

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS  
PGCIMAT

Dissertação de Mestrado

*Síntese, caracterização e aplicações de  
nanocompósitos polímero-argila*

**Marcelo Luis Mignoni**

Orientadores:

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Katia Bernardo Gusmão

Porto Alegre  
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS  
PGCIMAT

*Síntese, caracterização e aplicações de  
nanocompósitos polímero-argila*

**Marcelo Luis Mignoni**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do grau de mestre em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre  
2008

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, Palmira Serafin Mignoni pelo apoio incondicional e emocional, pela dedicação em me ajudar nos momentos difíceis e por ser o meu grande exemplo de vida. A meu pai Vanir José Mignoni (*in memoriam*) que sempre está me cuidando e protegendo de cima, junto a Deus.

A meus orientadores Roberto Fernando de Souza e Katia Bernardo Gusmão pelo aprendizado, pela dedicação e pela confiança depositada em mim no decorrer deste trabalho.

Aos muitos amigos que ganhei como presente de Deus e companheiros de pesquisa do Laboratório de Reatividade e Catálise – LRC onde o trabalho foi desenvolvido.

A Michèle Oberson de Souza pelas análises de Microscopia eletrônica de transmissão.

A Sibeles Pergher e Francine da URI-Campus Erechim pelas análises de capacidade de troca catiônica.

Aos amigos: Diego, Eliana, Daniel, Silvana, Edson, Carol, Janine, Marcéo, Alana, Fernando, Camila, Muriell, Bárbara, Kácris, Larissa, Gracélie e Silvia, meu muito obrigado.

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	IX
Resumo.....	X
Abstract.....	XI
Abreviaturas.....	XII
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Reações Catalíticas.....	4
2.2 Influência do Composto Alquilalumínio.....	7
2.3 Materiais nanocompósitos.....	8
2.4 Silicatos lamelares.....	10
2.5 Síntese de nanocompósitos polímero argila.....	12
2.5.1 Nanocompósitos via solução.....	13
2.5.2 Intercalação por fusão.....	14
2.5.3 Polimerização <i>in situ</i> .....	14
2.6 Propriedades Físicas dos nanocompósitos.....	17
2.6.1 Propriedades Mecânicas.....	17
2.6.2 Propriedades de Barreira.....	18
2.6.3 Propriedades Térmicas.....	20
2.6.4 Propriedades Ópticas.....	21
2.7 Objetivos.....	22
3 Materiais e Métodos.....	23
3.1 Síntese do ligante 1,4- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina.....	23
3.2 Síntese do complexo dicloro(dimetoxietano)níquel(II).....	24
3.3 Síntese do complexo dicloro-1,4- <i>bis</i> -isopropilfenil-acenaftenodiiminaníquel(II).....	25
3.4 Síntese do ligante 1,5- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina.....	26
3.5 Síntese do complexo <i>bis</i> (acetonitrila)dibromoníquel(II) <sup>□</sup> .....	27
3.6 Síntese do complexo dibromo-1,5- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminaníquel(II).....	28

3.7	Recristalização do complexo dibromo-1,5- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminaníquel(II).....	29
3.8	Pré-tratamento térmico das argilas Montmorillonita Natural, Montmorillonita KSF <sup>®</sup> e Cloisite <sup>®</sup> 15A.....	29
3.9	Polimerização do etileno sem a presença de argila.....	30
3.10	Polimerização do etileno na presença de argila.....	31
3.11	Técnicas de caracterização dos materiais.....	32
3.11.1	Ressonância Magnética Nuclear.....	33
3.11.2	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho.....	34
3.11.3	Difração de Raios-X.....	35
3.11.4	Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	35
3.11.5	Espectrometria de Absorção Atômica.....	36
3.11.6	Análise de Fluorescência de Raios-X.....	37
3.11.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	37
3.11.8	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termo-Gravimétrica (TGA).....	38
3.11.9	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	39
4	Resultados e Discussão.....	41
4.1	Caracterização dos ligantes/complexos.....	41
4.1.1	Complexo dicloro-1,4- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel(II).41	
4.1.2	Complexo de dibromo-1,5- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)2,4-pentanodiiminaníquel(II).....	42
4.2	Caracterização das argilas.....	43
4.2.1	Argila Montmorillonita Natural.....	43
4.2.2	Argila Montmorillonita Protônica (KSF <sup>®</sup> ).....	45
4.2.3	Argila Montmorillonita Cloisite <sup>®</sup> 15A.....	46
4.3	Síntese do polietileno utilizando o complexo dicloro-1,4- <i>bis</i> -isopropilfenilacenaftenodiiminaníquel(II). (Complexo de Brookhart). ....	49
4.3.1	Polimerização com argila Montmorillonita Natural.....	50
4.3.2	Polimerização com argila Montmorillonita Protônica (KSF <sup>®</sup> ). ....	52
4.3.3	Polimerização com argila Montmorillonita Cloisite <sup>®</sup> 15A.....	55

---

4.4	Polimerização do etileno com o complexo <i>bis</i> [ <i>N-N</i> -(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)]. .....	67
5	Conclusões.....	72
6	Bibliografia.....	74

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Coordenação de um ligante L ao complexo metálico.....	4
<b>Figura 2.</b> Adição oxidativa e eliminação redutiva em um complexo metálico.....	5
<b>Figura 3.</b> Inserção/Migração de um hidreto para a formação de um ligante alquila e $\beta$ - eliminação de H gerando uma olefina.....	5
<b>Figura 4.</b> Representação da reação de $\beta$ - eliminação de hidrogênio.....	6
<b>Figura 5.</b> Mecanismo proposto para a polimerização do etileno com formação de ramificações curtas.....	6
<b>Figura 6.</b> Estruturas idealizadas dos compósitos de polímero-argila.....	9
<b>Figura 7.</b> Representação esquemática da estrutura da argila montmorillonita.....	11
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via solução polimérica.....	13
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos polímero-argila via fusão.....	14
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática da preparação de nanocompósitos polímero-argila via polimerização <i>in situ</i> .....	15
<b>Figura 11.</b> Impregnação do catalisador de coordenação entre as lamelas da argila, formando o catalisador suportado para preparação de nanocompósitos polímero-argila via polimerização <i>in situ</i> .....	15
<b>Figura 12.</b> Esquema representativo da rota proposta por He <i>et al</i> para preparação <i>in situ</i> de nanocompósitos de PE.....	16
<b>Figura 13.</b> Modelo representando o “caminho tortuoso” obtido em um nanocompósito polímero-argila.....	19
<b>Figura 14.</b> Exemplo da diferença da difusão em um polímero e em um nanocompósito. ...	19
<b>Figura 15.</b> Representação da síntese do ligante 1,4- <i>bis</i> (2,6- diisopropilfenil)acenaftenodiimina.....	23
<b>Figura 16.</b> Representação da síntese do complexo dicloro-1,4- <i>bis</i> - isopropilfenilacenaftenodiiminâniquel(II).....	25
<b>Figura 17.</b> Representação da síntese do ligante 1,5- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)-2,4- pentanodiimina.....	27

<b>Figura 18.</b> Representação da reação esperada para a síntese do complexo dibromo-1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminaníquel(II). .....	28
<b>Figura 19.</b> Esquema representativo do tratamento térmico (ativação) na qual as argilas foram submetidas.....	29
<b>Figura 20.</b> Estudo da obtenção da melhor relação Al/Ni para a polimerização do etileno. 30	
<b>Figura 21.</b> Representação do processo de polimerização <i>in situ</i> proposto neste trabalho... 32	
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo dicloro-1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel(II). .....	42
<b>Figura 23.</b> Complexo bis[N-N-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)]. .....	43
<b>Figura 24.</b> Caracterização da argila Montmorillonita natural através da DRX.....	44
<b>Figura 25.</b> Caracterização da argila montmorillonita KSF <sup>®</sup> através da DRX.....	45
<b>Figura 26.</b> Cátion de amônio quaternário presente na argila Cloisite <sup>®</sup> 15A. ....	46
<b>Figura 27.</b> Análises termogravimétricas das diferentes argilas estudadas. ....	47
<b>Figura 28.</b> Caracterização da argila Cloisite <sup>®</sup> 15A através da DRX.....	48
<b>Figura 29.</b> DRX da argila Cloisite <sup>®</sup> 15A orientada e saturada com etilenoglicol.....	48
<b>Figura 30.</b> Análise de DSC do polietileno sem argila. ....	49
<b>Figura 31.</b> Análises de IV dos polietilenos obtidos das reações de polimerização com argila MMT natural:(a) PE sem argila (b)1,0%, (c) 1,5%, (d) 2,5% e, (e) 5,0%. ....	51
<b>Figura 32.</b> Análises termogravimétricas dos polímeros preparados com a argila montmorillonita natural. ....	52
<b>Figura 33.</b> Análises de IV dos polietilenos obtidos das reações de polimerização com argila KSF; (a) sem argila, (b)1,0% (c)1,5 (d) 2,5% e (e) 5,0%.....	54
<b>Figura 34.</b> Análises termogravimétricas dos polietilenos sintetizados com presença da argila KSF <sup>®</sup> .....	55
<b>Figura 35.</b> Análises de DSC (A) Tc e (B) Tm, dos polietilenos com diferentes porcentagens de Argila (a) 1,0%, (b) 1,5% e (c) 2,5%. ....	57
<b>Figura 36.</b> Análises de Infravermelho dos Polietilenos sintetizados na presença da argila Cloisite <sup>®</sup> 15A;(a) sem argila, (b) 1%, (c) 1,5% e (d) 2,5%, com o complexo Brookhart . .....	58
<b>Figura 37.</b> Análises termogravimétricas dos nanocompósitos PE/Cloisite <sup>®</sup> 15A.....	60



<b>Figura 38.</b> Módulo de armazenamento dos polietilenos com diferentes porcentagens de argila.....	61
<b>Figura 39.</b> Módulo de perda dos polietilenos com diferentes porcentagens de argila. ....	62
<b>Figura 40.</b> Evolução das propriedades mecânicas apresentadas pelos nanocompósitos de polietilenos sintetizados.....	63
<b>Figura 41.</b> Análises de TEM dos nanocompósitos sintetizados <i>in situ</i> (50 nm) . ....	64
<b>Figura 42.</b> Análises de TEM dos nanocompósitos sintetizados <i>in situ</i> (100 nm). ....	65
<b>Figura 43.</b> Análise de DRX do filme PE/argila (mistura física) com percentual de 2,5% de argila na matriz polimérica.....	66
<b>Figura 44.</b> Produtividade versus relação Al/Ni para o complexo <i>bis</i> [ <i>N-N</i> -(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)].....	67
<b>Figura 45.</b> Infravermelho dos PE-argila preparados com complexo <i>bis</i> [ <i>N-N</i> -(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)], (a) sem argila, (b)1%, (c) 2,0% e .....	69
<b>Figura 46.</b> Análises de DSC do PE puro e do PE-argila contendo 2,5% de argila .....	70
<b>Figura 47.</b> Módulo de armazenamento do PE produzido com o complexo <i>bis</i> [ <i>N-N</i> -(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)].....	71

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Análise de fluorescência de raio-X da argila Montmorillonita natural. ....	44
<b>Tabela 2.</b> Resultados obtidos em polimerizações <i>in situ</i> utilizando argila Montmorillonita natural com complexo de Brookhart. ....	50
<b>Tabela 3.</b> Resultados obtidos nas polimerizações <i>in situ</i> empregando argila Montmorillonita KSF <sup>®</sup> com o complexo de Brookhart. ....	53
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos em polimerizações <i>in situ</i> empregando a argila Montmorillonita Cloisite <sup>®</sup> 15A. ....	56
<b>Tabela 5.</b> Resultados obtidos nas polimerizações utilizando o complexo <i>bis</i> [ <i>N-N</i> -(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)]. ....	68

## Resumo

No presente trabalho visou-se o estudo de preparação de nanocompósitos PE-argila empregando nova rota de síntese, assim como diferentes fontes de argilas com diferentes complexos. Os nanocompósitos foram sintetizados via polimerização *in situ* com diferentes percentuais de argila e comparados com o PE puro. As argilas utilizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e capacidade de troca catiônica (CTC). Os materiais poliméricos obtidos foram caracterizados através de diferentes técnicas, entre elas: Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termo-Gravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e submetidos à Análises Termodinâmico-mecânicas (DMA). As polimerizações foram realizadas em reator Parr, onde avaliou-se a influência do percentual de argila nas propriedades dos nanocompósitos. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização do complexo dicloro-1,4-*bis*-isopropilfenil-acenaftenodiiminaniqueli(II) com a argila Cloisite®15A. As análises de IV mostraram a formação de nanocompósitos PE-argila com cristalinidade maior, melhora as propriedades térmicas observados pelas análises de DSC e melhoras nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PE quando comparado com o PE puro, a análise de TEM comprovou que houve a esfoliação da argila na matriz polimérica.

