

## Introdução

A polimerização do eteno através do uso de catalisadores metalocênicos produz um polímero com uma distribuição de massa molecular estreita a qual dificulta o processamento no estado fundido. O desenvolvimento de blendas poliméricas com cadeias de diferente massa molecular vêm substituindo polietilenos com distribuições monomodais em aplicações como embalagens e encanamentos.

Com isso, o objetivo deste estudo é obter blendas através da polimerização com uma mistura de catalisadores suportadas com nanolâminas de grafite, podendo assim conferir novas propriedades e melhorar as existentes do polietileno.

## Metodologia

Neste estudo foi testado três catalisadores metalocênicos com estruturas semelhantes.

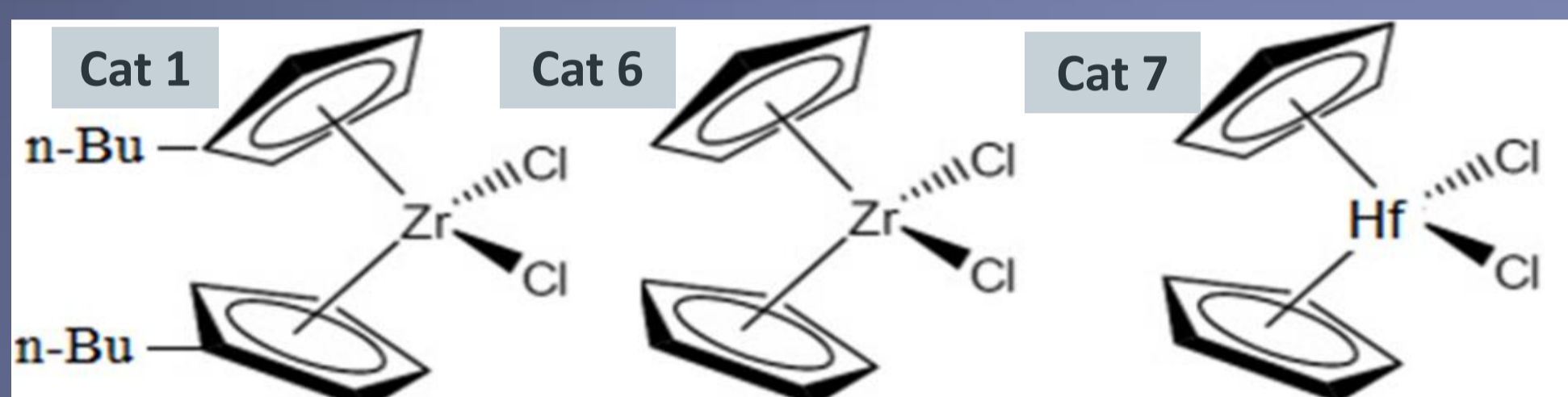


Figura 1: Estrutura molecular do n-BuCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (catalisador 1), Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (catalisador 6), Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> (catalisador 7).

O método de suporte descrito na figura abaixo foi feito com três grafites diferentes (GNS, GO e GO reduzido) variando o tempo de processamento, a temperatura e o tipo de agitação (magnética ou ultrassom).

