

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

Júlia Blauth*, Kauana S. Mello, Daniele T. Teixeira, Kácris I. M. da Silva, Adriana C. A. Casagrande,

*Brazilian Advanced Center For Olefin Catalysts - Laboratory of Molecular Catalysis,
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, RS, 90501-970.
e-mail: adriana.casagrande@ufrgs.br*

Resumo– Este trabalho visa a preparação de polietileno bimodal para a produção de nanocompósitos PE/grafite expandido. Os precursores catalíticos utilizados neste estudo foram Cp_2ZrCl_2 (**1**), CpZrCl_3 (**2**) e LFeCl_2 (L = 2,6-bis(imino)piridina) (**3**). Estes sistemas foram testados individualmente na polimerização do etileno, e os polietilenos (PE) obtidos foram caracterizados através das análises de DSC e GPC. Os PE obtidos apresentaram T_m entre 132-137°C e M_w variou de 54.649 – 307.559 g/mol. Posteriormente foi feita a combinação dos precursores catalíticos **1/3** e **2/3**, os quais foram testados na polimerização do etileno na ausência e presença de grafite expandido. O sistema **2/3** ($X_{Zr} = 0,75$), produziu polietileno bimodal, com $M_w = 89.869$ g/mol. Os resultados preliminares mostraram que a presença do grafite no meio reacional ocasionou uma diminuição da atividade catalítica para os sistemas estudados.

Palavras-chave: *polietileno, grafite expandido, polimerização in situ, combinação de precursores catalíticos, nanocompósitos,*

Introdução

As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietileno. O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). [1] Catalisadores para a produção de poliolefinas têm sido continuamente estudados. Os sistemas metalocênicos permitem produzir polímeros com alta atividade catalítica, podendo ser até 100 vezes superior à atividade de um catalisador Ziegler-Natta convencional. [2] Os polímeros sintetizados com os catalisadores metalocênicos apresentam uma distribuição estreita de massa molar (polidispersão próxima a dois), permitindo uma melhora nas propriedades mecânicas dos polímeros obtidos, no entanto, estes não apresentam boas propriedades reológicas, o que acaba dificultando a processabilidade destes materiais, especialmente para altas massas molares. [3-4] Além disso, os catalisadores “não metalocênicos” também têm sido estudados, os quais abrangem diferentes tipos de complexos, cujo átomo central pode ser constituído de metais de transição do Grupo 3 ao Grupo 13 e os ligantes utilizados nestes complexos são bastante diversificados. [5] 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, obtendo-se assim, sítios com diferentes reatividades, os quais são adicionados em um único reator. Esta metodologia, permite uma qualidade superior devido à íntima mistura entre as diferentes frações de massa molar do polímero. [6] Além disso, nos últimos anos, nanocompósitos poliméricos (NCP) têm se revelado como uma nova classe de materiais devido ao significativo incremento de propriedades (propriedades mecânicas, rigidez, estabilidade térmica, resistência química e propriedades de barreira). [7-10]. Partículas com dimensões nanométricas melhoram as propriedades mecânicas em níveis bem mais baixos (2-5%) que as cargas com dimensões micrométricas (15 – 60%). Diferentes métodos têm sido utilizados para a preparação de nanocompósitos poliméricos, entre eles, mais recentemente tem sido dada uma atenção especial à *polimerização in situ*. Neste processo, as nanopartículas/nanocargas, o iniciador de polimerização/catalisador e monômero são colocados diretamente no reator de polimerização, permitindo assim, uma melhor dispersão das nanopartículas/nanocarga proporcionando uma melhor compatibilidade entre as fases.

Levando em consideração os aspectos descritos acima, este trabalho visa a preparação de nanocompósitos de polietileno bimodais, obtidos a partir da combinação de diferentes precursores catalíticos na presença de grafite expandido, utilizando a *polimerização in situ*. As atividades obtidas para os diferentes sistemas estudados foram avaliadas e os materiais obtidos foram caracterizados através da análise de DSC. Alguns materiais foram caracterizados por GPC.