### Abstract

This work reports the synthesis of PE nanocomposites with clays. The PE nanocomposites were synthesized changing clays source and the catalysts. The polymerization reactions were performed as manner as different incorporation degree of clay in the nanocomposites were achieved and its influence over the PE nanocomposites was evaluated. The properties of these nanocomposites were compared to pure PE. The clays were characterized through X-ray diffraction and cationic exchange capacity. PE nanocomposites were characterized by infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM) and thermodynamic-mechanical analysis (DMA). Polymerization reactions were carried out in a Parr reactor. The complex 1,4-*bis*(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthenediimine-dichloro-nickel(II) activated with methylalumoxane (MAO) showed the bests results. The PE nanocomposites showed improved cristallinity and mechanical properties compared to pure PE. TEM analyses are evidences to PE nanocomposites formation. The enhanced mechanical properties of such nanocompósitos can be justify by the nanometric scale reinforcement due the clay exfoliation in the PE matrix.

**Abreviaturas**

(PVA)	Acetato de polivinila
(PVOH)	Álcool de polivinil
(DMA)	Análise termodinâmico-mecânica
(TGA)	Análise termo-gravimétrica
(DSC)	Calorimetria diferencial de varredura
(CTC)	Capacidade de troca catiônica
( $\chi_c$ )	Cristalinidade do polímero
(DRX)	Difração de raios-X
(DME)	Dimetoxietano
(AAS)	Espectrometria de absorção atômica
(IV)	Espectroscopia de Infravermelho
(FRX)	Fluorescência de raios-X
(FR)	Frequência de rotação
(LDH)	Hidróxidos duplos lamelares
(MM)	Massa molecular
(MAO)	Metilaluminoxano
(TEM)	Microscopia eletrônica de transmissão
(E')	Módulo de armazenamento
(E'')	Módulo de perda
(E*)	Módulo de resistência
(MMT)	Montmorillonita
(PEO)	Óxido de polietileno

(PE)	Polietileno
(LDPE)	Polietileno de baixa densidade
(PMMA)	Polimetilmetacrilato
(PDMS)	poli(dimetilsiloxano)
(PET)	Politereftalato de etila
(PVPyr)	Polivinilpirolidina
(UV)	Radiação ultra-violeta
(RMN)	Ressonância magnética nuclear
(T <sub>m</sub> )	Temperatura de amolecimento
(T <sub>c</sub> )	Temperatura de fusão cristalina
(T <sub>g</sub> )	Temperatura de transição vítrea
(AlEt <sub>3</sub> )	Trietilalumínio
(TC)	Troca catiônica

## 1 Introdução

Com o desenvolvimento de nanocompósitos de nylon/montmorillonita (MMT) por pesquisadores da Toyota, nos anos 90<sup>[1]</sup>, o estudo de materiais nanocompósitos de polímeros reforçados com MMT se tornou um campo de pesquisa extremamente atrativo na área de materiais poliméricos. A introdução, em pequena quantidade, de material que contenha pelo menos uma das três dimensões em escala nanométrica (1-6% em peso) como, por exemplo, silicatos lamelares (argilas), pode melhorar drasticamente diversas propriedades do polímero, como módulo de elasticidade, resistência ao calor, anti-flamabilidade e resistência a permeabilidade a gases<sup>[2]</sup>. Entre várias maneiras de se produzir materiais nanocompósitos de polímero-argila, a polimerização *in situ* tem se mostrado uma rota de síntese muito eficiente.

Pesquisas mostraram melhoras nas propriedades mecânicas em nanocompósitos de polietileno<sup>[3]</sup> empregando argila tratada com uma grande quantidade de metilaluminoxano (MAO) e catalisador de metalloceno impregnado na argila; outros estudos demonstram nanocompósitos de polietileno preparados por meio de fusão<sup>[4]</sup>, onde utilizou-se MAO para ativar complexos de níquel e paládio na presença de argila modificada via troca de íons compensadores de cargas por vários cátions de amônio quaternário. A preparação de nanocompósitos orgânico/inorgânico de polietileno utilizando a polimerização de coordenação *in situ* empregando os catalisadores Ziegler-Natta previamente suportados na superfície da argila são também reportados<sup>[5,6]</sup>. A combinação de catalisadores tradicionais Ziegler-Natta com a argila montmorillonita modificada para preparar nanocompósitos de polipropileno foram recentemente reportados, Mariott *et al*<sup>[7]</sup> utilizaram catalisadores de

metallocenos intercalados na argila para a síntese de nanocompósitos em polimerização *in situ* que inclui argilas delaminadas dispersas na matriz.

Nas três principais rotas, empregadas atualmente, para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila necessitam de várias etapas. Na preparação via solução é necessário solubilizar o polímero em um solvente adequado (grandes quantidades) e, nem todos os polímeros são solúveis, o que dificulta a utilização deste método. A preparação via solução necessita que o polímero seja fundido para haver a obtenção do nanocompósito, com isso pode haver perda das propriedades iniciais do polímero. A polimerização *in situ* empregada até o momento necessita que o complexo seja suportado previamente na argila, aumentando uma etapa de processamento. Neste presente trabalho, uma nova rota de síntese para a polimerização *in situ* de nanocompósitos de polietileno (PE) através da utilização de complexos de níquel  $\alpha$ -diiminas ativados por MAO foi desenvolvida. Diferentes argilas foram utilizadas para a preparação dos nanocompósitos de polietileno sendo estas; montmorillonita natural, montmorillonita protônica (KSF<sup>®</sup>) e montmorillonita Cloisite<sup>®</sup> 15A em diferentes percentuais de peso argila/PE. Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas e também submetidos a análises termodinâmico-mecânicas.



## 2 Revisão Bibliográfica

Desde a primeira produção comercial de poliolefinas, houve muitos avanços na área da catálise de polimerização. Um dos avanços na tecnologia da produção industrial foi o uso de catalisadores homogêneos metalocênicos. Esses, quando comparados com os catalisadores convencionais apresentam maior flexibilidade e versatilidade para a síntese e controle da estrutura das poliolefinas<sup>[8,9,10]</sup>. Outro grande avanço na área da catálise de polimerização de olefinas foi à descoberta dos catalisadores  $\alpha$ -diimina utilizando metais de transição como Ni<sup>[11]</sup> e Pd<sup>[12]</sup>. Brookhart *et al*<sup>[13]</sup> produziram polietileno de alto peso molecular pela primeira vez em 1995, utilizando o Ni(II) em um complexo  $\alpha$ -diimina, reavivando a investigação de complexos de metais de transição com potencial para serem precursores de catalisadores.

Estes novos complexos foram altamente estudados no âmbito acadêmico, onde a pesquisa industrial foi muito estimulada, sendo os estudos direcionados para a área de novos catalisadores e conseqüentemente novas olefinas. O polietileno produzido com esses catalisadores pode apresentar-se amorfo ou semicristalino, quando este apresentar cadeias lineares<sup>[14,15,16]</sup>. As propriedades dos polímeros (produtividade, cristalinidade, propriedades térmicas e mecânicas) são dependentes da estrutura do catalisador (metal ou ligante) assim como, do co-catalisador, da temperatura e da pressão de polimerização utilizadas<sup>[17,18]</sup>.

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal. O polietileno é, provavelmente, o polímero de maior

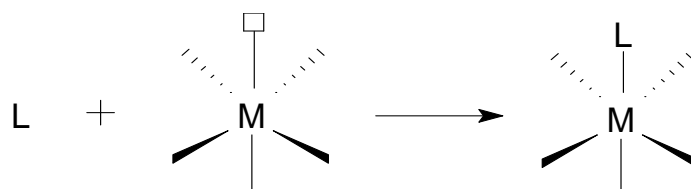
utilização e o mais facilmente encontrável na vida diária. É sem dúvida, o plástico mais popular em todo o mundo. Ele está presente nas sacolas e sacos plásticos, nos frascos de xampu e de iogurtes e, inclusive, nos coletes à prova de balas. É um material tão versátil, mas com uma estrutura muito simples, talvez a mais simples de todos os polímeros comerciais<sup>[19]</sup>.

## 2.1 Reações Catalíticas

Uma reação catalítica pode ser decomposta em etapas elementares, que justapostas (de maneira sucessiva ou paralela) constituem o ciclo catalítico. Estas etapas serão descritas a seguir:

### Coordenação do Ligante e Dissociação

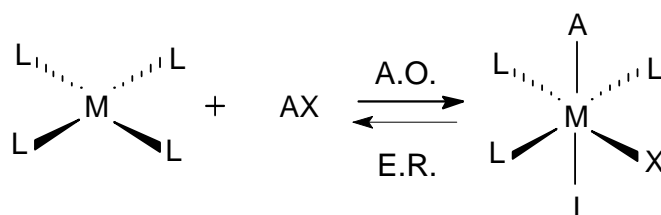
A catálise de transformação de moléculas geralmente requer a facilidade de coordenação de reagentes a íons metálicos e igualmente a facilidade de saída dos produtos da esfera de coordenação. Ambos os processos devem ocorrer com baixa energia de ativação de Gibbs, assim complexos lábeis são necessários. Estes complexos lábeis são coordenados insaturadamente no sentido de eles conterem um sítio de ativação livre, ou mais comumente um sítio de coordenação que está fracamente coordenado (Figura 1).



**Figura 1.** Coordenação de um ligante L ao complexo metálico.

Adição Oxidativa e Eliminação Redutiva

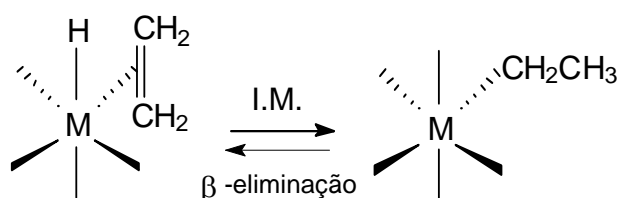
A adição oxidativa de uma molécula AX a um complexo trata-se da dissociação da molécula A-X e a coordenação dos dois fragmentos (Figura 2). A eliminação redutiva é o processo inverso da adição oxidativa.



**Figura 2.** Adição oxidativa e eliminação redutiva em um complexo metálico.

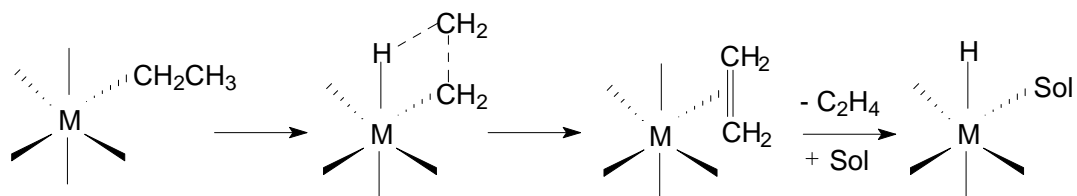
Inserção/Migração e  $\beta$ -Eliminação

Entende-se como sendo a inserção/migração em complexos insaturados, como por exemplo, a migração de um hidreto (H) para produzir um ligante alquila coordenado (Figura 3).



