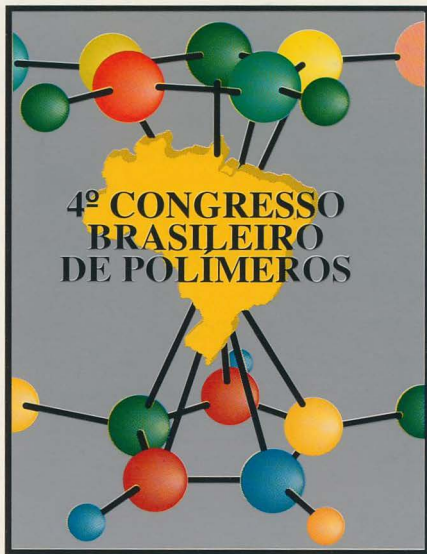


4º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Salvador, 28 de setembro a 2 de outubro de 1997



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

HOMOPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM PRESENÇA DE $(nBuCp)_2ZrCl_2$

Madalena C. Forte, OPP Petroquímica, III Pólo Petroquímico, Triunfo, RS; João Henrique Z. do Santos, Fernanda C. Stedile, Marcelo da Rosa e Jairton Dupont, Instituto de Química/UFRGS, e Israel J. R. Baumvol, Instituto de Física/UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91540-000, Porto Alegre, RS

ABSTRACT

The $(nBuCp)_2ZrCl_2$ metallocene in hexane is active in ethylene polymerization in the presence of a mixture of Metilaluminoxano(MAO):tri-iso-butilalumínio (TIBA). The highest yields is obtained in 3:1 rate. The same metallocene when supported on silica via grafting permits a rate decrease too 1:1, within a satisfactory yield ($1,7 \times 10^2$ kg PE/mol Zr.atm.h).

INTRODUÇÃO

A produção mundial de polímeros à base de metalocenos está estimada em um milhão de toneladas, correspondendo à cerca de 1,5 % da produção total de poliolefinas. A comercialização de sistemas catalíticos a base de metalocenos é bastante prejudicada devido ao alto custo do cocatalisador MAO, empregado em excesso em meio homogêneo, o que é necessário para a obtenção de altas atividades catalítica e estabilidade do catalisador. Uma maneira de sobrepujar este problema reside na imobilização dos compostos do tipo metaloceno sob suportes inorgânicos, em presença ou não de cocatalisadores, com redução da quantidade destes últimos. Existe na literatura¹ um certo número de proposições para a preparação de catalisadores suportados, combinando diferentes tipos de suportes e métodos de imobilização.

Estudos preliminares a este trabalho, permitiram avaliar a interação de Cp_2ZrCl_2 com diversos tipos de sílica comerciais², bem como a influência dos diversos parâmetros na preparação de metalocenos suportados.³ Nesse trabalho, apresentamos os resultados obtidos na tentativa de se reduzir a quantidade de MAO durante a reação de polimerização de etileno, utilizando um catalisador suportado ($nBuCp)_2ZrCl_2$), e como cocatalisador misturas oriundas da combinação de MAO e TIBA, e como solvente n-hexano.

EXPERIMENTAL

O catalisador suportado foi preparado a partir de 1,0 g de sílica GRACE 948 (ativada a 10^{-5} mbar/723K/16 h), à qual foi adicionada uma solução de 1,5% de $(nBuCp)_2ZrCl_2$ /tolueno. Os teores de Zr e Si foram determinados por RBS (acelerador Van Graaff de 2,5 MV, usando um feixe de partículas alfa de 2,0 MeV). O catalisador final apresentou 0,39 % Zr/SiO₂. As reações de polimerização foram efetuadas em um reator de vidro, à pressão atmosférica de etileno, durante 30 min, à temperatura de 333 K, em razão molar Al/Zr = 2000, variando a proporção MAO : TIBA, de 0:1 a 1.0. Para fins de comparação, foram realizadas polimerizações de etileno, sob as mesmas condições, com catalisador homogêneo. Os polímeros foram caracterizados por viscosidade intrínseca e calorimetria diferencial de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A imobilização de catalisadores leva a uma diminuição de sua atividade catalítica. Em tolueno, o metaloceno $(nBuCp)_2ZrCl_2$ em presença de MAO apresenta uma atividade da ordem de 12,0 kg PE/ mol Zr.atm.h. O mesmo catalisador quando suportado em sílica passa a apresentar uma atividade catalítica de 7,1 kg PE/ mol Zr.atm.h. A redução em atividade catalítica é intrínseca ao processo de heterogenização, uma vez que em sistemas homogêneos, cada molécula de catalisador é potencialmente um sítio ativo de polimerização, enquanto no sistema heterogêneo, somente sítios de fácil acesso ou com estereoquímica adequada, na superfície do catalisador, tem potencial para promover a polimerização.