Parte Experimental

1- Procedimentos Gerais

Todos as manipulações foram efetuadas usando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera de argônio.

1.1- Reagentes e Solventes

Tolueno e tetrahidrofurano (THF) foram destilados na presença de Na/benzofenona e estocados sob argônio. Cp_2ZrCl_2 (**1**) (Aldrich), CpZrCl_3 (**2**) (Aldrich), foram adquiridos e estocados na câmara de luvas. O composto $[\text{LFeCl}_2]$ ($\text{L} = 2,6\text{-bis(imino)piridina}$) (**3**) foi preparado seguindo procedimentos descritos na literatura. [11] Etileno (White Martins) grau polimerização foi utilizado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular. MAO (Akzo) foi utilizado como solução em tolueno (5,0 % em peso total de alumínio).

1.2- Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em um reator de aço tipo Parr (300mL, modelo 5500) de camisa dupla equipado com agitador mecânico, com contínua alimentação de etileno. Inicialmente o reator foi esfriado sob vácuo durante 1h, e em seguida foi feita a adição de tolueno (100 mL). Posteriormente, foi feita a adição de uma solução a 5,0% de MAO (Razão Al/M = 1000). A reação de polimerização foi iniciada pela adição, sob fluxo de etileno, de uma solução em tolueno do precursor catalítico (2 μmol). A pressão total de etileno (5 atm) e a temperatura (60°C) foram mantidas constantes durante o tempo de polimerização (15 min). A reação foi interrompida com a adição de etanol acidificado. Os polímeros foram lavados com etanol acidificado, água e etanol. Com base nos resultados de múltiplos ensaios, a atividade foi determinada quando a diferença destes estiveram numa faixa de 20%.

Nas reações em que foi utilizada uma mistura de dois precursores catalíticos, inicialmente foram preparadas as soluções individuais de cada precursor, e os volumes necessários foram transferidos para um Schlenk. Posteriormente, esta solução contendo a mistura dos precursores foi adicionada ao reator (2 μmol no total). As condições de reação utilizadas neste tipo de procedimento foram as mesmas descritas acima.

Para as reações realizadas na presença de grafite expandido, o procedimento adotado foi o mesmo, no entanto após a adição do cocatalisador (MAO) ao reator, adicionou-se uma suspensão do grafite expandido em tolueno, a qual foi colocada previamente no ultrassom durante 1 h. A reação de polimerização foi iniciada pela adição, sob fluxo de etileno, da solução em tolueno do precursor catalítico (2 μmol), ou da mistura dos precursores catalíticos (2 μmol no total), dependendo do estudo realizado.

4- Caracterização dos Polímeros

4.1- DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

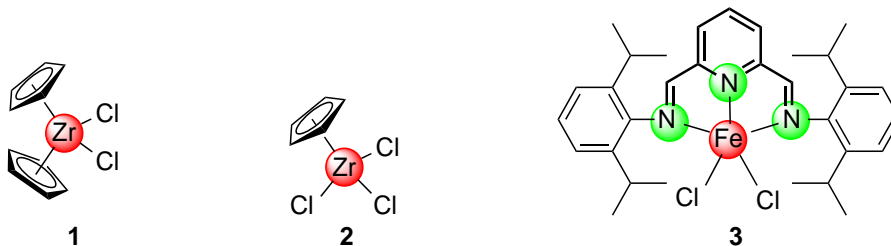
As temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e cristalinidade dos polímeros foram determinadas utilizando um calorímetro diferencial modelo DSC 2010, da TA Instruments. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 mL/min, submetendo-se as amostras, as quais pesavam entre 5 a 8 mg. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, realizando-se dois ciclos de 40 até 180°C. Os valores da temperatura de fusão e cristalização foram obtidos após a segunda corrida de aquecimento.