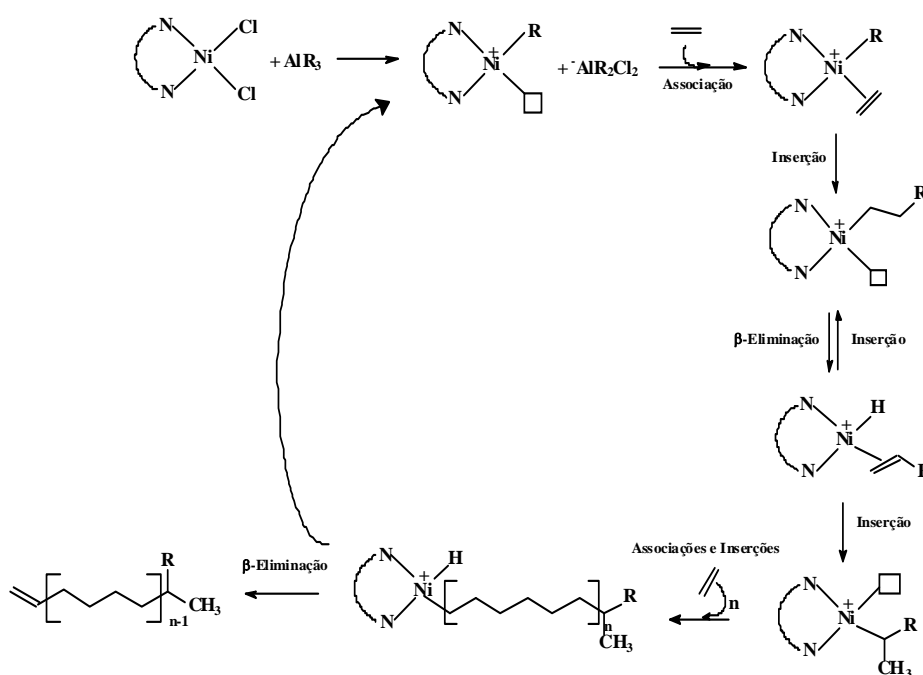
**Figura 3.** Inserção/Migração de um hidreto para a formação de um ligante alquila e  $\beta$ -eliminação de H gerando uma olefina.

O inverso da inserção/migração é a  $\beta$ -eliminação. Reações de eliminação incluem a importante etapa de  $\beta$ - eliminação do hidrogênio. Como pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4.** Representação da reação de  $\beta$ - eliminação de hidrogênio.

Dentre as reações catalíticas, vários estudos são reportados sobre as reações de polimerização. O mecanismo de polimerização do etileno utilizando complexos de Ni(II) e Pd(II)-diimina conduziram para o mecanismo<sup>[20]</sup> proposto na Figura 5.

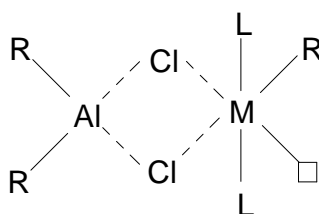


**Figura 5.** Mecanismo proposto para a polimerização do etileno com formação de ramificações curtas.

No mecanismo descrito acima (Figura 5), observa-se que este pode ser descrito através das etapas elementares. Inicialmente há a ativação do complexo pelo co-catalisador (alquil alumínio) e, posteriormente dá-se a etapa de iniciação e posterior propagação da cadeia polimérica. Por fim, ocorre a etapa de terminação ( $\beta$ -eliminação) e regeneração do catalisador.

## 2.2 Influência do Composto Alquilalumínio

Haletos de alquilalumínio são os co-catalisadores mais comumente usados nas reações de polimerização. Além das propriedades de ácidos de Lewis, estes haletos podem exercer funções de agente alquilante, agente redutor e estabilizante da espécie cataliticamente ativa, através da formação de complexos bimetalicos. A estrutura para a espécie ativa em oligo/polimerizações envolvendo catalisadores homogêneos do tipo Ziegler-Natta pode ser observada a seguir:



Diferentes explicações têm sido sugeridas para justificar o efeito do ácido de Lewis: (a) liberação de uma posição de coordenação livre no metal de transição por dissociação do complexo dimérico ou competição com um ligante aniônico ou neutro, (b) aumento da carga positiva do metal, (c) liberação de um próton<sup>[21]</sup>.

### 2.3 Materiais nanocompósitos

Materiais nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais que envolvem a dispersão de materiais em nano-escala em uma matriz. Nanocompósitos são combinações entre uma matriz e partículas que atuam como enchimento<sup>[22]</sup>. Pode-se distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo de que maneira, e da quantidade de partículas que estão dispersas no mesmo. Materiais que apresentam três dimensões em escala nanométrica podem ser exemplificados com as nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo método sol-gel *in situ*, ou pela polimerização promovida diretamente da superfície delas, entre outros. Quando duas dimensões estão na ordem de nanômetros formando materiais de formas alongadas, os nanotubos de carbono servem como exemplo. O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apresentar uma dimensão na escala de nanômetro, por exemplo, as argilas esfoliadas ou intercaladas. Nanocompósitos de polímeros são comumente baseados em matrizes de polímeros reforçadas com nano-enchimentos tais como sílica<sup>[23]</sup>, esferolitas<sup>[24]</sup>, zeólitas<sup>[25]</sup>, entre outros. Nanocompósitos que apresentam uma fase ultrafina, tipicamente na faixa de 1-100 nm, apresentam melhorias em suas propriedades quando comparados com micro e macro-compósitos<sup>[26]</sup>.

Materiais nanocompósitos são obtidos quase exclusivamente pela intercalação do polímero dentro das galerias dos silicatos. Há uma grande variedade de argilas (*silicatos lamelares*) sintéticas ou naturais, que são capazes de satisfazer as condições específicas, para intercalação de polímeros. A ciência dos materiais em particular utiliza o termo nanocompósitos em duas áreas distintas: cerâmicas e polímeros.

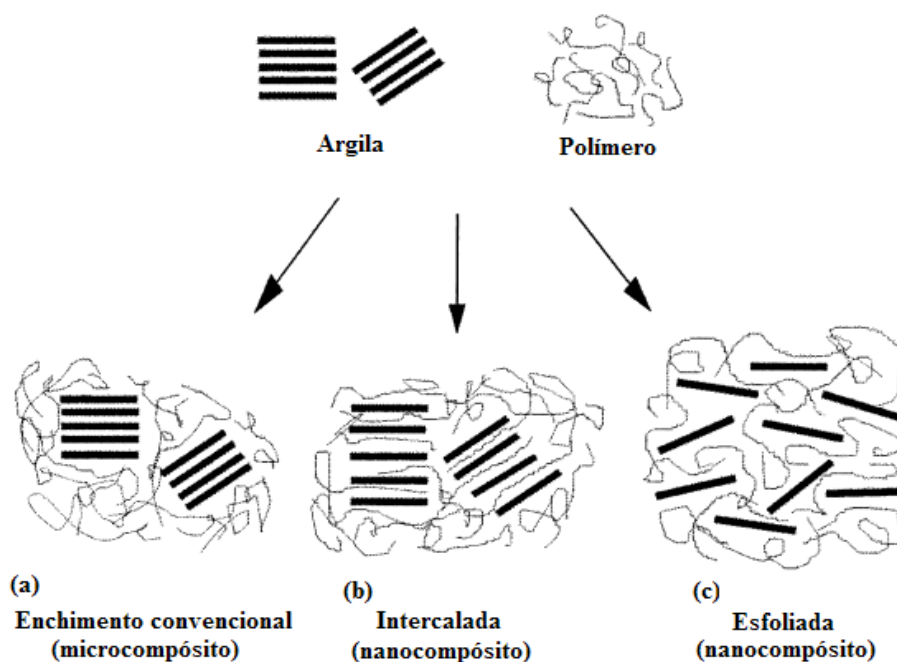
Recentemente, muita atenção foi dada para os nanocompósitos poliméricos, especialmente para os polímeros com argilas naturais<sup>[27]</sup>. Estes representam uma alternativa

racional para polímeros convencionais, empregando uma mínima adição (<6 %) de argila originam polímeros com maior dureza, viscosidade<sup>[28]</sup>, melhor tenacidade, maior resistência ao fogo e a ignição<sup>[29]</sup>, peso reduzido, melhorias nas propriedades mecânicas<sup>[30]</sup>, boa transparência, maior estabilidade térmica, grande decréscimo na permeabilidade a gases<sup>[28]</sup>, dentre outras propriedades.

Estes materiais polímero-argila foram divididos em três tipos gerais (Figura 6):

- a) microcompósitos convencionais: onde a argila age como um enchimento convencional;
- b) nanocompósitos intercalados: consistindo de uma inserção regular de polímero entre as camadas de argila e;
- c) nanocompósitos esfoliados: onde camadas de 1 nm de espessura são dispersas nas matrizes de polímero formando uma estrutura monolítica em microescala.

São os nanocompósitos esfoliados que conferem o maior interesse, pois estes fazem com que aumentem as interações entre o polímero e a argila, devido a esta apresentar maior área superficial de contato.



**Figura 6.** Estruturas idealizadas dos compósitos de polímero-argila<sup>[2]</sup>.

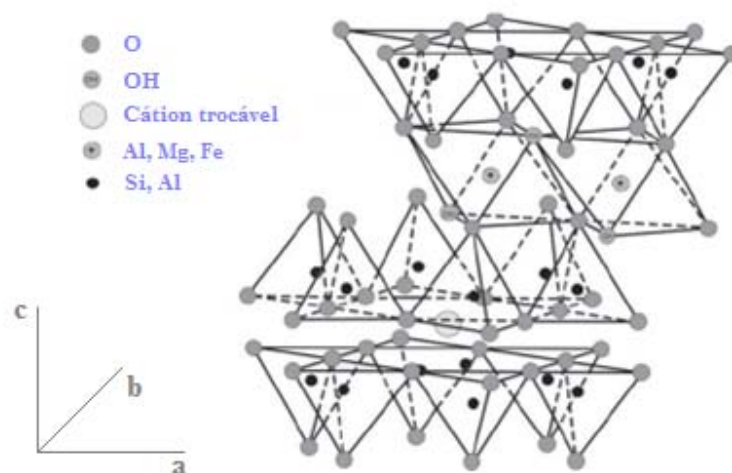
## **2.4 Silicatos lamelares**

O termo genérico "silicatos lamelares" refere-se a argilas naturais. Define-se como argila<sup>[31]</sup> uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por minerais argilosos cristalinos, mas podendo conter também minerais que não são considerados minerais argilosos (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e impurezas.

Os minerais argilosos são silicatos de alumínio/magnésio hidratados (podendo conter outros elementos como cálcio, sódio, ferro, potássio, entre outros) de estrutura cristalina laminar ou fibrosa<sup>[32]</sup>. Tanto as argilas naturais quanto as argilas sintéticas têm sido usadas para a síntese de nanocompósitos.

Este trabalho focou-se na argila denominada montmorillonita pertencente à família da esmectita que compreende também os minerais argilosos: beidellita, hectorita e sauconita. Descoberta em 1847 na França (Montmorillon) por Damour e Salvetat, é atualmente a argila mais utilizada como nanoenchimento. Na sua forma natural, a montmorillonita contém variadas fases de outros materiais como: zeólitas, biotita, quartzo, feldspato, zirconita e outros minerais. A estrutura da montmorillonita pode ser observada na Figura 7.





**Figura 7.** Representação esquemática da estrutura da argila montmorillonita (argilomineral 2:1).

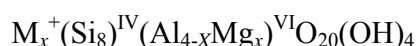
Observa-se na Figura 7 as duas folhas tetraédricas e a folha central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, formando a lâmina 2:1. As lâminas crescem nas direções dos eixos **a** e **b**, e estão empilhadas com alguma ordem, ao longo do eixo **c**. Entre as lâminas se encontram os cátions interlamelares compensadores de carga hidratados.

Nas esmectitas pode existir substituição isomórfica numa percentagem moderada de silício por alumínio nas posições tetraédricas (beidelitas), e a população das posições octaédricas pode ser de alumínio (montmorillonita) e outros, isoladamente ou em combinação<sup>[32]</sup>.

A população das posições catiônicas é tal, que as lâminas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de carga positiva, que é compensada por cátions anidros ou hidratados alojados entre as lâminas estruturais, esta carga negativa do mineral argiloso se define como capacidade de troca catiônica (CTC) podendo estar localizada na folha octaédrica e/ou tetraédrica do mineral argiloso. O cátion  $M^+$  que balanceia a carga negativa

pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, é expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila. O espaçamento entre as lamelas varia com a natureza do cátion interlaminar, com a quantidade de água disponível e com a presença de outras moléculas polares. A sobreposição das camadas leva à formação de lacunas regulares de van der Waals denominadas intercamadas ou galerias. A soma da espessura de uma única camada (9,6 Å) e a lacuna intercamada representam a unidade repetitiva do material multicamada, o então chamado espaçamento-d (d-spacing) ou espaçamento basal. O espaçamento-d entre as unidades sílica-alumina-sílica para uma Na-montmorillonita varia de 9,6 Å para a argila no estado colapsado até 20 Å quando a argila está dispersa em solução aquosa<sup>[33]</sup>.

