

PROCESSO TANDEM APLICADO A PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PELBD

Adriana C. Pinheiro¹, Osvaldo L. Casagrande Jr^{1*}.

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 95501-970 Porto Alegre-RS, Brasil

*osvaldo.casagrande@iq.ufrgs

Nanocompósitos de Polietilenos linear de baixa densidade (PELBD) foram produzidos utilizando uma combinação de precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) [$\text{Tp}^{\text{Ms}} = \text{HB}(3\text{-mesityl-pirazolil})_3$] e Cp_2ZrCl_2 (**2**) na presença de nanocargas tais como dióxido de titânio, alumina, nanotubos de carbono e grafite expandido e utilizando MAO como cocatalisador. Os resultados de polimerização mostraram que as atividades catalíticas são sensíveis a χ_{Ni} variando de 11.000 a 28.000 kg de PE/mol[Zr].h. Os nanocompósitos de PELBD-nanocarga apresentam temperaturas de fusão encontradas entre 124 e 126 °C e a cristalinidade variando de 47 a 53%.

Palavras-chave: PELBD, Processo catalítico Tandem, nanocompósitos, zirconoceno

Tandem action used to produce nanocomposites of LLDPE

Nanocomposites of linear low-density polyethylene (LLDPE) are produced using a combination of catalyst precursors $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) [$\text{Tp}^{\text{Ms}} = \text{HB}(3\text{-mesityl-pyrazolyl})_3$] e Cp_2ZrCl_2 (**2**) in the presence of titanium dioxide, alumina, carbon nanotubes and expanded graphite using MAO as co-catalyst. The results of polymerization showed that catalytic activity are sensitive to χ_{Ni} varying from 11 000 to 28 000 kg of PE/mol[Zr].h. The LLDPE–nanocomposites have found melting point temperatures between 124 and 126 °C and the crystallinity ranging from 47 to 53%.

Keywords: PELBD, Tandem catalyst process, nanocomposites, zirconocene,

1. Introdução

Após o significativo desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia nos últimos anos, o emprego de cargas em escala nanométrica despertou a atenção na pesquisa em compósitos poliméricos. Como se sabe, polímeros preenchidos com cargas em nanoescala são reconhecidos como nanocompósitos poliméricos. [1] Aparentemente, com adição de nanocargas em polímeros, é possível desenvolver materiais que apresentam propriedades excepcionais, quando comparados a compósitos convencionais. Nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por diferentes métodos como mistura por fusão,[2,3] mistura por dissolução [4] e polimerização *in situ*. [5,6,7,8] Este último, por se tratar de um processo de polimerização via síntese direta na presença de cargas, a polimerização *in situ* esta sendo considerada uma metodologia eficaz na produção de nanocompósitos poliméricos.[9] Esta estratégia tem sido utilizada na produção de uma enorme gama de nanocompósitos poliméricos economicamente importantes, tais como: poli(metil metacrilato),[10] polilactatos,[11] poliuretanas,[12] poli(ϵ -caprolactona),[13] e poliestireno.[14,10b] Além disso, esta metodologia tem sido extremamente utilizada na produção

de nanocompósitos contendo poliolefinas apolares, apesar de suas propriedades hidrofóbicas que dificultam uma perfeita interação com a superfície das nanocargas.

Por outro lado, poucos são os trabalhos envolvendo a produção de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (PELDB), via polimerização *in situ* e copolimerização de monômeros ativados por complexos metalocênicos. [15] Tipicamente, o PELBD é produzido quando etileno é copolimerizado com uma olefina- α utilizando catalizadores convencionais Ziegler-Natta ou metalocênicos. Um método alternativo o qual tem sido explorado ultimamente consiste na combinação de catalisadores, no qual um dos catalisadores é responsável pela produção da olefina- α e o outro responsável pela polimerização do etileno e incorporação da olefina- α na cadeia polimérica.[16] Este processo possui como principal vantagem o uso de apenas etileno como monômero, sendo também chamado de catálise Tandem. Nossos estudos nesta área, tanto em meio homogêneo e heterogêneo, tem mostrado que a combinação de catalisadores, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ ($\text{Tp}^{\text{Ms}} = \text{HB}(3\text{-mesitila-pirazolil})_3^-$) e Cp_2ZrCl_2 ativados com MAO/TMA promove a formação de PELBD com diferentes teores de ramificações e com valores de T_m que chegam a 98 °C. [17]