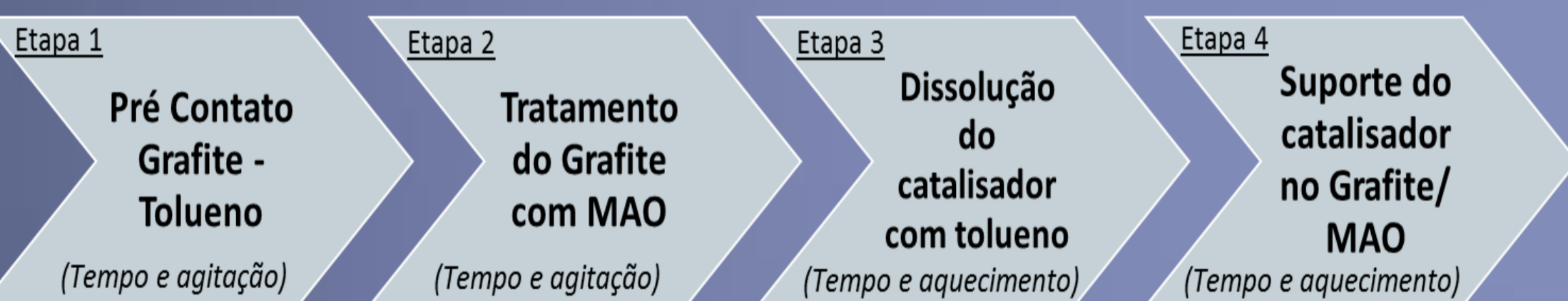


Figura 2: Esquema do método de suporte no grafite.

As polimerizações foram realizadas de acordo com o seguinte esquema.

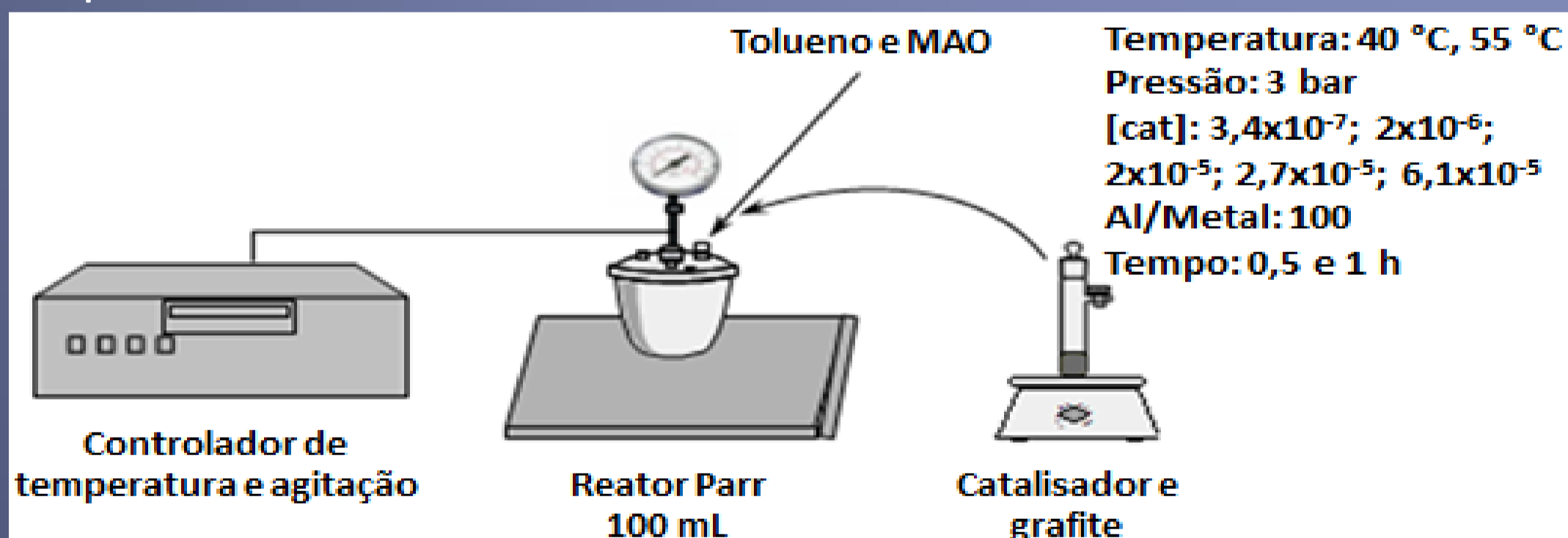


Figura 3: Esquema da polimerização com as suas etapas e condições.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## Resultados e Discussões

Inicialmente, o método de suporte foi testado com um único catalisador, sendo este o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, e utilizando o GNS. A condição que obteve um polímero homogêneo e com uma boa morfologia é descrito a seguir.