4.2- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Foi utilizado um cromatógrafo de permeação em gel GPCV2000 Waters, equipado com quatro colunas (107,107,106E,106E). A temperatura destas colunas era de 140°C. 1,2,4- triclorobenzeno foi usado como solvente, sendo que o volume utilizado para cada amostra foi 8,5 mL. A massa de amostra pesada foi de 2,1mg. A concentração das amostras foi 0,247mg/mL. O tempo de dissolução das amostras foi de 1h a 180°C.

Resultados e Discussão

Objetivando avaliar a performance dos sistemas catalíticos em fase homogênea, tanto isoladamente quando combinados, alguns estudos preliminares foram efetuados como uma etapa anterior à preparação dos nanocompósitos de polietileno bimodal/grafite expandido. Para este estudo, utilizou-se três precursores catalíticos diferentes; Cp_2ZrCl_2 (**1**), CpZrCl_3 (**2**) e $[\text{LFeCl}_2]$ ($\text{L} = 2,6\text{-bis(imino)piridina}$) (**3**), e estes foram testados individualmente frente à reação de polimerização do etileno. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.



Inicialmente, observou-se que todos os precursores catalíticos (**1-3**) utilizados foram ativos na polimerização do etileno, no entanto **1** apresentou a maior atividade catalítica (19.400 kg de PE/mol[Zr]·h, entrada 1), com relação aos outros dois precursores. Cabe salientar que **1** apresentou atividade catalítica três vezes maior que aquela obtida por **2** (6.200 kg de PE/mol[Zr]·h, entrada 2). As análises de DSC mostraram que os polímeros obtidos apresentaram

temperaturas de fusão (T_m) entre 132 – 137°C, indicando a formação de polietilenos de alta densidade (PEAD). [12] Os valores de cristalinidade variaram de 69 a 72%. As análises de GPC mostraram a formação de PEAD com diferentes pesos moleculares (M_w), variando de 54.649 a 307.559 g/mol (entradas 1, 2 e 3).

A partir dos valores de atividade e M_w obtidos empregando os precursores catalíticos **1-3** isoladamente, realizou-se alguns estudos preliminares, através da combinação de diferentes precursores. Desta forma, procurou-se combinar precursores catalíticos que resultassem em polímeros com diferentes valores de M_w , visando a preparação de PE bimodal. Para este estudo, os sistemas escolhidos foram: **1 e 3** (entrada 4), **2 e 3** (entrada 5) e **1 e 2** (entrada 6). Neste estudo foram utilizadas frações molares de (X_{Zr}) = 0,50 e 0,75. As condições reacionais foram as mesmas utilizadas no estudo anterior. Os resultados estão mostrados na Tabela 1 (entradas 4 – 7).

Tabela 1- Resultados referentes as reações de polimerização do etileno, utilizando os precursores catalíticos isoladamente ou combinados.^a

Entrada	Catalisador	m_{polim} (g)	Atividade (kg de PE/mol[M]·h)	T_m (°C)	T_c (°C)	χ (%)	M_w
1	1	9,7	19.400	133	116	72	142.026
2	2	3,1	6.200	137	116	71	307.559
3	3	7,9	15.800	132	118	69	54.649
4	1/3^b	10,1	20.128 (17.600) ^d	133	116	84	-----
5	2/3^b	9,1	18.112 (11.000) ^d	133	117	68	-----
6	1/2^b	8,9	17.816 (12.800) ^d	133	118	71	-----
7	2/3^c	5,9	11.714	132	116	65	89.869

^a Condições de reação: Reator Parr; T = 60°C; P = 72 psi (5 barr); Cocatalisador: MAO; Razão Al/M = 1000; t = 15 min; Solvente: Tolueno; 2 μ mol de catalisador no total; ^b $X_{Zr} = [Zr]/[Zr] + [Fe]$ ou $X_{Zr} = [Cp_2Zr]/[Cp_2Zr] + [CpZr] = 0,50$; ^c $X_{Zr} = 0,75$; ^d Atividade prevista = [(atividade do catalisador 1 x fração molar do catalisador 1) + (atividade do catalisador 2 x fração molar do catalisador 2)].