No que tange a produção de nanocompósitos de PELBD utilizando técnica de polimerização *in situ* via combinação de catalisadores são escassos na literatura. Para nosso conhecimento, apenas um estudo foi relatado por Toti e colaboradores, o qual mostra a viabilidade na produção de nanocompósitos de PE-nanotubo de carbono através do emprego de uma combinação de catalisadores de cobalto e titânio.[18]

Assim, este trabalho relata os resultados preliminares para a produção de nanocompósitos de PELBD utilizando a metodologia de polimerização *in situ* do polietileno através da combinação de catalisadores de Ni^{II} e metaloceno, empregando diferentes nanomateriais de reforço tais como grafite expandido, nanotubo de carbono de paredes múltiplas, dióxido de titânio e alumina.

Experimental

Materiais e Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram efetuadas em atmosfera de argônio usando técnicas de tubo Schlenk. $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) foi sintetizado seguindo procedimentos descritos na literatura.[19] Cp_2ZrCl_2 (**2**) (Aldrich) foi utilizado como recebido. Tolueno foi destilado em presença de Na/benzofenona e estocado sob argônio. Os nanomateriais utilizados tais como grafite expandido (GE), alumina (CAM 9080 - dimensões de partícula entre 90 e 120 nm) e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTC) foram cedidos pela Braskem S. A. TiO_2 (aeroxide® P25- dimensões de partícula entre 21 e 56 nm) foi gentilmente cedido pela Evonik Degussa Brasil Ltda. Etileno (grau polímero), fornecido pela White Martins, e argônio foram desoxigenados e secos utilizando uma coluna de

BTS (BASF) e peneira molecular (3A). MAO (Akzo, 13 % em peso, solução de tolueno) foi usado como recebido.

Tratamento da alumina e TiO₂

A nanocarga [(alumina (CAM 9080), TiO₂ (P25))] foi submetida a um tratamento antes da utilização nas reações de polimerização. Uma determinada massa de nanocarga (0,1-0,5 g) foi transferida para um Schlenk, e posteriormente foi submetida ao tratamento à temperatura de 150°C sob vácuo, durante 2h.

Preparação da suspensão de grafite, alumina, nanotubo de carbono e dióxido de titânio

A preparação da suspensão de grafite, alumina, nanotubo de carbono e dióxido de titânio (46,5 mg – 50 mg) em tolueno (10 mL) foi realizada deixando os nanomateriais em banho de ultrassom durante 1h, e após este período foram transferidas diretamente para o reator Parr.

Procedimentos de polimerização

As reações de polimerização e copolimerização de etileno foram realizadas no reator Parr 4843. Inicialmente sob atmosfera de argônio quantidades adequadas de tolueno (40 mL), MAO e nanomaterial foram introduzidos consecutivamente no reator, e então o sistema foi saturado com etileno. Após atingir o equilíbrio térmico (30 °C), foram adicionados os precursores catalíticos (**1** e **2**) em solução de tolueno (10 mL). O volume total dentro do reator foi de 50 mL. A pressão total de 20 bar (294 psi) foi mantida constante com agitação de 500 rpm. As polimerizações foram realizadas por 30 minutos e interrompidas pela adição de etanol acidificado, sendo os polímeros lavados com água, etanol e secos a 60 °C por 12 h. Baseado nos resultados de várias reações de copolimerização, a precisão das atividades catalíticas calculadas é estimada em ± 15%.

Caracterização dos Nanocompósitos-PE

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): Através do DSC, foram determinadas as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e cristalinidade dos polímeros utilizando um calorímetro diferencial modelo DSC 2010, da TA Instruments. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 mL/min, empregando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, realizando-se dois ciclos de 20 até 180°C. Os valores da temperatura de fusão e cristalização foram obtidos após a segunda corrida de aquecimento.

Resultados e Discussão

As reações de copolimerização do etileno foram realizadas usando um sistema catalítico binário composto por $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) e Cp_2ZrCl_2 (**2**) em tolueno a 30 °C, usando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. A Tabela 1 mostra os resultados variando a fração molar de níquel (χ_{Ni}) [χ_{Ni} é definida como fração molar de níquel calculada a partir de $([\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Zr}]))$]. O mecanismo catalítico Tandem é composto por 2 ciclos catalíticos complementares, no qual **1** promove a produção de α -olefinas via eliminação de hidrogênio- β e **2** determina a inserção das α -olefinas na cadeia de polietileno em crescimento.