Figura 4: Esquema do melhor suporte para a otimização do catalisado Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

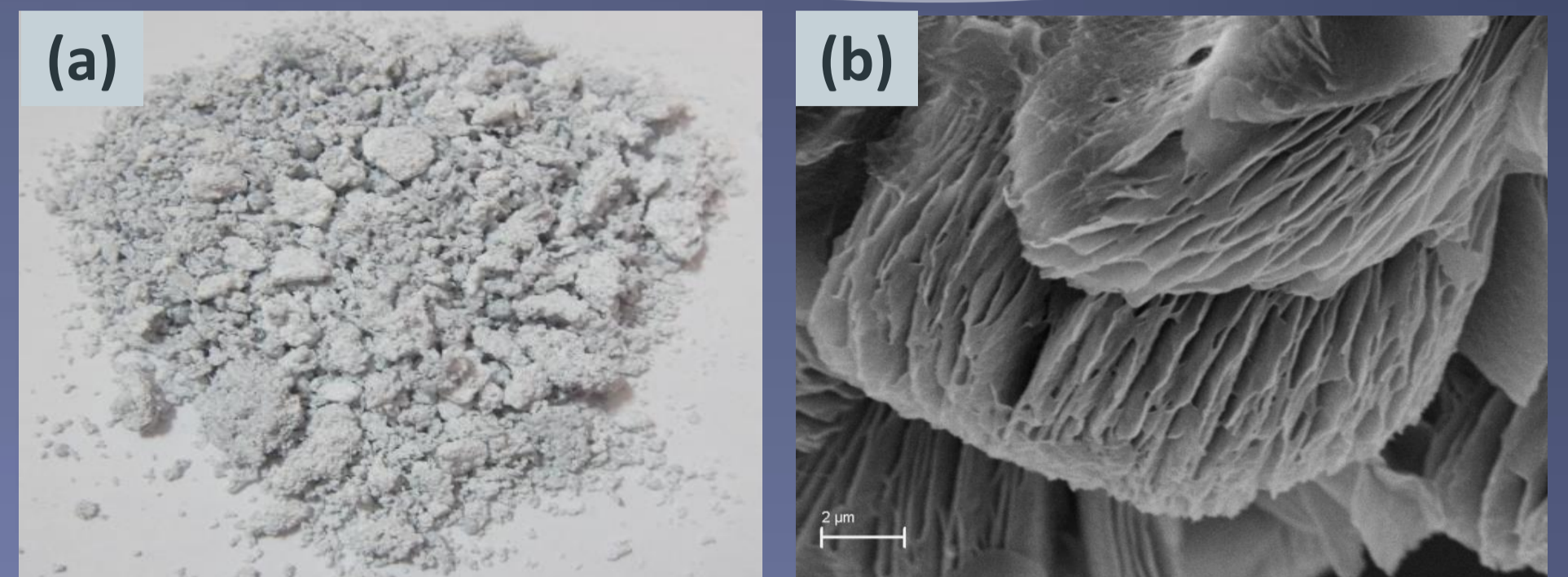


Figura 5: Foto (a) e análise de MEV (b) do polímero obtido do melhor método de suporte com GNS. Condições reacionais: 55 °C, 3 bar, [Zr]=2x10<sup>-6</sup>, Al/Zr=100, t=60min.

Assim, utilizou-se este mesmo método para suportar dois catalisadores o que nos mostrou uma boa atividade porém uma péssima morfologia e homogeneidade.

Tabela 1: Resultado da polimerização de dois catalisadores suportados em GNS. Condições reacionais: 55 °C, 3 bar, [Zr]=2x10<sup>-6</sup>, Al/Zr=100, t=60min.

Reação	Massa do polímero (g)
Cat 7+1	11,4
Cat 1+7	8,5
Cat 6+7	15,6



Figura 6: Foto do polímero LPS6+7.