A montmorillonita tem com fórmula teórica:



$x$  é a carga da lâmina ( $0,6 < x < 1,2$ )<sup>[21]</sup>. A capacidade de troca catiônica da argila montmorillonita varia de 80 a 150 meq/100g de argila<sup>[34]</sup>, podendo ser determinada por diferentes métodos<sup>[35]</sup>.

## 2.5 Síntese de nanocompósitos polímero argila

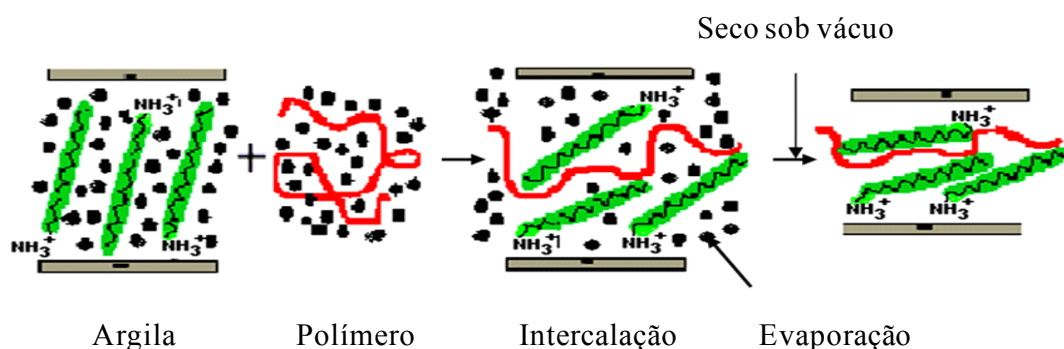
Diferentes métodos são conhecidos para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila, dentre eles três podem ser destacados: (a) esfoliação/intercalação via solução, (b) intercalação através da fusão do polímero e, (c) intercalação/esfoliação via polimerização *in situ*.

### 2.5.1 Nanocompósitos via solução.

Esta técnica foi extensamente usada para produzir nanocompósitos polímero argila intercalados. Para isto, polímeros solúveis em água eram utilizados<sup>[36]</sup> como por exemplo álcool de polivinil (PVOH)<sup>[37]</sup>, óxido de polietileno (PEO)<sup>[38]</sup> ou polivinilpirrolidina (PVPyr)<sup>[39]</sup>. Nanocompósitos polímero-argila podem também ser sintetizados utilizando o solvente orgânico. PEO intercalado em montmorillonita sódica por dispersão em acetonitrila<sup>[40]</sup>, permitindo a incorporação do polímero dentro das camadas da argila, aumentando o espaçamento basal da argila de 0,98 nm para 1,36 nm, o que comprova a intercalação do polímero na argila.

Figura 8 representa esquematicamente esta rota de síntese.

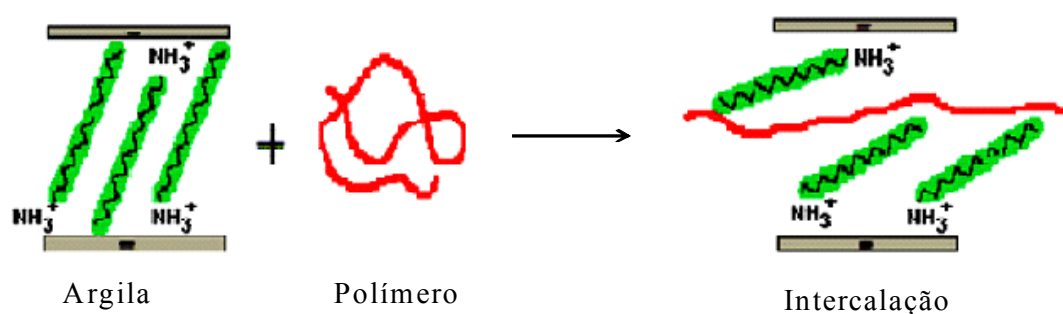
Em primeiro lugar a argila é dispersa em um solvente polar, com a finalidade de formarem estruturas que se incham quando tratadas com alquilamônios. Em seguida, o polímero, que está dissolvido no mesmo solvente, é adicionado ocorrendo então a dispersão da argila na matriz e, ocasionando a intercalação do polímero entre as camadas da argila<sup>[41]</sup> que é seguida da evaporação do solvente.



**Figura 8.** Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via solução polimérica.

### 2.5.2 Intercalação por fusão

Este método baseia-se em misturar um polímero fundido com uma argila tratada organicamente, ou seja, uma organoargila, obtendo assim um material nanocompósito polímero-argila<sup>[42,43]</sup>. A Figura 9 ilustra este processo.



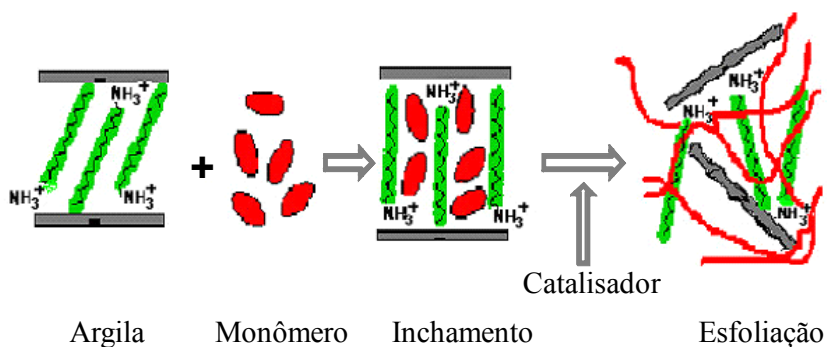
**Figura 9.** Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos polímero-argila via fusão.

O grande potencial de aplicação deste método na indústria está tornando o processo de intercalação muito atrativo. Dentre os polímeros argilas sintetizados por este método estão o polietileno<sup>[29]</sup>, a poliamida<sup>[30]</sup>, o poliestireno<sup>[44]</sup> entre outros. Porém, Balazs *et al*<sup>[45]</sup> demonstraram que é possível haver intercalação de um polímero com uma argila natural, não modificada organicamente. Eles demonstraram que é teoricamente possível promover a esfoliação de uma argila em uma matriz polimérica por fusão, desde que, se inclua na matriz uma pequena quantidade de polímero que apresente um grupo funcional terminal, que teria como função interagir fortemente com as camadas da argila.

### 2.5.3 Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos de polímero-argila. A Figura 10 demonstra esquematicamente este

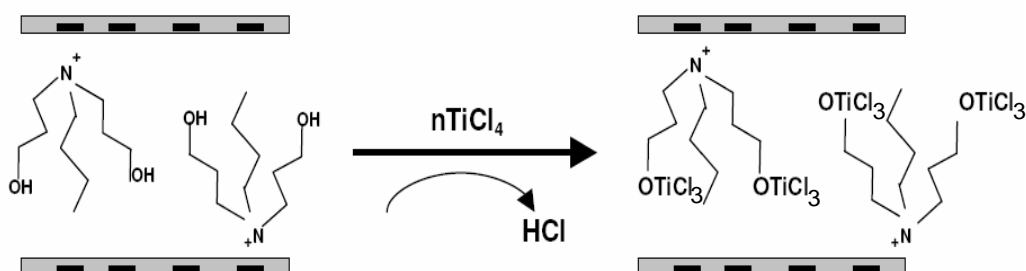
método. Primeiramente ocorre o inchamento da organoargila com o monômero, a partir deste ponto dá-se o início da reação. O que difere este método é que a polimerização ocorre entre as camadas da argila, esperando-se assim que ocorra a esfoliação da argila.



**Figura 10.** Representação esquemática da preparação de nanocompósitos polímero-argila via polimerização *in situ*.

Através deste método, vários nanocompósitos polímero-argila podem ser sintetizados, como por exemplo, o polietileno<sup>[46]</sup>.

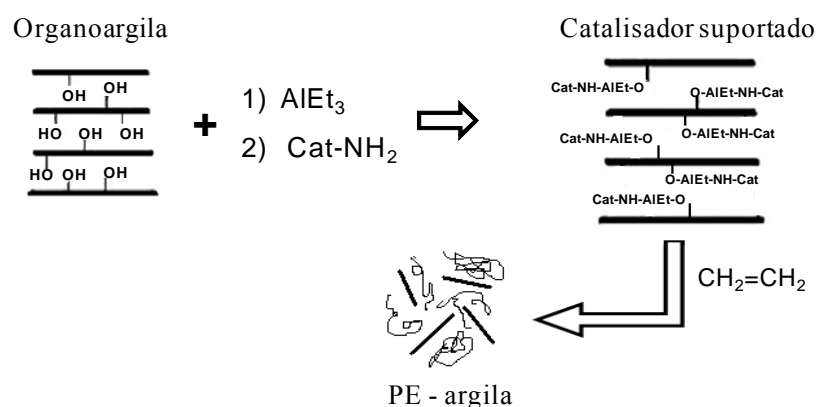
Outro método de polimerização *in situ* utiliza catalisadores de coordenação. Neste método o catalisador é impregnado entre as lamelas da organoargila. A Figura 11 representa este tipo de polimerização.



**Figura 11.** Impregnação do catalisador de coordenação entre as lamelas da argila, formando o catalisador suportado para preparação de nanocompósitos polímero-argila via polimerização *in situ*.

Reações de polimerização empregando o método representado na figura anterior, utilizando catalisadores de metais de transição etilaminoxano-ativados incorporados entre as camadas do silicato demonstraram em vários trabalhos que houve a esfoliação da argila, como exemplo pode-se citar o polietileno<sup>[47]</sup> e o polipropileno<sup>[48,49]</sup> entre outros.

Recentemente He *et al*<sup>[50]</sup> propuseram uma nova estratégia de preparação *in situ* para nanocompósitos de polietileno utilizando catalisador de níquel  $\alpha$ -diimina e  $AlEt_3$  como co-catalisador, o qual também tinha como função ativar a organoargila. A rota proposta está representada na Figura 12.



**Figura 12.** Esquema representativo da rota proposta por He *et al*<sup>[50]</sup> para preparação *in situ* de nanocompósitos de PE.

Novos estudos apresentam a preparação *in situ* de nanocompósitos de PE utilizando hidróxidos duplos lamelares (LDHs) de Zn-Al, onde o complexo é suportado no O-ZnAl-LDH e então posteriormente realiza-se a polimerização<sup>[51]</sup>.

## 2.6 Propriedades Físicas dos nanocompósitos

### 2.6.1 Propriedades Mecânicas

Trabalhos demonstram que os materiais de nanocompósitos de polímero-argila apresentam melhoras nas propriedades mecânicas quando comparados a polímeros convencionais. Abdalla *et al*<sup>[30]</sup> obtiveram um maior valor no resultado do módulo de elasticidade dos materiais nanocompósitos do que dos polímeros convencionais, sendo que os melhores resultados obtidos foram quando somente 2,5% de argila foram empregados. Chiou *et al*<sup>[52]</sup> em seus estudos com diferentes percentagens de argila, contendo diferentes intercalantes, descreveram que a melhoria nos resultados no módulo de elasticidade ocorreram nos polímeros que continham quantidades de argila menores do que 5%. Vários são os trabalhos que reportam melhorias mecânicas nos nanocompósitos ao serem comparados com os polímeros convencionais. Porém, estudos mostram que o aumento excessivo do percentual de argila em solução diminui a performance destes materiais. Zhang e Wilkie<sup>[53]</sup> demonstraram que conforme houve o aumento no percentual de argila ocorreu um decréscimo na resistência mecânica tanto no polietileno como também no polipropileno. Este decréscimo foi associado ao efeito da diminuição da plasticidade que surgiu no material.

