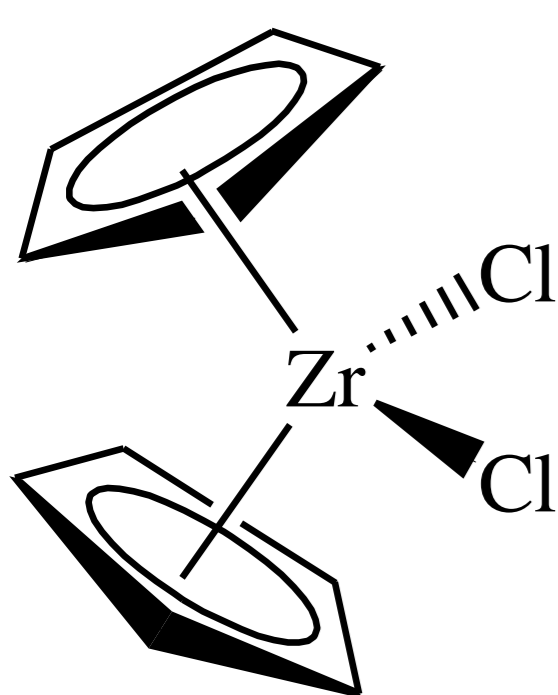


Figura 1 - Cp_2ZrCl_2

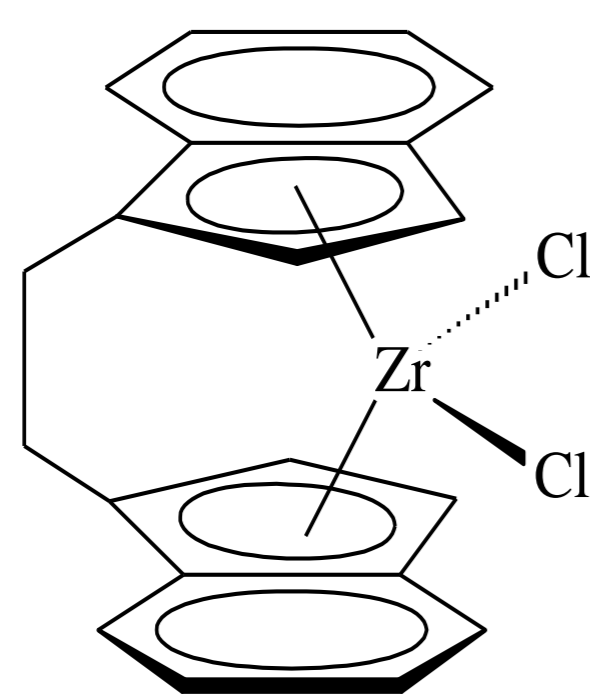


Figura 2 - $rac-[et(\eta^5Ind)_2TiCl_2]$

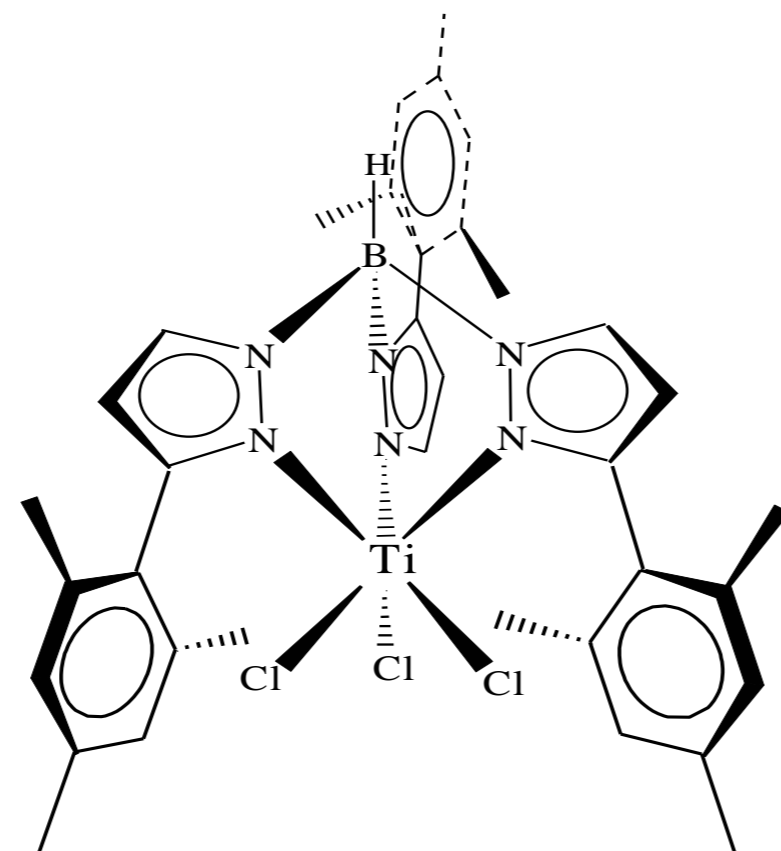


Figura 3 - $\{Tp^{Ms^*}\}TiCl_3$

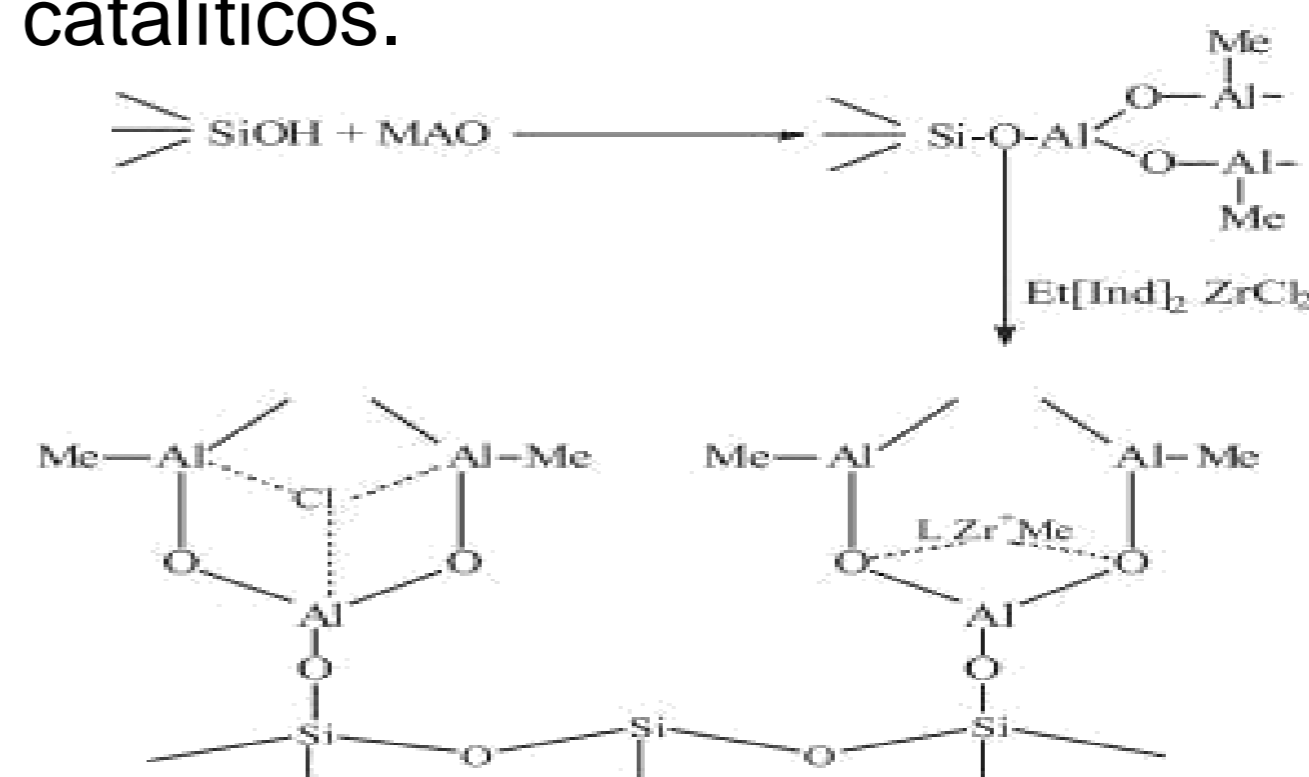


Figura 4- Impregnação do MAO na superfície da sílica ativada

As reações de polimerização do PE foram realizadas em um reator Parr modelo 4843 equipado com agitação mecânica e controlador interno de temperatura, com alimentação contínua de etileno. O reator foi seco em um estufa a $120^\circ C$ por 12h antes de cada reação de polimerização e resfriado sob vácuo.

