



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

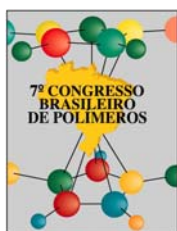
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



POLIMERIZAÇÃO DE ETENO CATALIZADA POR COMPLEXOS DE ZR CONTENDO LIGANTES SALEN E SALPHEN

Marlise M. Lemos¹, Cristóvão de Lemos¹, Vanusca Jahno¹, Griselda B. Galland², João H. Z. dos Santos², Nara R. de S. Basso¹, Sandra Einloft^{1*}

¹Faculdade de Química da PUCRS, Avenida Ipiranga 6681, prédio 12-A, 90619-900 - Porto Alegre/RS – einloft@pucrs.br; ²Instituto de Química da UFRGS- griselda@iq.ufrgs.br;

Ethylene polymerization catalyzed by zirconium complex with salen and salphen ligands

In this work we describe the use of complex $Zr(\text{salen})Cl_2$ (A) and $Zr(\text{salphen})Cl_2$ (B) as homogeneous and heterogeneous catalysts in ethylene polymerization. The heterogeneous system showed to be more active than the homogeneous one. The complex A supported on SiO_2/MAO shows an acceptable activity (14,4 Kg of PE/mol Zr.h.atm) in ethylene polymerization at 60°C and Al/Zr ratio of 1000, using toluene as solvent. We observed that the solvent and the Al/Zr ratio play an important role in polymerization activity.

Introdução

Recentemente, tem sido grande o interesse no desenvolvimento de catalisadores não-metalocênicos para polimerização de α -olefinas, buscando catalisadores ativos para uma variedade de monômeros funcionalizados¹. Vários ligantes não-metalocênicos tem sido explorados, incluindo por exemplo acen, salen, salphen e outras bases de Schiff como N_2O_2 ^{2,3}. Este trabalho visa investigar o uso de complexos de zircônio com ligantes salen e salphen, como mostra a figura 1, os quais são potencialmente ativos na polimerização de olefinas⁴.

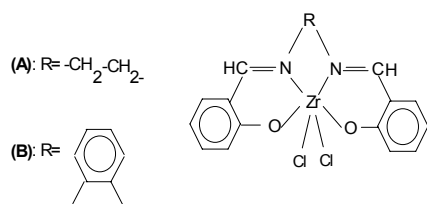


Figura 1: Complexos do tipo $Zr(\text{salen})Cl_2$ (A) e $Zr(\text{salphen})Cl_2$ (B).

Experimental

Todos os procedimentos de manuseio de reagentes e solventes adotados estão baseados em técnicas padrão de schlenk. Tolueno e hexano foram refluxados sob sódio/benzofenona, os quais são destilados antes do uso. Os complexos são preparados como descrito na literatura³. O cocatalisador é o metilaluminoxano (MAO). Os testes de polimerização são realizados em

um reator de vidro Pyrex de 1L de capacidade. O reator é lavado com 400 mL de hexano e 4 mL de TMA durante 30 minutos a 60°C, sob atmosfera de argônio. Após a lavagem, 300 mL de solvente destilado é transferido com uma cânula para o reator. Adiciona-se o cocatalisador ao reator na razão Al/Zr escolhida, e o monômero (etileno) é constantemente borbulhado durante a reação. O catalisador é adicionado em concentração fixa de 10^{-5} M de zircônio. As reações são realizadas a temperatura escolhida por 1 hora à pressão atmosférica. A temperatura é mantida constante por um banho termostático. O polímero é recolhido em solução etanólica acidificada com 1% de ácido clorídrico, o polímero é filtrado e seco em estufa à vácuo e quantificado. O peso molecular dos polímeros e a distribuição de peso molecular são obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), e a temperatura de fusão e a cristalinidade por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Resultados e Discussão

Os complexos do tipo $Zr(\text{salen})Cl_2$ (A) e $Zr(\text{salphen})Cl_2$ (B) foram ativados diretamente com MAO e usados como catalisadores homogêneos para polimerização do etileno. Vários testes foram realizados variando temperatura, razão Al/Zr e solvente como mostra a tabela 1.

Os dois complexos são ativos, porém o complexo A apresenta-se mais ativo, sua atividade foi testada em diferentes solventes (tolueno e n-hexano) e diferentes temperaturas de polimerização. Os resultados mostram

que o complexo A é mais ativo em tolueno (reações 1, 3 e 7) do que em n-hexano (reações 2 e 4), o que está de acordo com reações feitas com sistemas metalloceno/MAO, onde polimerizações em meios mais polares resultam em um aumento na atividade. A atividade do complexo A duplica quando a temperatura diminui de 60 para 40°C (reações 2 e 4). Os complexos do tipo A e B foram suportados sobre sílica tratada com MAO e usados na polimerização do etileno em presença de MAO como cocatalisador. Estes sistemas heterogêneos (reações 5, 6 e 9) são mais ativos que os homogêneos neste processo de polimerização, diferindo dos resultados obtidos com os metallocenos, nos quais a atividade diminui significativamente na presença do suporte⁵. Nossos resultados estão de acordo com os da referência 4 que atribui o aumento de atividade dos sistemas utilizando o complexo A suportado sobre sílica a uma provável dimerização ou formação de espécies não ativas do sistema A em meio homogêneo.

A razão Al/Zr também representa um importante papel no processo de polimerização, nos testes realizados observou-se que a atividade aumenta significativamente com o decréscimo da razão (reações 6, 7 e 9).

Os polímeros apresentam pontos de fusão característicos do polietileno como mostra a tabela 1, e elevados pesos moleculares com uma distribuição de peso molecular entre 2 e 5.

Conclusões

Os complexos (A) e (B) apresentam-se ativos na polimerização do etileno nas condições testadas. Um aumento significativo da atividade é observado quando a razão Al/Zr e a temperatura são reduzidas.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro da CAPES, FAPERGS e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, 38, 429.
2. X. Bei, C. Swenson, R. F. Jordan *Organometallics* 1997, 16, 3282.
3. F. Corazza, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1335.
4. T. Repo, M. Klinga, P. Pietikäinen, M. Leskelä, A. Uusitalo, T. Pakkanen, K. Hakala, P. Aaltonen, B. Löfgren *Macromolecules*, 1997, 30, 171.
5. W. Kaminsky, F. Renner *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1993, 14, 239.

Tabela 1: Resultados das Polimerizações do Etileno^a

Reação	Catalisador	Solvente	Razão Al/Zr	T (°C)	Atividade (Kg/mol h atm)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw	Mw/Mn
1 ^b	A	Tolueno	2500	60	1,6	134	67	8205000	5,4
2 ^b	A	Hexano	2500	60	1,0	132	47	1423000	1,8
3 ^b	A	Tolueno	2500	40	3,4	132	76	-	-
4 ^b	A	Hexano	2500	40	2,5	131	59	1334200	2,2
5 ^c	A	Tolueno	2500	60	6,7	133	23	-	-
6 ^c	A	Tolueno	1000	60	14,4	134	30	-	-
7 ^b	A	Tolueno	1000	60	4,1	133	74	-	-
8 ^{b,d}	B	Tolueno	2500	60	0,4	133	37	-	-
9 ^c	B	Tolueno	1000	60	6,2	132	18	-	-

^a Condições de Polimerização: t_p=60 min, p(C₂H₄)= 1,6 atm, MAO com cocatalisador, [Zr] = 1x10⁻⁵mol. ^b Sistema Homogêneo. ^c Sistema Heterogêneo SiO₂/MAO ^d [Zr] = 1x10⁻⁴.