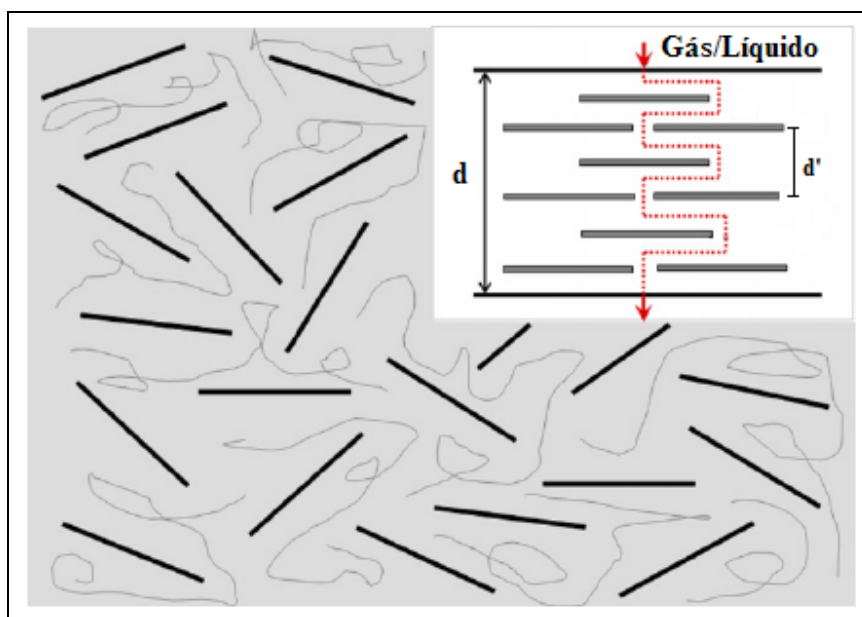
A preparação de nanocompósitos de PE *in situ* com a adição de um silicato natural fibroso (Palygorskite), onde os catalisadores Ziegler-Natta foram incorporados, apresentou maior aumento nas propriedades mecânicas dos PE do que a preparação dos nanocompósitos via fusão<sup>[5]</sup>.

Estudos mecânicos em nanocompósitos de PE de baixa densidade preparados via fusão na presença da argila Cloisite® 15A (10%) realizados por Rezanejad *et al*<sup>[54]</sup> demonstraram que o LDPE apresentou aumento nos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) de aproximadamente 300%, isto devido à incorporação da argila na matriz do PE aumentar a elasticidade e plasticidade do nanocompósito. Estudos realizados por Gopakumar *et al*<sup>[55]</sup> apresentam melhorias nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de polietilenos preparados via fusão, e, atribuem as melhorias, a esfoliação da argila na matriz polimérica.

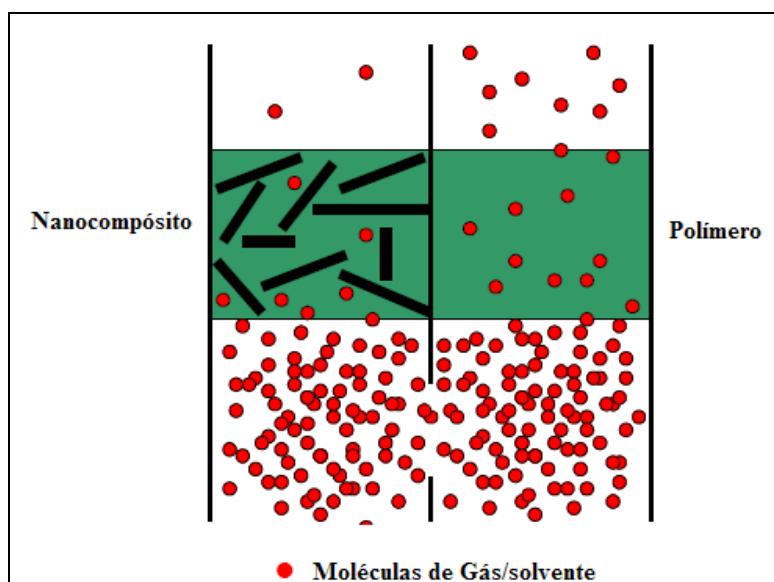
### 2.6.2 Propriedades de Barreira

A permeabilidade a gás ou líquido dos nanocompósitos esta baseada nas propriedades de barreira dos mesmos. Acredita-se que as argilas aumentam as propriedades de barreira criando um “caminho tortuoso” (Figura 13). Estes caminhos retardam o processo de difusão das moléculas de gás pela matriz polimérica. O benefício direto da formação de tal caminho é observado claramente em nanocompósitos de poliamida nos quais, com uma fração pequena de argila o polímero exibiu redução na permeabilidade de gases pequenos, por exemplo ( $O_2$ ,  $H_2O$ , He,  $CO_2$ , e vapores de acetato de etila). Comparando nanocompósitos preparados com argilas com várias relações, a permeabilidade diminuiu com a relação crescente argila/polímero<sup>[56]</sup>. (Figura 14).





**Figura 13.** Modelo representando o “caminho tortuoso” obtido em um nanocompósito polímero-argila.



**Figura 14.** Exemplo da diferença da difusão em um polímero e em um nanocompósito.

### 2.6.3 Propriedades Térmicas

Outra propriedade altamente interessante exibida por nanocompósitos polímero-argila é uma melhora nas propriedades térmicas quando comparados a polímeros convencionais (puros), e também a habilidade que apresentam de retardar a propagação de chama em níveis baixos. A mudança da temperatura de degradação de nanocompósitos pode ser atribuída a uma diminuição da permeabilidade do oxigênio e da permeabilidade/difusividade de produtos voláteis que causam degradação, devido à incorporação homogênea da argila na matriz. A estabilidade térmica dos nanocompósitos melhora sistematicamente com o aumento da argila, até um percentual de 5%<sup>[57]</sup>.

Em 1965 Blumstein<sup>[58]</sup> reportou melhorias nas propriedades térmicas de um nanocompósito polímero-argila, combinando polimetilmetacrilato (PMMA) com a argila MMT em uma fração de 10%. As indicações do aumento nas propriedades térmicas foram claras, Blumstein demonstrou que o nanocompósito de PMMA resistiu à degradação térmica em condições que o PMMA puro iria degradar-se completamente.

Desde então, e mais particularmente nos anos noventa, vários autores tiveram especial atenção para a estabilização térmica dos nanocompósitos. Burnside *et al*<sup>[59]</sup> analisaram por TGA (sob fluxo de nitrogênio) a estabilidade térmica do poli(dimetilsiloxano) no qual 10% de organo-MMT foi introduzido formando o nanocompósito. Quando compararam PDMS puro com o nanocompósito de PDMS através das análises de TGA observaram perda de peso em uma temperatura muito mais alta para o nanocompósito. Os autores atribuíram o aumento da estabilidade térmica à dificultada

difusão dos produtos voláteis de decomposição, como um resultado direto da diminuição da permeabilidade normalmente observada em nanocompósitos esfoliados.

O aumento da estabilidade térmica também foi reportado para nanocompósitos preparados por polimerização via esfoliação-adsorção de metilmetacrilato e estireno na presença de MMT-Na hidratada. Em ambos os casos, houve aumento da temperatura de decomposição dos polímeros nanocompósitos<sup>[3]</sup>. Através do método via fusão, Calgano *et al*<sup>[60]</sup> demonstraram melhorias nos nanocompósitos de PET produzidos com as argilas Cloisite<sup>®</sup> 15A, 30B e 10A, demonstrando um aumento na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do polímero. O aumento na temperatura de cristalização dos nanocompósitos foi relacionado à heterogeneidade de dispersão da argila no PET, resultado dos diferentes efeitos de nucleação, onde a diferença de morfologia das argilas resulta em um número maior de núcleos (camadas interlamelares da argila). Estudos comparativos entre PE puro, nanocompósitos PE-MMT-Na<sup>+</sup> e MMT modificada com diferentes sais de amônio quaternário, preparados via intercalação por fusão, foram realizados por Araújo *et al*<sup>[61]</sup>. Os resultados obtidos demonstram uma maior estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados com os PE puros.

#### 2.6.4 Propriedades Ópticas

Por apresentarem lamelas de 1nm de espessura, as argilas são classificadas como materiais nanométricos quando esfoliadas. Assim, quando as lamelas das argilas são dispersas em uma matriz polimérica, o resultando é a obtenção de um nanocompósito transparente a luz visível. Análises de UV/visível de PVA puro e de nanocompósitos de PVA-MMT com 4 e 10% de MMT demonstram nos espectros de transmissão que a região

do visível não é afetada pela presença das lamelas das argilas, mantendo a alta transparência do PVA puro. Para comprimentos de onda na região do UV, há forte absorção, resultando em baixa transmissão de luz. Vários outros polímeros também demonstram transparência óptica depois de preparação de nanocompósitos polímero argila<sup>[44]</sup>.

## **2.7 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanocompósitos preparados através da polimerização *in situ* do eteno catalisada por diferentes complexos  $\alpha$ - ou  $\beta$ -diiminas de níquel na presença de argilas (Montmorillonita Natural, KSF<sup>®</sup> e Closite<sup>®</sup> 15A), visando melhorar as propriedades (térmicas e mecânicas) dos nanocompósitos resultantes preparados através de uma nova rota de síntese.

### 3 Materiais e Métodos

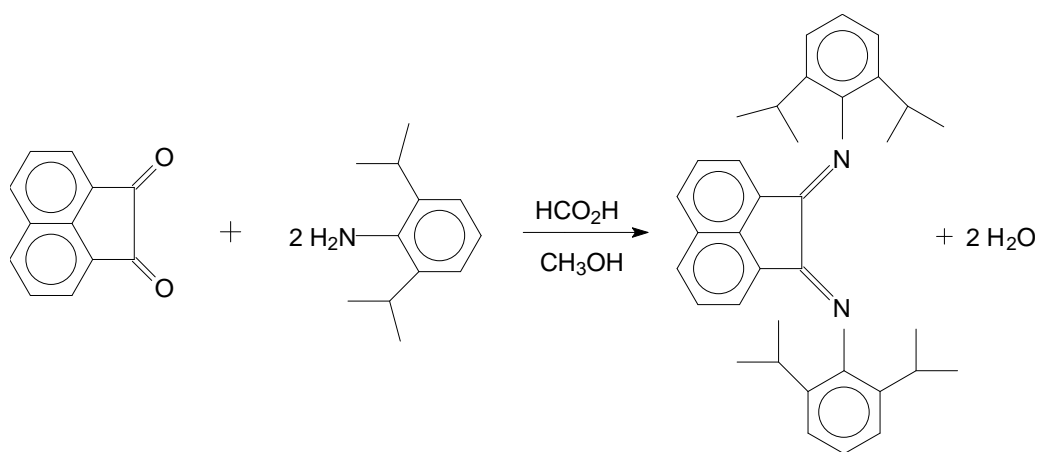
Para estudar os materiais nanocompósitos de polímero-argila dois diferentes complexos foram testados. Os complexos utilizados para realização das reações de polimerizações foram sintetizados em tubos Schlenk, sob atmosfera inerte de argônio da seguinte maneira:

#### 3.1 Síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina.

Para a síntese deste ligante foram utilizados os seguintes materiais<sup>[11]</sup>:

- Acenaftenoquinona (Sigma-Aldrich, 96%);
- Ácido fórmico (Aldrich, grau teórico);
- Álcool metílico (Vetec, P.A.);
- 2,6-diisopropilanilina (Aldrich 90%).

A Reação esquemática de síntese pode ser observada na Figura 15.



**Figura 15.** Representação da síntese do ligante 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina.

**Procedimento de síntese:**

Adicionou-se 9,0 mmol (1,7 g) de acenaftoquinona ( $C_{12}H_6O_2$ , MM= 182,18 g/mol) em 55 mL de álcool metílico, e, logo em seguida adicionou-se 19,1 mmol (4,0 mL) de 2,6-diisopropilanilina (MM=177,29 g/mol,  $\rho= 0,939$ , 90%) e, 1,0 mL de Ácido fórmico, essa solução ficou sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente.

A solução resultante foi então concentrada até aproximadamente 50 mL, filtrada e o sólido recolhido lavado três vezes com de álcool metílico (10 mL). Seca-se o sólido sob vácuo até massa constante.