RESULTADOS

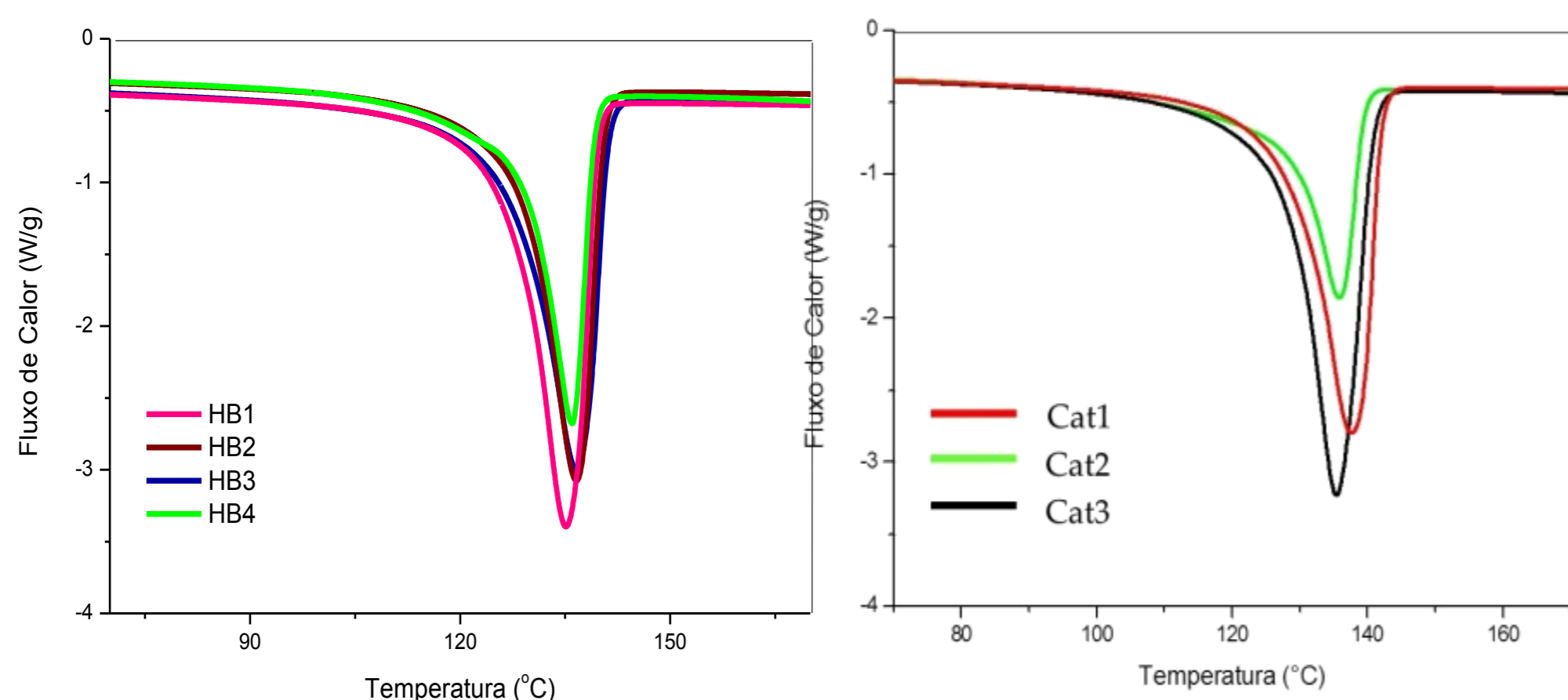


Figura 5 – Curvas de DSC dos PEs sintetizados.

Código	Complexos	ΔH (J/g)	T_m ($^\circ C$)	X_c (%)	Atividade*
HB1	$Cp_2ZrCl_2/Tp^{Ms^*}TiCl_3$	154,9	135	53	1.424,48
HB2	$Et(Ind)_2ZrCl_2/Tp^{Ms^*}TiCl_3$	148,4	137	51	120,57
HB3	$Cp_2ZrCl_2 + Tp^{Ms^*}TiCl_3$	169,7	137	58	569,43
HB4	$Et(Ind)_2ZrCl_2 + Tp^{Ms^*}TiCl_3$	108,41	136	37	160,11
CAT1	Cp_2ZrCl_2	137,8	138	47	3.572,79
CAT2	$Tp^{Ms^*}TiCl_3$	81,71	136	28	113,64
CAT3	$Et(Ind)_2ZrCl_2$	167,2	135,43	57	306,35

Tabela 1 – Propriedades térmicas dos PEs sintetizados. * $Kg_{pol}/mol_M.h.atm$

CONCLUSÕES

Os sistemas híbridos, estabelecidos a partir da combinação de catalisadores metallocênicos e não-metalocênicos apresentaram atividade na polimerização de etileno, sendo essa, variável de acordo com as propriedades do catalisador, além das condições de polimerização. Estudos em andamento visam uma compreensão mais aprofundada das propriedades dos polímeros resultantes, a partir de análises mecânicas.

REFERÊNCIAS

- John R. Severn, John C. Chadwick, Robbert Duchateau, and Nic Friederichs - Chem. Rev. 2005, 105, 4073–4147;
- Gibson, V. C.; Sptizmesse, S. K.; Chem. Rev. 103 (2003) 283;
- Fabricio Machado, José Carlos Pinto - A survey on olefins polymerization using heterogeneous Ziegler-Natta catalysts – (2011).

AGRADECIMENTOS