O catalisador **1**, como já observado em estudos anteriores em diferentes condições reacionais,^[19] mostrou ser seletivo para produção 1-buteno (63 %) com uma frequência de rotação (FR) de $1,7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ (tolueno, 30 °C, MAO, 20 bar de etileno). Nas mesmas condições reacionais, o catalisador **2** apresentou atividades catalíticas de 17.000 kg de PE/mol[Zr]·h ($[\text{Zr}] = 0,50 \mu\text{mol}$) e 6.000 kg de PE/mol[Zr]·h ($[\text{Zr}] = 0,25 \mu\text{mol}$), respectivamente (entradas 1 e 7).

Tabela 1. Resultados de polimerização do etileno usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) e Cp_2ZrCl_2 (**2**)^a.

Entrada	$\chi_{\text{Ni}}^{\text{b}}$	$m_{\text{pol.}}$ (g)	Carga	Carga (%)	A ($\times 10^3$) ^c	T_{m} (°C)	X (%) ^d	ΔH_{m} (J g^{-1})	T_{c} (°C)
1 ^e	0	1,55	-	-	6	138	62	168,8	114
2	0,95	4,98	-	-	20	125	47	127,6	108
3	0,95	3,14	TiO ₂	1,6	12	125	48	130,3	108
4	0,95	3,18	nanotubo	1,6	13	125	48	131,6	110
5	0,95	2,93	grafite	1,7	11	125	47	125,4	109
6	0,95	3,05	alumina	1,7	12	125	52	140,1	111
7 ^f	0	1,27	-	-	17	138	62	168,8	114
8	0,97	4,64	-	-	37	125	48	129,5	108
9	0,97	3,30	TiO ₂	1,4	26	124	47	127,3	108
10	0,97	3,48	nanotubo	1,3	28	126	48	131,0	111
11	0,97	3,33	grafite	1,8	20	125	47	125,8	108
12	0,97	3,11	alumina	1,5	24	126	53	142,8	111

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, t = 30 min., pressão de C_2H_4 = 20 bar, $[\text{Al}]/([\text{Ni}] + [\text{Zr}]) = 250$, $[\text{Ni}] = 10 \mu\text{mol}$; ^b $\chi_{\text{Ni}} = [\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Zr}])$; ^c Atividade expressa em kg de PE/mol[Zr]·h; ^d Cristalinidade calculada como $(\Delta H_{\text{f}}/\Delta H_{\text{m}}) \times 100$, $\Delta H_{\text{m}} = 269,9 \text{ J g}^{-1}$; ^e $[\text{Zr}] = 0,5 \mu\text{mol}$; ^f $[\text{Zr}] = 0,25 \mu\text{mol}$.

Para produzir polietileno linear de baixa densidade realizamos as reações de copolimerização do etileno empregando a combinação de **1** e **2** em condições idênticas ao estudado para os sistemas que utilizam os catalisadores separadamente, variando a fração molar de níquel (χ_{Ni}) de 0,95 e 0,97. As altas frações molares de níquel utilizadas neste estudo foram empregadas para garantir a produção de uma grande quantidade de buteno-1 no meio reacional e consequentemente permitir uma maior incorporação de buteno-1 na cadeia principal. A atividade catalítica desses sistemas mostrou-se sensível a fração molar de níquel, como pode ser observado na Tabela 1, entradas 2 e 8. Os copolímeros obtidos apresentaram um aumento da atividade quando comparados aos polímeros obtidos utilizando exclusivamente o catalisador **2**, sendo este aumento atribuído ao “efeito positivo do comonômero”. [20] É importante ressaltar que a utilização de uma menor quantidade de **2** (0,25 μmol) resulta em uma maior atividade catalítica. Por exemplo, a utilização de $\chi_{Ni} = 0,95$ ($[\text{Zr}] = 0,50 \mu\text{mol}$) resulta em atividade de 20.000 kg de PE/mol·h, enquanto que o emprego de $\chi_{Ni} = 0,97$ ($[\text{Zr}] = 0,25 \mu\text{mol}$) determina uma atividade de 37.000 kg de PE/mol[Zr]·h (compare entradas 2 e 8). Neste caso, o aumento da atividade com a diminuição de da quantidade pode estar associado à formação de uma maior porcentagem de espécies cataliticamente ativas.