**3.2 Síntese do complexo dicloro(dimetoxietano)níquel(II).**

Preparação;

- (a)- Obtenção do  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  a partir do  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich)
- (b)- Secagem de 1,2-dimetoxietano (Aldrich, 99%) com  $Na^0$  e destilação;
- (c)- Secagem e destilação de hexano (Vetec P.A.) com  $Na^0$ ;
- (d)- Secagem e destilação de trietilortoformiato (Aldrich, 99%) com  $CaCl_2$ ;

**Procedimento de síntese** <sup>[62]</sup>.

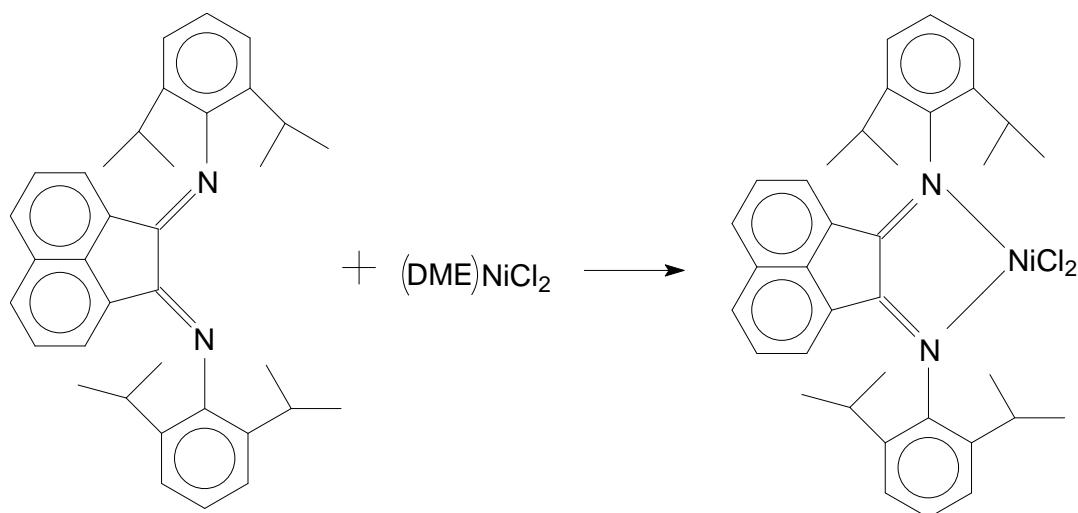
Em um balão de vidro de 250 mL adicionou-se o  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (7 g, MM = 237,7 g/mol) que é submetido a aquecimento de 80 °C sob refluxo. O cloreto de níquel hexahidratado apresenta coloração verde, e quando obtido o  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  (4,8 g, MM = 165,7 g/mol) este apresenta uma coloração amarela.

Posteriormente adiciona-se o  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4,8 g) juntamente com o DME (14,8 mL) e trietilformiato (10,8 mL) em um Schlenk sob argônio, esta mistura permanece em refluxo em 80 °C por 2 horas (suspensão com tonalidade amarela clara). Filtra-se a suspensão em um funil Schlenk sob argônio, lava-se o sólido retido com DME e hexano (10 mL cada) e seca-se com corrente de argônio e pouco vácuo.

### 3.3 Síntese do complexo dicloro-1,4-bis-isopropilfenilacenaftenodiiminaníquel(II).

#### Procedimento de síntese<sup>[13]</sup>:

Dissolve-se a diimina (2,3 g, 4,6 mmol) em 30 mL de diclorometano (seco e destilado com  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) em um Schlenk sob argônio. A esta solução adiciona-se uma suspensão de  $(\text{DME})\text{NiCl}_2$  (1,0 g, 4,6 mmol) em 60 mL de diclorometano. Esta reação permanece sob agitação durante 24 horas. Após este período, evapora-se o solvente a vácuo e lava-se o sólido 3 vezes com 10 mL de hexano e finalmente seca-se sob vácuo até peso constante. A reação de formação do complexo esta representada na Figura 16.



**Figura 16.** Representação da síntese do complexo dicloro-1,4-bis-isopropilfenilacenaftenodiiminaníquel(II).

### **3.4 Síntese do ligante 1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina.**

Para a síntese deste ligante foram utilizados os seguintes reagentes:

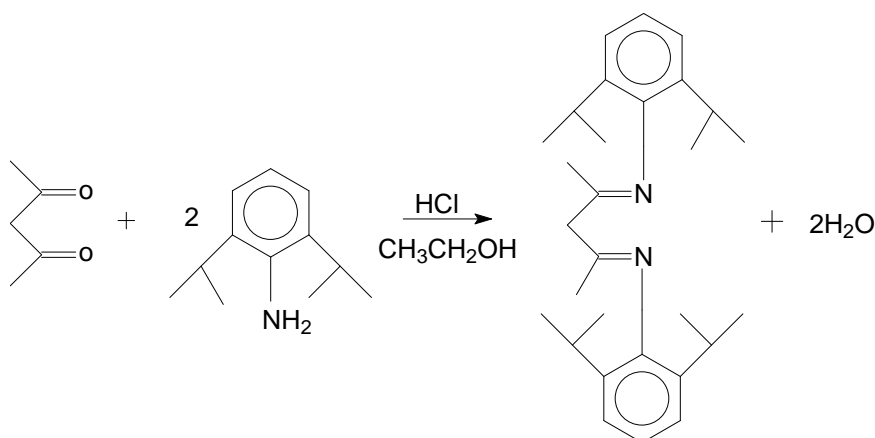
- Ácido clorídrico, (Nuclear 36%);
- Álcool etílico P.A. (Vetec);
- Carbonato de sódio P.A. (Vetec)
- Diclorometano P.A. (Nuclear)
- Metanol P.A. (Nuclear)
- Sulfato de sódio P.A. (Vetec)
- 2,6-diisopropilanilina (Fluka, 90%);
- 2,4-pentanodiona (Aldrich, 99%);

#### Procedimento de síntese<sup>[63]</sup>:

Em um balão de vidro de 1 L adiciona-se álcool etílico (600 mL), posteriormente adiciona-se 2,4-pentanodiona (15 mL) juntamente com 2,6-diisopropilanilina, finalmente adiciona-se ácido clorídrico (12 mL), esta solução permanece em refluxo e aquecimento a 80 °C por 72 horas. Concentra-se a solução em rotaevaporador até aproximadamente 300 mL, a esta solução adiciona-se cerca de 200 mL de diclorometano e então agita-se por 3 minutos. Posteriormente, adiciona-se uma solução de carbonato de sódio, e então em uma pêra de separação de 2 L realiza-se a extração da fase orgânica. A esta fase adiciona-se sulfato de sódio anidro e agita-se por 5 minutos. Após este período filtra-se e evapora-se o solvente. Em seguida lava-se o sólido obtido com álcool metílico. Após filtra-se a adiciona-se diclorometano até dissolver todo o ligante, isto ocorrido, adiciona-se novamente álcool



metílico para haver a recristalização do ligante, (repete-se o procedimento até o que o álcool metílico passe pelo filtro com aspecto incolor). Posteriormente o ligante é seco a vácuo até peso constante. A reação de formação do ligante 1,5-*bis*(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina está representada na Figura 17.



**Figura 17.** Representação da síntese do ligante 1,5-*bis*(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina.

### 3.5 Síntese do complexo *bis*(acetonitrila)dibromoníquel(II)<sup>[64]</sup>

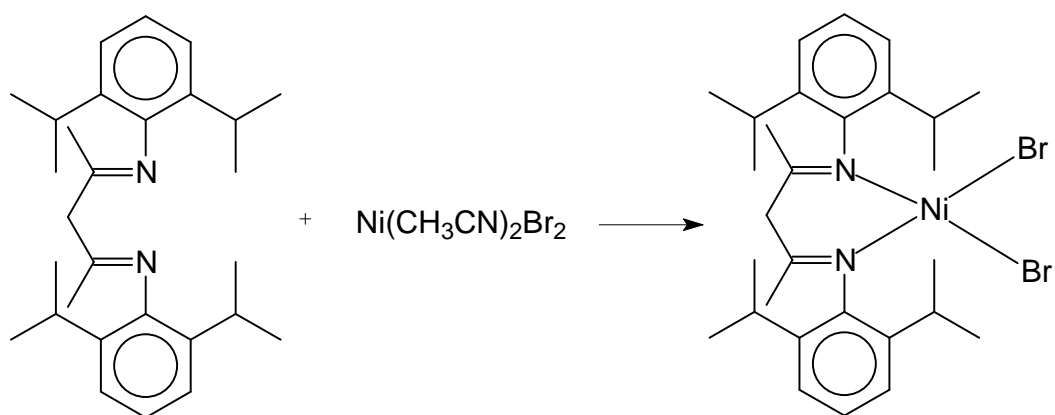
Em Schlenk de 250 mL adiciona-se 240 mL de acetonitrila e em seguida adiciona-se o NiBr<sub>2</sub> anidro (4,52 g). Esta suspensão permanece sob refluxo a 80°C até apresentar uma coloração com tonalidade azul-petróleo (aproximadamente 4 horas).

A solução final é então concentrada a vácuo até aproximadamente 40 mL, logo após filtra-se e lava-se o sólido resultante 3 vezes com CH<sub>3</sub>CN (10mL cada), posteriormente seca-se sob fluxo de argônio.

### 3.6 Síntese do complexo dibromo-1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiiminaníquel(II).

#### Procedimento de síntese:

Procedimento baseado em Feldman *et al*<sup>[633]</sup>. Em um Shlenk de 250 mL adiciona-se o ligante 1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina (1,28g, 3,08 mmol) juntamente com 40 mL de diclorometano. A esta solução adiciona-se (0,914g, 3,08 mmol) de Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Esta solução é então submetida à agitação magnética por 72 horas a temperatura ambiente. Após decorrido o tempo de síntese concentra-se a solução até aproximadamente 15 mL e filtra-se em um funil Schlenk, evapora-se o solvente percolado no filtro a vácuo, o sólido resultante (tonalidade roxo claro) é o complexo de níquel. O esquema da reação esperada pode ser observado na Figura 18.



**Figura 18.** Representação da reação esperada para a síntese do complexo dibromo-1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiiminaníquel(II).

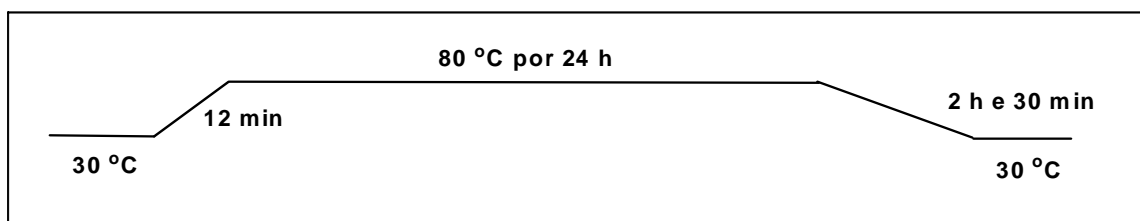
Caso haja a necessidade de fazer-se a recristalização do complexo a mesma pode ser realizada da seguinte maneira:

### 3.7 Recristalização do complexo dibromo-1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminaníquel(II).

Dissolve-se o complexo em diclorometano. A recristalização dá-se com hexano a aproximadamente -90 °C (adiciona-se hexano muito lentamente até total recristalização do complexo). Posteriormente retira-se o sobrenadante (marrom) e seca-se sob vácuo o sólido resultante.

### 3.8 Pré-tratamento térmico das argilas Montmorillonita Natural, Montmorillonita KSF<sup>®</sup> e Cloisite<sup>®</sup>15A.

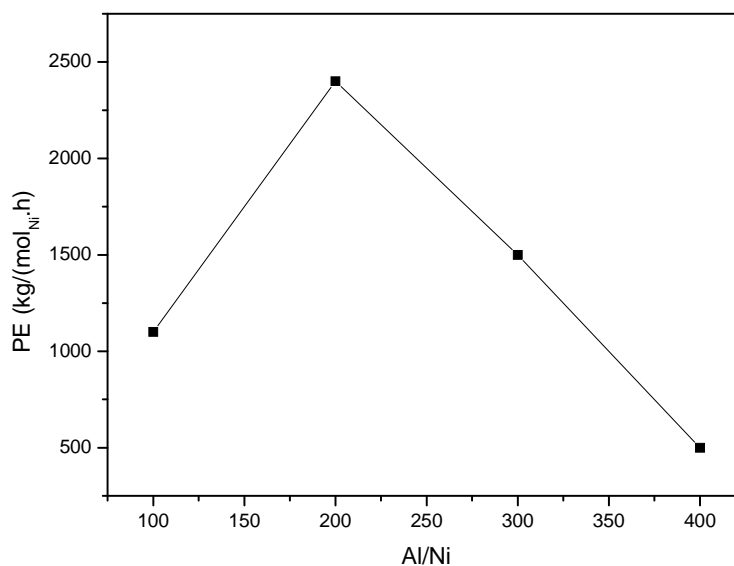
Todas as argilas utilizadas nos estudos dos nanocompósitos de polímero-argila foram previamente ativadas em forno marca Sanchis sob alto vácuo. Por ativação de argila pode-se entender como sendo a secagem da mesma, ou seja, a argila sofre um tratamento térmico com o objetivo de retirar o máximo de água contida, pois a água pode desativar o sistema catalítico. Durante o tratamento térmico a argila fica submetida sob vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  mbar sob uma temperatura de 80°C durante 24 horas. Uma representação esquemática do tratamento térmico está descrita na Figura 19.