Após verificarmos que apenas com o catalisador 6 era obtido um polímero bom com este método, optou-se por fazer um estudo com outros tipos de grafite para realizar o suporte. Com isso, foi obtido polímeros melhores do que quando usado o GNS.

Tabela 2: Resultado da polimerização com Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> utilizando GO e GO reduzido. Condições reacionais: 55 °C, 3 bar, Al/Zr=100, t=60min.

Grafite	Massa do polímero (g)
GO	8,5
GO reduzido	2,1

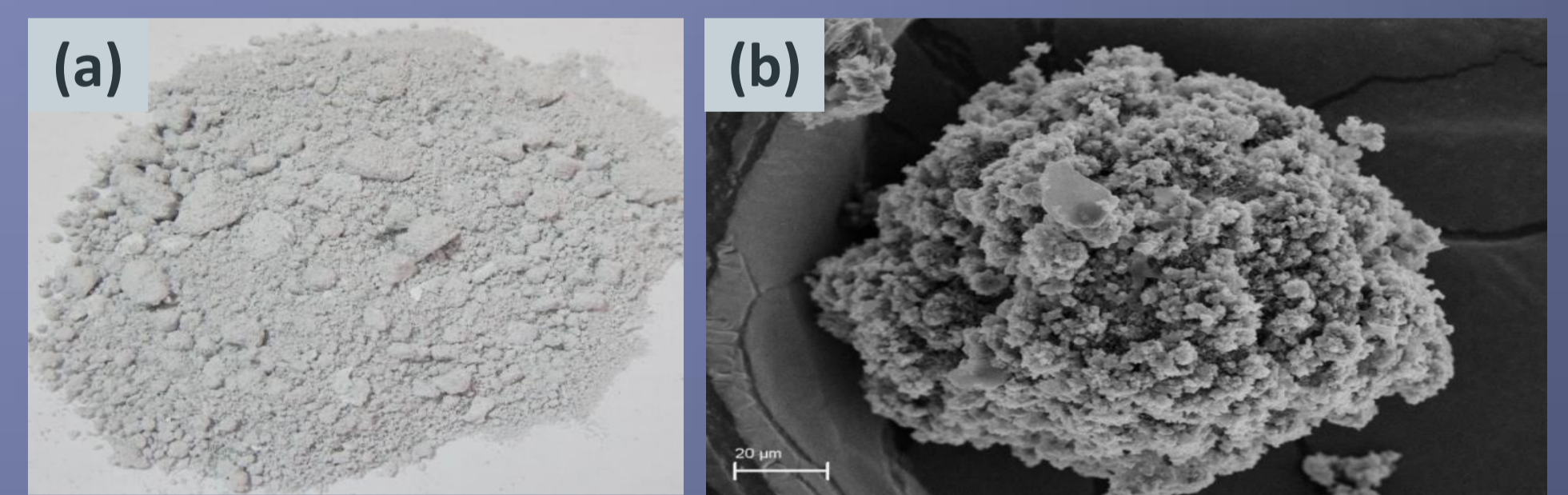


Figura 7: Foto (a) e MEV (b) do polímero LPS630.

Futuramente, será testado esse método com o catalisador 7 e após com a mistura desses dois catalisadores.

## Conclusão

O suporte catalítico usando dois catalisadores diferentes em GNS não foi adequado para obter blendas de polietileno, pois não foi possível conseguir boa morfologia e homogeneidade, apesar de apresentar-se ativo e mostrar bons resultados com um único catalisador. Pode-se concluir também que o GO e GO reduzido são melhores para a otimização de suportes com um catalisador, sendo que será testado sua ação para obtenção de blenda polimérica.

## Referências Bibliográficas

- Milani, M. A.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Galland, G. B. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3598.
- Kurek, A.; Mark, E.; Kristen, M. O.; Mülhaupt, R. *Macromol. Journ.* **2010**, *31*, 1359.