Objetivando a produção de nanocompósitos de PELBD, foram realizadas reações de copolimerização de etileno utilizando combinação de catalisadores **1** e **2**, na presença de diferentes nanomateriais [TiO_2 , alumina, nanotubos de carbono (NTC) e grafite (GE)] e utilizando as mesmas condições reacionais empregadas nas reações de copolimerização (entradas 2 e 8). A Tabela 1 apresenta os resultados relacionados as reações de copolimerização variando o tipo de nanocarga e χ_{Ni} .

A atividade catalítica mostrou-se sensível a χ_{Ni} , apresentando valores maiores para os copolímeros produzidos com χ_{Ni} de 0,97 quando comparado a aqueles produzidos utilizando χ_{Ni} de 0,95. Este efeito, como mostrado anteriormente pode estar associado à produção de uma porcentagem maior de espécies cataliticamente ativas utilizando menor quantidade de **2**. Independente da fração molar de níquel utilizada, observa-se que a presença da nanocarga no meio reacional promove uma diminuição da atividade catalítica, sendo este fato atribuído a formação de espécies cataliticamente inativas oriundas da interação de **2** com as mesmas. Este fator pode estar associado à presença de grupos OH na superfície do suporte gerando espécies inativas do tipo ($[\text{Zr}]\text{O-S}$). Por outro lado, para uma dada fração molar de níquel, não se observa um efeito particular da nanocarga sobre a atividade catalítica, ficando estes valores com valores bem próximos, dentro do erro experimental. Por exemplo, para χ_{Ni} de 0,95 as atividades catalíticas ficaram entre de 11.000- 13.000 kg de PE/mol[Zr]·h como pode ser melhor visualizado na Figura 1.

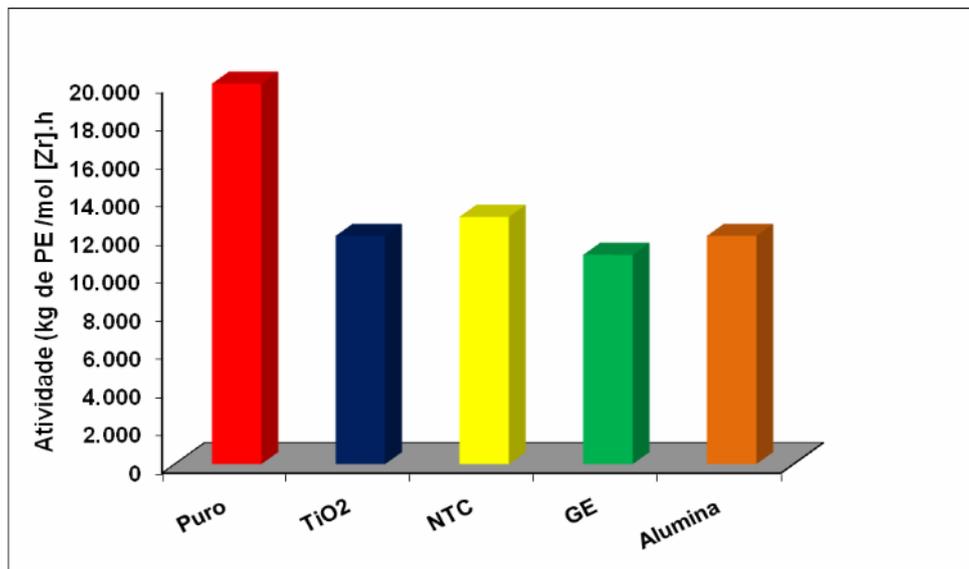


Figura 1. Influência dos nanomateriais na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com χ_{Ni} de 0,95.

As propriedades térmicas dos copolímeros bem como os nanocompósitos poliméricos têm sido preliminarmente determinadas utilizando análise térmica diferencial (DSC)(Figura 2). Como esperado, as reações de polimerização utilizando exclusivamente o catalisador **2** ($\chi_{Ni} = 0$) produz polietileno linear de alta densidade (PEAD) com temperatura de fusão (T_m) de 138 °C e cristalinidade de 62% (entradas 1 e 7).