**Figura 19.** Esquema representativo do tratamento térmico (ativação) na qual as argilas foram submetidas.

### 3.9 Polimerização do etileno sem a presença de argila.

Reações com diferentes razões Al/Ni foram estudadas com a finalidade de encontrar a melhor produtividade versus relação Al/Ni (Figura 20), obtendo-se a melhor razão para a polimerização do etileno igual a Al/Ni = 200 para o complexo Brookhart.



**Figura 20.** Estudo da obtenção da melhor relação Al/Ni para a polimerização do etileno.

Para a síntese de polietilenos sem a presença de argila foi empregada a seguinte metodologia:

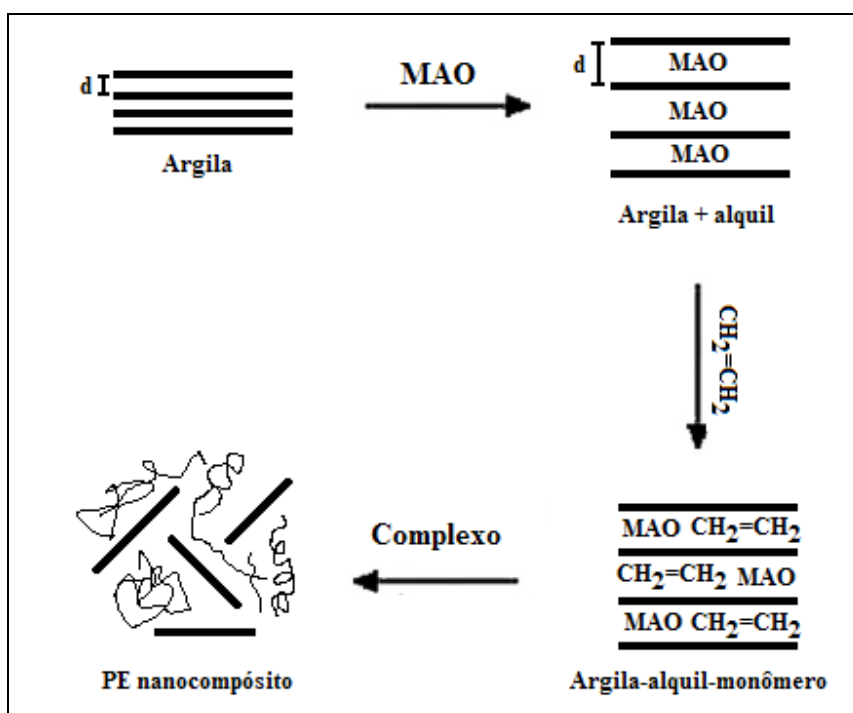
- Primeiramente adicionou-se 90 mL de ciclohexano (de um total de 100 mL) juntamente com o co-catalisador (MAO) em um reator de aço inox Parr com capacidade de 400 mL, neste, durante 5 minutos, adicionou-se o gás etileno com uma pressão de 6 atm visando que houvesse monômeros dissolvidos no solvente de síntese. Após este período despressurizou-se o reator, e posteriormente os 10 mL restantes de ciclohexano no qual o complexo fora dissolvido são adicionados ao reator onde novamente sob a pressão de 6 atm do gás etileno dá-se a reação durante o período de 1 hora. Ao final, o reator é

despressurizado e adiciona-se uma solução de etanol acidificado (HCl 5%) afim de encerrar a reação. O polietileno produzido é então lavado com água e etanol e seco em estufa a vácuo a 60°C até peso constante (aproximadamente 48 horas).

### **3.10 Polimerização do etileno na presença de argila.**

A metodologia empregada para a síntese de materiais nanocompósitos de polímero-argila é semelhante à utilizada na síntese de polietileno puro, a diferença está justamente na adição da argila ao meio reacional, aumentando o tempo reacional em uma hora. Para as reações de polimerização na presença de argila, adicionou-se ao reator Parr os 90 mL de ciclohexano juntamente com a argila e o alquilalumínio, os quais ficaram sob agitação mecânica acionada magnéticamente durante 1 hora. Após este período, o procedimento é o mesmo ao empregado na síntese do polietileno na ausência de argila.

A nova rota de preparação *in situ* de nanocompósitos de PE deste trabalho assemelha se com a rota proposta por He *et al*<sup>[46]</sup>, porém o complexo não é previamente suportado na argila. A Figura 21 ilustra esquematicamente o processo utilizado para a realização deste trabalho.



**Figura 21.** Representação do processo de polimerização *in situ* proposto neste trabalho.

### 3.11 Técnicas de caracterização dos materiais

Os métodos utilizados para a caracterização dos complexos, das argilas empregadas e dos materiais nanocompósitos de polietileno sintetizados foram: Difração de Raios-X (DRX), Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termodinâmico-Mecânicas (DMA), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), calculada através das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), e análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Para avaliar as variações nas propriedades dos compósitos sintetizados as análises de IV, DSC e

DMA são fundamentais, pois, através delas pode-se obter os resultados referentes à cristalinidade, propriedades térmicas e propriedades termodinâmico-mecânicas.

### **3.11.1 Ressonância Magnética Nuclear**

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é sem dúvida uma das mais poderosas técnicas espectroscópicas no estudo de aspectos estruturais e dinâmicos de moléculas orgânicas em solução. O núcleo de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem ímãs girando em torno de um eixo. Tem esta propriedade alguns núcleos como o do hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e o do carbono ( $^{13}\text{C}$ ). Quando se coloca um composto contendo átomos de  $^1\text{H}$  ou de  $^{13}\text{C}$  num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado ressonância magnética. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN é a radiofrequência (*rf*), de comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de  $10^{-6}$  kcal/mol). A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantizada e produz um espectro característico. Os espectrômetros permitem aos químicos medir a absorção de energia pelos núcleos de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , além do núcleo de outros elementos. Os aparelhos de RMN em geral utilizam ímãs supercondutores com campos magnéticos muito intensos e pulsos curtos de radiação de radiofrequência, que provocam a absorção de energia pelos núcleos todos ao mesmo tempo, e ocorre ressonância. A excitação dos núcleos provoca um fluxo de pequena corrente elétrica numa bobina receptora que envolve a amostra. O instrumento então amplifica a corrente e exibe o sinal (um pico ou uma série de picos) no computador, e depois por um cálculo matemático (transformada de Fourier), exibe um espectro legível. Os ligantes assim como o complexo

(Brookhart, 20 mg) foram solubilizados em Clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e analisados no espectrômetro de RMN Varian Inova operando a 300MHz.

### **3.11.2 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho**

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de uma amostra.

O panorama da utilização da técnica tem apresentado mudanças desde meados dos anos 80, sendo a mais significativa a substituição gradual dos equipamentos inicialmente empregados, denominados espectrofotômetros dispersivos, por espectrofotômetros com transformada de Fourier (FTIR). Nos aparelhos dotados de transformada de Fourier (FTIR), em contraste com os dispersivos, o sistema óptico interferométrico modifica o sinal policromático em sua totalidade e permite a análise pelo conteúdo de intensidade e frequência, sem dispersão. O método é baseado no fato de que a relação entre a distribuição da radiação incidente no interferômetro e o sinal (interferograma) produzido pelo detector ao receber a radiação proveniente do interferômetro são transformadas de Fourier em função co-seno. Para as análises de IV utilizou-se filmes poliméricos (as amostras foram prensadas a 80 °C – 130 °C, no equipamento Carver, modelo 3710-ASTM, sendo utilizada pressão de 5 a 10 toneladas, com a finalidade de se obter filmes com espessuras homogêneas (0,1–0,2 mm) e resfriadas a temperatura ambiente) e o espectrofotômetro FT-IR modelo FTLA 2000-100 com 64 scans e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .



### 3.11.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X baseia-se no efeito da difração de raios-X nos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \cdot \text{sen} \theta$$

Sendo:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente.

$d$  = distância entre os planos de reflexão que possuem índices de Miller.

$\theta$  = ângulo de incidência.

Sendo as argilas sólidos cristalinos, apresentam padrões de raios-X característicos, os quais podem ser utilizados para determinar sua morfologia e detectar a existência de outras formas cristalinas (qualitativamente) e para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros de cela unitária (quantitativamente). O valor de  $d_{001}$  representa a distância basal da argila.

O equipamento utilizado foi um DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu –  $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS.

### 3.11.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

As análises de CTC das três argilas (MMT-Natural, KSF<sup>®</sup> e Cloisite<sup>®</sup> 15A) foram realizadas da seguinte forma:

- Pesa-se aproximadamente 1g de argila, e, posteriormente em um balão de 250 mL, adiciona-se uma solução de acetato de sódio (100 mL, 1 mol/L) e deixa-se sob refluxo e agitação durante 16 horas a 80 °C. Em seguida centrifuga-se, lava-se a argila com água Milli-Q e posteriormente seca-se por 6 horas a 85 °C. Ao retirar a argila da estufa, pesa-se o sólido novamente e, em solução com acetato de amônio (50 mL, 1 mol/L) realiza-se a troca catiônica (TC) sob refluxo e agitação a 80 °C durante 2 horas, realiza-se a TC por duas vezes. Após centrifuga-se a argila e guarda-se o líquido que é analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

### **3.11.5 Espectrometria de Absorção Atômica**

O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos.

A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões ultravioleta e visível. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir.

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama apropriada. A extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma

medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra. As análises foram realizadas na URI-Campus de Erechim utilizando o espectrômetro de AAS da Varian modelo espectrAA 55.

### **3.11.6 Análise de Fluorescência de Raios-X**

Esta técnica é baseada na fluorescência de raios-X, envolvendo a formação de íons excitados. Estes, depois de um breve período de tempo, retornam ao estado fundamental através de uma série de transições eletrônicas, envolvendo elétrons de níveis de energia mais elevados. O método permite identificar e quantificar os elementos que têm uma raia característica dentro da faixa de operação de espectrofotômetro. A argila analisada por esta técnica foi a montmorillonita natural. As análises foram feitas por (FRX) na Universidade Federal da Bahia (UFBA).

### **3.11.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica fundamental no estudo de estruturas na escala de nanômetro ou menor. Ela pode ser usada para confirmar os resultados obtidos por DRX acerca da organização das camadas da argila no nanocompósito. Esta técnica permite uma observação precisa de nanoestruturas com uma excelente resolução (em torno de 0,2 nm). Portanto, a técnica é largamente utilizada para caracterizar nanocompósitos de polímeros. A descrição da TEM diz respeito somente ao sistema de imagem de campo brilhante usado para a caracterização estrutural dos nanocompósitos polímero-argila. Para as análises de TEM, a reação de polimerização foi

interrompida aos 5 minutos, e logo após adicionou-se etanol acidificado e o “grid” (suporte da amostra) foi mergulhado em meio à solução com a finalidade de formar um filme fino depositado sob a superfície do suporte. As amostras foram realizadas no equipamento JEOL - JEM 1200ExII com voltagem de aceleração de 100kV.

### **3.11.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termo-Gravimétrica (TGA)**

As variações nas temperaturas de amolecimento ( $T_m$ ) e do grau de cristalinidade dos nanocompósitos de PE-argila foram analisadas por DSC. A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é utilizada para medir a capacidade calorífica específica e variações entálpicas de uma amostra. Pelo monitoramento das variações na energia fornecida versus a temperatura, as transições térmicas de um polímero tais como a temperatura de transição vítrea e de fusão, bem como o calor de amolecimento ou cristalização podem ser detectados. Para o polietileno, o grau de cristalinidade pode ser estimado pela comparação da entalpia de fusão medida com aquela de um padrão de polietileno 100% cristalino<sup>[65]</sup>. O  $\Delta H_f$  para de polietileno padrão é estimado em 293 J/mol. As análises foram realizadas no equipamento modelo DSC-2100 (TA Instruments). O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de 40°C a 180°C, mantendo-as nessas temperaturas durante 5 minutos e, em seguida, resfriá-las até -20°C, sendo novamente aquecidas à 180°C e, posteriormente resfriadas até 40°C. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (70 mL.min<sup>-1</sup>).

