



POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO CATALISADORES DE VANÁDIO (III) CONTENDO LIGANTE DO TIPO FENOXI-IMINA

Rodrigo Campos Ogando, Adriana Curi Aiub Casagrande

Introdução

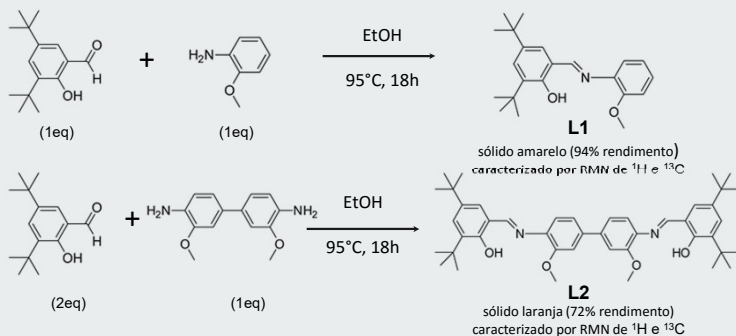
As poliolefinas têm sido utilizadas em uma grande variedade de aplicações, desde a fabricação de sacolas até peças de automóveis.

Neste contexto, o estudo de catalisadores não metalocênicos aplicados à polimerização de olefinas têm crescido consideravelmente nas últimas décadas, devido a grande variedade de ligantes disponíveis e a alta performance destes complexos na produção de diferentes materiais.

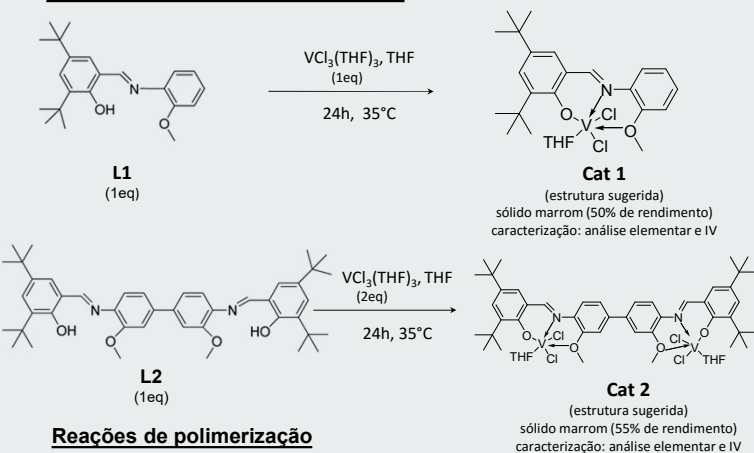
Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de complexos de vanádio (III) contendo ligantes do tipo fenoxi-imina, e utilização destes nas reações de polimerização, assim como a caracterização dos polietilenos obtidos.

Parte experimental

Síntese dos ligantes:

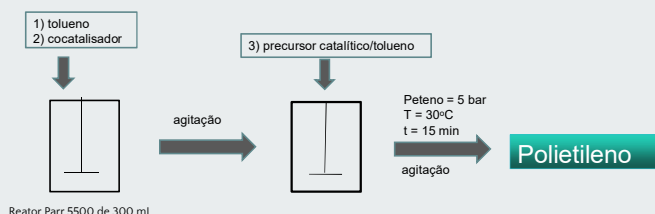


Síntese dos precursores catalíticos:

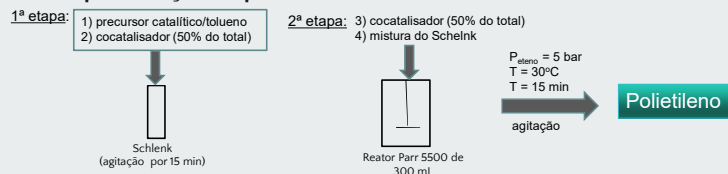


Reações de polimerização

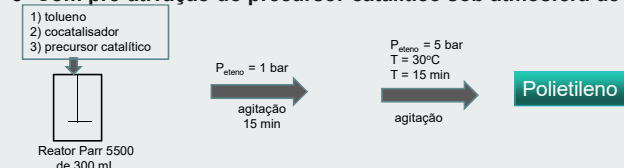
1- Sem pré-ativação do precursor catalítico



2- Com pré-ativação do precursor catalítico sob atmosfera inerte



3- Com pré-ativação do precursor catalítico sob atmosfera de eteno



Resultados e discussão

Tabela 1: Reações de polimerização do etileno utilizando os complexos Cat1 e Cat2. ^a

Entrada	Cat.	m _{pol} (g)	atividade ^b	T _m (°C)	T _c (°C)	grau de cristalinidade [%]
1	Cat1	0,23	185	134	117	25
2	Cat2	0,52	204	133	119	38
3	Cat1 ^c	0,31	226	133	119	53
4	Cat2 ^c	0,28	109	134	115	42
5	Cat1 ^d	0,20	154	-	-	-
6	Cat2 ^d	0,35	135	-	-	-

^a Condições de reação: reator Parr; solvente = tolueno; 5 μmol de catalisador; razão [Al/V] = 500; t = 15 min; T = 30°C; ^b kg de PE/molV.h; ^c pré-ativação do precursor catalítico com MAO sob atmosfera inerte; ^d Pré-ativação do precursor catalítico com MAO sob atmosfera e eteno.

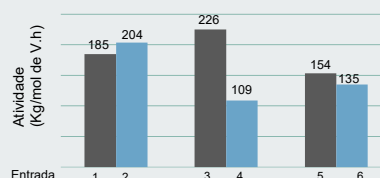


Figura 1- Resultados obtidos a partir das reações dos precursores Cat1 e Cat2 na polimerização do etileno utilizando diferentes procedimentos.

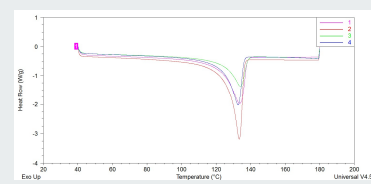


Figura 2- Resultados de DSC dos PE's obtidos com os precursores Cat1 e Cat2.

Conclusões

- Os ligantes **L1** e **L2** foram sintetizados com rendimento de 94% e 72%, respectivamente;
- As reações dos ligantes **L1** e **L2** com $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ resultaram nos complexos **Cat1** e **Cat2**, com rendimento de 50% e 55%, respectivamente;
- **Cat2** exibiu maior atividade catalítica (204 kg de PE/molV.h) quando comparado com **Cat1** (185 kg de PE/molV.h);
- **Cat1** apresentou um aumento na atividade quando foi realizada a pré-ativação com MAO em atmosfera inerte, no entanto quando a pré-ativação foi feita em atmosfera de eteno, observou-se o menor valor da atividade;
- Quando a pré-ativação do **Cat2** foi realizada tanto em atmosfera inerte como em de eteno, as atividades catalíticas diminuíram, sendo que no primeiro caso, o valor foi praticamente reduzido à metade;
- Os PE's apresentaram valores de T_m entre 133 e 134°C, sugerindo a formação de PE de alta densidade.

Agradecimentos