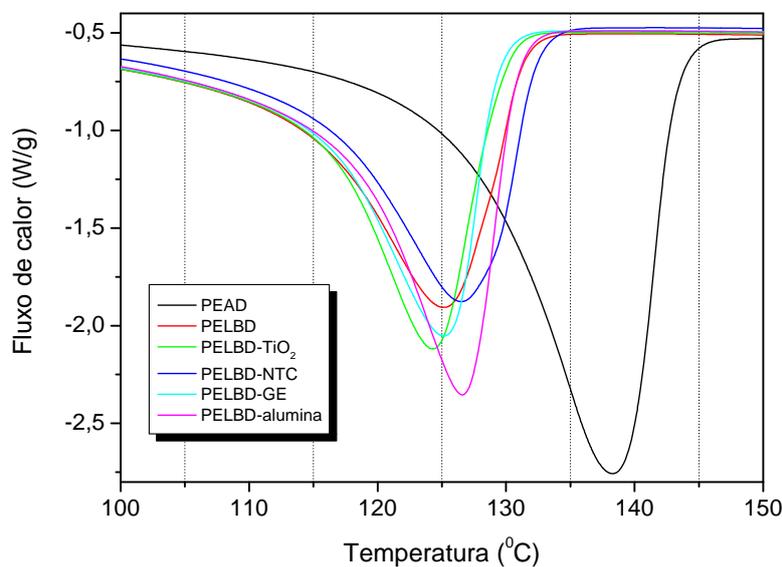


Figura 2. Curvas de DSC dos copolímeros obtidos por polimerização in situ usando combinação de catalisadores **1 e 2** e **1 e 2/nanomaterial**.

Para os copolímeros produzidos, utilizando a combinação de **1 e 2**, foram encontradas temperaturas de fusão de 125 °C e cristalinidade de 47% (entradas 2 e 8). Como observado na

Figura 2, os nanocompósitos de PELBD-nanocarga apresentam temperaturas de fusão encontradas entre 124 e 126 °C e a cristalinidades variando de 47 a 53%.

Os valores de temperatura de cristalização (T_c) para todos os nanocompósitos de PELBD-nanocarga são ligeiramente superiores com relação ao PELBD puro. Este aumento na T_c pode ser explicado pelo efeito de nucleação devido à presença de nanocargas dispersas na matrix polimérica.

Cabe salientar que a diminuição de 13°C na T_m dos nanocompósitos de PELBD-nanocarga em relação à T_m encontrada para PEAD, associada à diminuição da cristalinidade, indica a incorporação de olefinas- α na cadeia polimérica. No entanto é importante mencionar que estes valores de T_m sugerem uma baixa taxa de incorporação de comonômero na cadeia principal, sendo que este resultado pode estar associado à temperatura e pressão de eteno utilizada nas reações de copolimerização as quais determinam uma maior probabilidade de incorporação de olefina- α após inserção de eteno.

Conclusões

O sistema catalítico Tandem formado pela combinação de **1** e **2**, utilizando diferentes nanomateriais de reforço, foram capazes de produzir nanocompósitos de PELBD-nanocarga utilizando somente etileno como monômero. Os resultados de DSC mostram uma diminuição nos valores de T_m e cristalinidade indicando a incorporação de olefinas- α na cadeia polimérica. Por outro lado, observa-se que mesmo utilizando alta fração molar de níquel ($\chi_{Ni} = 0,97$), não houve uma diminuição significativa dos valores da T_m sugerindo que o sistema catalítico pode ser limitado e desta forma mudanças nas condições reacionais devem ser implementadas visando a produção de copolímeros com um maior teor de ramificações. Análises mecânicas dos nanocompósitos de PELBD-nanocarga estão em curso e serão reportadas brevemente.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Braskem S.A., CNPq (proc. 472160/2007-9) e MCT/CNPq (proc. 550391/2007-0). Adriana C. Pinheiro agradece a Braskem S.A pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. B. Jongsomjit; J. Panpranot; P. Praserttham *Mater. Lett.* 2007, *61*, 1376.
2. R. Nawang; I.D. Danjaji; U.S. Ishiaku; H. Ismail; Z.A.M. Ishak *Polym. Test.* 2001, *20*, 167.
3. C.J.R. Verbeek *Mater. Lett.* 2002, *52*, 453.
4. G.B. Rossi; G. Beaucage; T.D. Dang; R.A. Vaia *Nano Lett.* 2. 2002, *4*, 319.
5. T.S. Halbach; R. Mülhaupt *Polymer.* 2008, *49*, 867.
6. C. Desharun; B. Jongsomjit; P. Praserttham *Catal. Commun.* 2008, *9*, 522.
7. Y. Haung; Y.Q. Zhang; Y.Q. Hua *J. Mater. Sci. Lett.* 2003, *22*, 997.