Com o intuito de reduzir a quantidade de MAO durante o processo de polimerização, estas foram realizadas com quantidades de Al proveniente do MAO e TIBA, em diferentes proporções. As polimerizações foram realizadas em hexano, o que torna-se uma vantagem para fins de extração do solvente do polímero produzido. Cabe salientar que neste solvente, a atividade catalítica dos sistemas metalocênicos é reduzida, quando comparada àquela em tolueno. A utilização do TIBA aumenta a polaridade do n-hexano ajudando na solubilização do MAO no mesmo.

A Figura 1 mostra a variação da atividade catalítica do catalisador $(nBuCp)_2ZrCl_2$ suportado ou não, em diferentes razões de MAO:TIBA. Observa-se que a melhor atividade para o catalisador não suportado ocorre em concentração da ordem de 75 % de MAO, e para o mesmo metaloceno suportado em SiO_2 , a melhor atividade foi obtida para a razão de 1:1 (MAO:TIBA), da ordem de $1,7 \times 10^2$ kg PE/mol Zr.atm.h. Apesar da potencial redução de MAO, e o rendimento da reação com o segundo sistema ser quase três vezes inferior, a utilização de um segundo catalisador além do MAO, na polimerização de etileno, pode vir a ser uma saída estratégica na tentativa de se reduzir a quantidade deste último nos processos de polimerização.

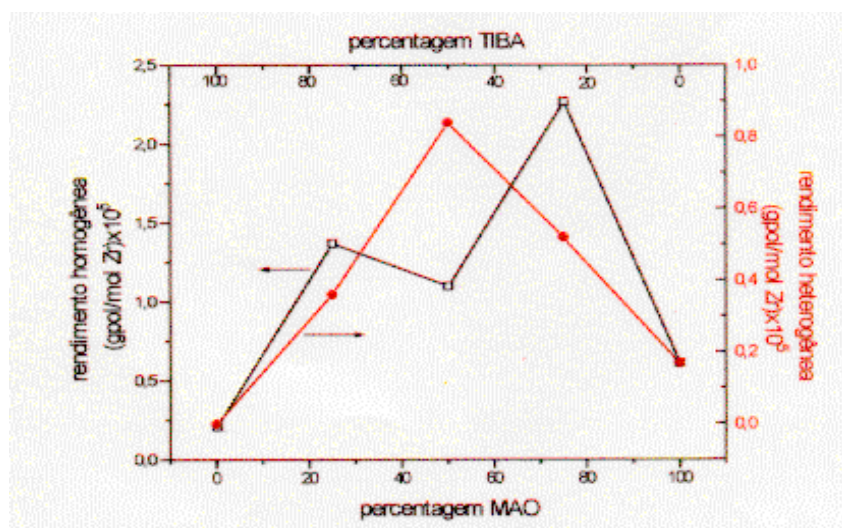


Figura 1. Influência da razão MAO:TIBA na polimerização do etileno : $(nBuCp)_2ZrCl_2$ (□) $(nBuCp)_2ZrCl_2/SiO_2$ no teor de Zr imobilizado (●) e rendimento da polimerização de etileno (□). Temperatura de polimerização : 358 K. Razão Al/Zr = 2000

REFERÊNCIAS

- Vide por exemplo: (a) K. Soga, T. Shiono e H. J. Kim, *Makromol. Chem.*, **1993**,3499; (b)K. Soga e M. Kaminaka, *Makromol Rapid Commun.*, **1994**, 593; (c) J.Jim, T. Uozunmi e K. Soga, *Makromol. Rapid Commun.*, **1995**,317.
- J. H. Z. Dos Santos, S. Dorneles, I. J. R. Baumvol, J. Dupont, M. C. Forte, F. B. Ribeiro e F. C. Stedile, em *Anais do XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis*, **1996**, Vol.1, p.361.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do CNPq/PADCT e da OPP Petroquímica.