A partir da Tabela 1, observou-se que para todos os sistemas estudados utilizando a combinação de precursores catalíticos com $X_{Zr} = 0,50$, houve um aumento da atividade à medida que a fração molar do precursor mais ativo da combinação foi aumentada, quando comparado com os valores obtidos quando cada precursor foi utilizado separadamente. No entanto, para o sistema **2/3**, este aumento foi mais pronunciado (18.112 kg de PE/mol[Zr]·h, entrada 5) com relação aos demais sistemas (entradas 4 e 6), visto que **3**, apresentou atividade praticamente 2,5 vezes maior que o **2**, resultando assim num aumento de atividade mais significativo, quando este é adicionado juntamente com o **2**. É importante salientar que o incremento nos valores de atividade obtidos são superiores aos valores de atividades previstas, sugerindo que a combinação destes precursores catalíticos determina um efeito sinérgico positivo.[13]. Por exemplo, na combinação de **2 e 3** a atividade catalítica obtida é 1,6 vezes maior que a prevista (entrada 5).

Para o sistema **2/3**, quando a fração molar de Zr aumentou de 0,50 para 0,75 observou-se um decréscimo no valor da atividade (entradas 5 e 7). Este comportamento era esperado, considerando que a atividade catalítica do precursor **2** é inferior à atividade catalítica do precursor **3** (entradas 2 e 3). A curva de DSC do polietileno resultante mostrou $T_m = 132^\circ\text{C}$ ($\chi = 65\%$). O perfil da curva de GPC mostrou a formação de polietileno bimodal com $M_w = 89.869$ g/mol e polidispersão larga, sendo este peso molecular intermediário aos PEAD obtidos através do uso dos precursores separadamente.

Baseado nos resultados acima mencionados, realizou-se algumas reações de polimerização utilizando grafite expandido no meio reacional, visando a produção de nanocompósitos de PE/grafite expandido. Neste estudo preliminar, foram realizadas reações de polimerização do etileno utilizando os precursores **1 e 3** individualmente na presença da nanocarga para a obtenção de nanocompósitos. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 2. Para a reação utilizando o precursor **3** na presença do grafite expandido, este sistema apresentou atividade ligeiramente superior ao valor obtido na ausência da nanocarga (compare entradas 8 e 3), indicando que a presença desta nanocarga não promove a desativação do catalisador. O teor de grafite expandido no material polimérico resultante foi 0,87%. Por outro lado, o uso de **1** no processo de polimerização do etileno na presença do grafite expandido no meio reacional, resultou em uma redução da atividade catalítica, sendo este valor 2,5 vezes menor (compare entradas 1 e 9). Em decorrência deste fato, o nanocompósito de PEAD/grafite apresentou um teor de grafite de 2,47%.

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

Entrada	catalisador	X_{Zr}	$m_{graf.}$ (g)	$m_{pol.}$ (g)	%Graf .	Atividade (kg de PE/mol[M]·h)	T_m (°C)	T_c (°C)	χ (%)
8	3	0,00	0,079	9,0	0,87	18.070	133	116	65
9	1	1,00	0,097	3,9	2,47	7.866	132	116	69
10	1/3	0,50	0,100	4,8	2,06	9.700	133	117	46
11	2/3	0,50	0,091	7,5	1,20	14.932	133	118	81

^a Condições: Reator Parr; T = 60°C; P = 72 psi (5 barr); Cocatalisador: MAO; Razão Al/M = 1000; t = 15 min; Solvente: Tolueno; 2 μ mol de catalisador (no total) ^b kg de PE/mol[Zr]·h