-
8. B. Ruelle; S. Peeterbroeck; R. Gouttebaron; T. Godfroid; F. Monteverde; J. Dauchot; M. Alexandre; M. Hecq; Ph. Dubois *J.Mater. Chem.* 2007, 2, 157.
 9. W. Cheng; Z. Wang; C. Ren; H. Chen; T. Tang *Mater. Lett.* 2007, 61, 3193. (b) A.C.A. Casagrande, O.L. Casagrande Jr. in *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, N.M. Balzaretto, A.R. Pohlmann, C.O. Petter, S.S. Guterres, Ed.; Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2008; Vol. 01, 217-240.
 10. (a) W.R. Mariott; E.Y.-X. Chen *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 15726. (b) C. Zeng; L.J. Lee *Macromolecules.* 2001, 34, 4098.
 11. M.-A. Paul; M. Alexandre; P. Degée; C. Calberg; R. Jérôme; P. Dubois *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 561.
 12. A. Rehab; A. Akelah; T. Agag; N. Shalaby *Polymers for Advanced Technologies.* 2007, 6, 463.
 13. (a) B. Lepoittevin; N. Pantoustier; M. Devalckenaere; M. Alexandre; D. Kubies; C. Calberg; R. Jérôme; P. Dubois *Macromolecules.* 2002, 35, 8385. (b) L. Liao; C. Zhang; S. Gong *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1148.
 14. (a) Q.H. Zeng; D.Z. Wang; A.B. Yu; G.Q. Lu *Nanotechnology.* 2002, 13, 549. (b) A. Akelah; A. Rehab; T. Agag; M. Betiha *J. Appl. Polymer Science.* 2006, 103, 3739. (c) H.A. Essawy; A.S. Badran; A.M. Youssef; A.E.-F. A.A. El-Hakim *Macromol. Chem. and Phys.* 2004, 205, 2366.
 15. (a) D. Bonduel; M. Mainil; M. Alexandre; F. Monteverde; Ph. Dubois *Chem. Commun.* 2005, 781. (b) D. Bonduel; S. Bredeau; M. Alexandre; F. Monteverde; Ph. Dubois *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 2359. (c) S. Bredeau; L. Boggioni; F. Bertini; I. Tritto; F. Monteverde; M. Alexandre; Ph. Dubois *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 822.
 16. L.G. Furlan; F.A. Kunrath; R.S. Mauler; R.F. de Souza; O.L. Casagrande *J. Mol. Catal. Part: A Chem.* 2004, 214, 207.
 17. (a) L.G. Furlan; F.A. Kunrath; R.S. Mauler; O.L. Casagrande, Jr. *Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 214, 207. (b) M.C.A. Kuhn; J.L. Da Silva; A.C.A. Casagrande; R.S. Mauler; O.L. Casagrande *Macromol. Chem. and Phys.* 2006, 207, 827.
 18. A. Toti; G. Giambastiani; C. Bianchini; A. Meli; S. Bredeau; Ph. Dubois; D. Bonduel; M. Claes *Chem. Mater.* 2008, 20, 3092.
 19. F.A. Kunrath; R.F. de Souza; R.S. Mauler; O.L. Casagrande *Organometallics.* 2003, 22, 4739.
 20. (a) R. Quijada; R. Rojas; R.S. Mauler; G.B. Galland; R.B. Scipioni *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 64, 2567. (b) K. Heiland; W. Kaminsky *Makromol. Chem.* 1992, 193, 601; (c) J.C.W. Chien; T. Nozaki *J. Polym. Sci.* 1993, 31, 227. [17d] N. Herfert; P. Montag; G. Fink *Makromol. Chem.* 1993, 194, 3167.