

PEAD E NANOCOMPÓSITOS PEAD/GRAFITE EXPANDIDO BIMODAIS OBTIDOS NA POLIMERIZAÇÃO IN SITU UTILIZANDO SISTEMAS CATALÍTICOS BINÁRIOS



Nicole Figueredo Passaglia, Adriana Curi Aiub Casagrande

Introdução

Catalisadores para a produção de poliolefinas têm sido continuamente estudados. Para a obtenção de polímeros com uma distribuição de massa molar larga é necessário sintetizá-los com cadeias de tamanhos diferentes. Entre os processos utilizados, pode-se usar uma combinação de diferentes precursores catalíticos, os quais são adicionados em um único reator. Além disso, os nanocompósitos poliméricos (NCP) são materiais que apresentam um incremento de propriedades (propriedades mecânicas, rigidez, estabilidade térmica, resistência química e propriedades de barreira). Diferentes métodos têm sido utilizados para a polimerização *in situ*.

Parte Experimental Precursores Catalíticos

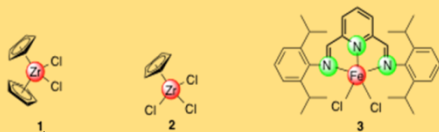
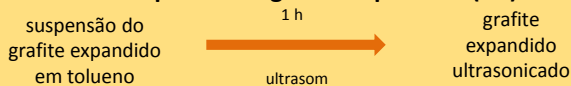


Figura 1 - Cp_2ZrCl_2

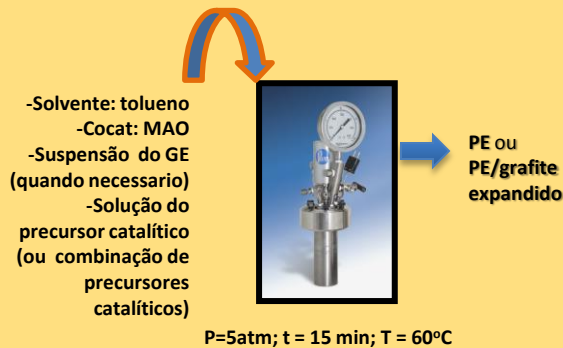
Figura 2 - $CpZrCl_3$

Figura 3 - $LFeCl_2$ (L=2,6-bis(imino)piridina)

Dispersão do grafite Expandido (GE)



Reação de Polimerização in situ do etileno



Resultados

Caracterização dos materiais obtidos

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): Calorímetro diferencial modelo DSC 2010, da TA Instruments. Taxa de aquecimento de 10°C/min, dois ciclos de 40 até 180°C.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC): Cromatógrafo de permeação em gel GPCV2000 Waters, equipado com quatro colunas (107,107,106E,106E). A temperatura das colunas: 140° C. 1,2,4-triclorobenzeno usado como solvente.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): Corpos de prova para as análises de DMA foram feitos no aparelho haake minijet. Depois de prontos, os corpos de prova foram analisados utilizando um analisador dinâmico-mecânico (DMA) Q800 da TA Instruments. As análises foram realizadas em frequência de 1Hz sob taxa de aquecimento de 3°C/min de -80°C até 160°C e amplitude de deformação de 0,1%.

Tabela 1 – Resultados referentes às reações de polimerização do etileno, utilizando os precursores catalíticos isolados ou combinados. ^a

Cat.	M _{poli} (g)	Atividade (Kg de PE/mol[M].h)	T _m (°C)	T _c (°C)	X(%)	M _w	PD	E'
1	9,7	19400	133	116	72	142026	1,89	839
2	3,1	6200	137	116	71	307559	2,02	816
3	7,9	15800	132	118	69	54649	1,49	1589
1/3 ^b	10,1	20128(17600) ^d	133	116	84	52108	6,29	1077
2/3 ^b	9,1	18112(11000) ^d	133	117	68	35288	8,14	1725
1/2 ^b	8,9	17816(12800) ^d	133	118	71	55550	3,74	917
1/3 ^c	8,7	17320(18500) ^d	130	119	70	12330	3,64	1019
2/3 ^c	5,9	11714(8600) ^d	132	116	65	89869	21,06	1283
1/3 ^c	8,9	17830(16100) ^d	132	118	71	42071	2,43	1013

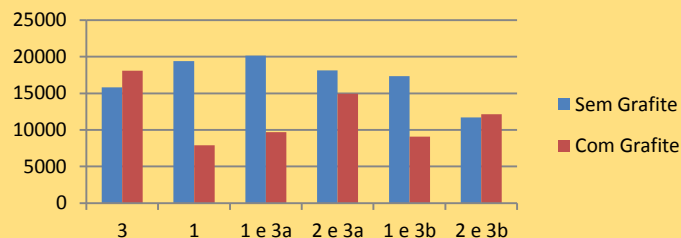
^a Condições de reação: reator Parr; t=60°C; P=5atm; cocatalisador: MAO, razão Al/M=1000; t=15min; Solvente: Tolueno; 2umol de catalisador. ^b $X_{Zr}=[Zr]/[Zr]+[Fe]$ ou $X_{Zr}=[Cp_2Zr]/[Cp_2Zr]+[CpZr]=0,5$. ^c $X_{Zr}=0,75$. ^d Atividade prevista=(atividade do catalisador 1x fração molar do catalisador 1)+(atividade do catalisador 2x fração molar do catalisador2).

Tabela 2 – Resultados referentes as reações de polimerização do etileno, utilizando os catalisadores 1-3 na presença de grafite expandido. ^a

Cat	X _{Zr}	m _{graf} (g)	m _{poli} (g)	% grafite	Atividade (Kg de PE/mol[M].h)	T _m (°C)	T _c (°C)	X (%)	E'
3	0,00	0,079	9,0	0,87	18070	133	116	65	1760
1	1,00	0,097	3,9	2,47	7866	132	116	69	1234
1/3	0,50	0,100	4,8	2,06	9700	133	117	46	1189
2/3	0,50	0,091	7,5	1,20	14932	133	118	81	1968
1/3	0,75	0,045	4,5	0,99	9096	134	117	65	1454
2/3	0,75	0,059	6,1	0,97	12120	135	117	61	1405

^a Condições de reação: reator Parr; t=60°C; P=5atm; cocatalisador: MAO, razão Al/M=1000; t=15min; Solvente: Tolueno; 2umol de catalisador.

Gráfico 1 – Comparativo entre as atividades das reações utilizando os catalisadores isolados ou combinados na presença e ausência de grafite expandido. a. $X_{Zr}=0,50$. b. $X_{Zr}=0,75$



Conclusões

Os sistemas catalíticos estudados mostraram-se ativos na polimerização do etileno, produzindo PEAD com valores de T_m entre 130 e 137°C e M_w que variaram de 54.649 a 307.559 g/mol;

O uso de sistemas catalíticos binários apresentaram valores de atividade catalítica superiores àqueles calculados, sugerindo que a combinação destes precursores catalíticos determina um efeito sinérgico positivo;

A combinação dos precursores catalíticos mostrou que para os sistemas 1/3 ($X_{Zr} = 0,5$) e 2/3 ($X_{Zr} = 0,5$ e 0,75), resultou em PE bimodal, com M_w = 52.108 g/mol, 35.288 g/mol e 89.869 g/mol, respectivamente;

Quando as reações foram realizadas na presença do grafite expandido, os sistemas estudados sofreram, de forma geral, uma redução na atividade catalítica.

Agradecimentos

- Bolsas BIC – UFRGS
- Petrobras