Numa segunda etapa, realizou-se reações de polimerização do etileno empregando a combinação de precursores catalisadores (**1/3** ou **2/3**) na presença do grafite expandido e utilizando $X_{Zr} = 0,50$. Os resultados preliminares mostraram que para o sistema **1/3** (entrada 10) a atividade obtida, na presença do grafite expandido, teve uma diminuição significativa, sendo esta a metade do valor (entrada 10, 9.700 kg de PE/mol[M]·h) quando comparada aquela obtida sem a presença da nanocarga (entrada 4, 20.128 kg de PE/mol[M]·h). Por outro lado, para o sistema binário **2/3**, a presença da nanocarga não mostrou exercer um efeito significativo sobre a atividade catalítica, ficando esta com um valor ligeiramente inferior (entrada 11, 14.932 kg de PE/mol[M]·h) àquela obtida sem a presença do grafite expandido (entrada 5, 18.112 kg de PE/mol[M]·h).

Estes resultados sugerem que em ambos os casos, a presença do grafite expandido determinou uma diminuição na atividade catalítica, sendo esta mais pronunciada para o sistema binário **1/3**. Neste caso, pode-se sugerir que o precursor catalítico **1** é mais suscetível a desativação com relação ao precursor **2**. Entretanto para ambos os casos, a redução da atividade em relação ao sistema homogêneo, pode estar associada à formação de uma quantidade menor de espécies cataliticamente ativas, em decorrência da formação de sítios inativos formados na presença do grafite expandido, já que este possui grupos hidroxila (-OH) obtidos a partir da etapa de oxidação necessária no processo de formação do grafite expandido. [14]

Conclusão

Os sistemas catalíticos estudados mostraram-se ativos na polimerização do etileno produzindo PEAD com valores de T_m entre 132 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 aqueles calculados, sugerindo que a combinação destes precursores catalíticos determina um efeito sinérgico positivo. O estudo obtido através da combinação dos precursores catalíticos mostrou que para o sistema **2/3**, utilizando uma fração molar de Zr correspondente a 0,75, resultou em polietileno bimodal, com $M_w = 89.689$ g/mol. Quando as reações foram realizadas na presença de grafite expandido, os sistemas estudados sofreram, de uma forma geral, uma redução na atividade catalítica que deve estar associado a um processo de desativação, sendo este mais pronunciado para o sistema **1/3**.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Petrobras S/A. Kauana S. Mello e Júlia Blauth agradecem as bolsas BIC/UFRGS concedidas.

Referências

- [1] Reto, M.A.S. *Revista Plástico Moderno*, p. 22, Agosto 2000.
- [2] Alt, H. G.; Koppl, A.; *Chem. Rev.* 2000, 100, 1205.
- [3] Khare, A.; Qin, C.; Ling, M. T. K.; Woo, L. *Metallocene-catalyzed Polymers – Material, Properties, Processing and Markets*; Benedikt, G. M.; Goodall, B. L., eds.; William Andrew Inc: Brokfield, 1998.
- [4] Hlaky, G. G.; *Chem. Rev.* 2000, 100, 1347.
- [5] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1995, 117, 6414.
- [6] Tilston, M. W.; Maheshwari, V.; Davis, M. B.; US pat. 6,462,149 2002.
- [7] Pinnavaia, T. J. *Polymer-clay nanocomposites*. Beall G. W., ed. J. Wil & Sons, New York, 2000, Chapter 1.
- [8] Harrats, C.; Groeninckx, G.; *Macromol. Rapid. Commun.*; 2008, 29, 14.
- [9] Okada, A.; Usuki, A.; *Macromol. Mater. Eng.*; 2006, 291, 1449.
- [10] Mulhaupt, R.; *Kunststoffe*, 2004, 94, 76.
- [11] Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, Mastroianni, P. J.; Mc Tavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stromberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 2261.
- [12] Guitián, R., *Plástico Moderno*, agosto 1995, p. 45.
- [13] Kunrath, F. A.; Mauler, R. S.; de Souza, R. F.; Casagrande, O. L. *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, 203, 2058.
- [14] Zheng, G.; Wu, J.; Wang, W.; Pan, C.; *Carbon*, 2004, 42, 2839.