A estabilidade térmica de um material normalmente é avaliada através de análises termogravimétricas (TGA) onde a perda de massa de amostra devido à volatilização de

subprodutos degradados é monitorada em função de uma rampa de temperatura. Quando o aquecimento é operado com fluxo de gás inerte (nitrogênio, hélio. . .) uma degradação não oxidativa acontece enquanto que o uso de ar ou oxigênio permite seguir a degradação oxidativa da amostra. As análises foram realizadas no equipamento modelo TGA (TA instruments), com temperatura inicial de 30 °C até 800 °C com rampa de aquecimento de 20 °C/min com fluxo de nitrogênio.

### **3.11.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA).**

Esta análise tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou na aplicação de uma tensão, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente.

Estes experimentos são destrutivos, já que uma de suas finalidades é a determinação de propriedades limites do material. A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão/deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura.

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material é governado por sua viscoelasticidade, que é função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como

elástico ou viscoso. Para as medidas de DMA, as amostras foram prensadas a 80 °C–130 °C, no equipamento Carver, modelo 3710-ASTM, sendo utilizada pressão de 5 a 10 toneladas, com a finalidade de se obter filmes com espessuras homogêneas (0,2–0,3 mm) e resfriadas a temperatura ambiente. Os filmes poliméricos foram preparados com formas retangulares em média de 10 mm largura, 12 mm de comprimento e 0,2–0,3 mm de espessura. As experiências dinâmico-mecânicas foram realizadas utilizando o aparelho DMA da TA Instruments no modo elástico. As medidas foram realizadas na frequência de 1 Hz. A temperatura utilizada foi de -80 °C a 80 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

## 4 Resultados e Discussão

Este capítulo apresentará primeiramente a caracterização dos complexos e das argilas empregadas nas sínteses dos nanocompósitos. Os resultados obtidos nas reações de polimerização serão discutidos posteriormente.

### 4.1 Caracterização dos ligantes/complexos.

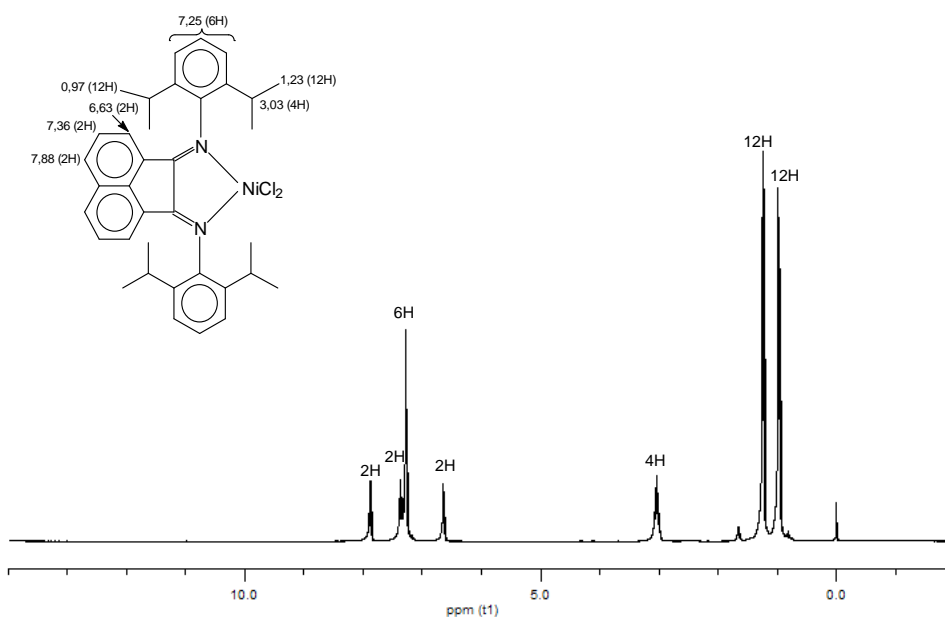
#### 4.1.1 Complexo dicloro-1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimináquel(II).

Caracterização do ligante 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)-acenafteno-diimina.

O ligante foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,88 (d, 2H);  $\delta$  7,36 (t, 2H);  $\delta$  7,27 (m, 6H);  $\delta$  6,65 (d, 2H);  $\delta$  3,03 (m, 4H);  $\delta$  1,25 (d, 12H) e  $\delta$  0,95 (d, 12H).

Caracterização do complexo dicloro-1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimináquel(II).

O complexo foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,88 (d, 2H);  $\delta$  7,36 (t, 2H);  $\delta$  7,25 (m, 6H);  $\delta$  6,64 (d, 2H);  $\delta$  3,03 (m, 4H);  $\delta$  1,23 (d, 12H) e  $\delta$  0,95 (d, 12H) (Figura 22).



**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo dicloro-1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminíquel (II).

#### 4.1.2 Complexo de dibromo-1,5-*bis*(2,6-diisopropilfenil)2,4-pentanodiiminíquel(II)

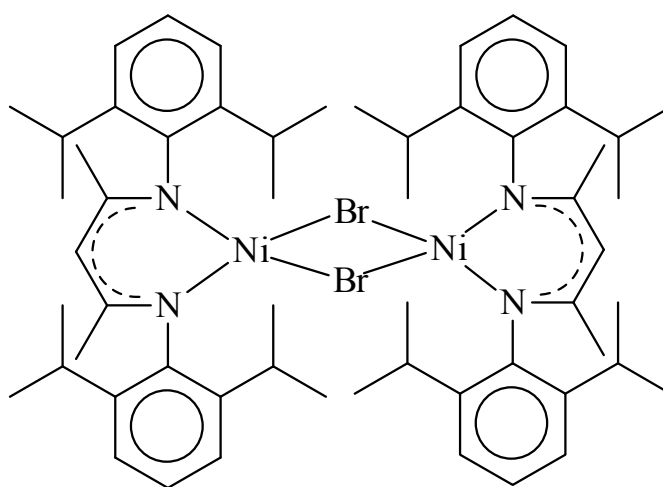
##### Caracterização do ligante 1,5-*bis*(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina.

O ligante foi caracterizado por análise elementar ( $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2$ ) (418,3 g/mol): Teórico: C 83,2, H 10,1, N 6,7; experimental: C 83,37, H 10,08, N 6,66. UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$ . IV (KBr): 1553 e 1622  $\text{cm}^{-1}$ . RMN $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12,18 (s, 1H, NH);  $\delta$  7,17 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{aril}}$ );  $\delta$  4,92 (s, 1H,  $\text{H}_\beta$ );  $\delta$  3,14 (m, 4H,  $\text{CHMe}_2$ );  $\delta$  1,72 (s, 6H,  $\alpha$ -Me);  $\delta$  1,22 (d, 12H,  $\text{CHMeMe}'$ );  $\delta$  1,16 (d, 12H,  $\text{CHMeMe}'$ ); RMN $^{13}\text{C}$  (100,6MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161,36 ( $\text{C}_\alpha$ ),  $\delta$  142,60 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ),  $\delta$  140,84 ( $\text{C}_o$ ),  $\delta$  125,24 ( $\text{C}_p$ ),  $\delta$  123,19 ( $\text{C}_m$ ),  $\delta$  93,30 ( $\text{C}_\beta$ ),  $\delta$  28,34 ( $\text{CHMe}_2$ ),  $\delta$  24,39 ( $\text{CHMeMe}'$ ),  $\delta$  23,43 ( $\text{CHMeMe}'$ ),  $\delta$  20,95 ( $\alpha$ -Me).



Caracterização do complexo de níquel contendo o ligante 1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina

Ao analisar o complexo de níquel sintetizado a partir do ligante 1,5-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina por análise elementar de CHN verificou-se que o mesmo está na forma dimérica (Figura 23) formando o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiiminabromoníquel(II)]. ( $C_{58}H_{82}Br_2N_4Ni_2$ ) (1112.5 g/mol): Teórico: C 62,6%; H 7,43%; N 5,00. Experimental: C 62,51; H 7,47; N 4,99.



**Figura 23.** Complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiiminabromoníquel(II)].

## 4.2 Caracterização das argilas.

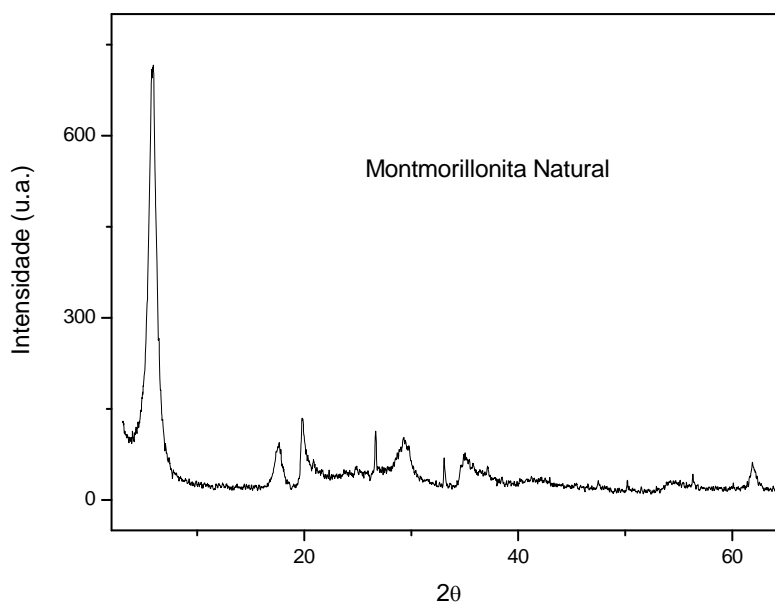
### 4.2.1 Argila Montmorillonita Natural

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização da montmorillonita natural (SIX-Petrobrás) através da análise de fluorescência de raio-X. Observa-se que esta possui alto teor de Si em relação ao Al e que ela possui pequenas quantidades de vários metais compensadores de carga que poderão influenciar nas reações de polimerização.

**Tabela 1.** Análise de fluorescência de raio-X da argila Montmorillonita natural.

Composto	(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,01
SiO <sub>2</sub>	60,86
CaO	2,29
FeO <sub>3</sub>	5,60
K <sub>2</sub> O	1,10
SO <sub>3</sub>	0,20
MgO	6,49
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
TiO	0,29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06

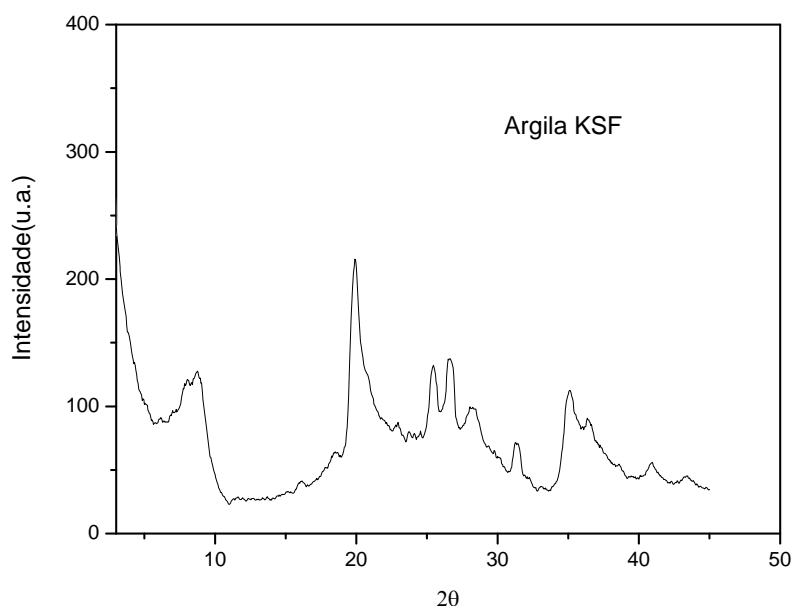
A Figura 24 apresenta o resultado de DRX da argila, confirmando que se trata da Montmorillonita natural, que apresenta em sua composição diferentes fases cristalinas.

**Figura 24.** Caracterização da argila Montmorillonita natural através da DRX.

Através das análises de AAS, pode-se quantificar a quantidade de cátions  $\text{Na}^+$  trocados durante as reações de troca catiônica. O resultado da análise de CTC encontrado para a argila MMT-natural foi de  $209 \text{ meqNa}^+/100\text{g}$  de argila.

#### 4.2.2 Argila Montmorillonita Protônica (KSF)<sup>®</sup>

A argila KSF<sup>®</sup> (Aldrich) comercial é obtida por um tratamento com ácido sulfúrico à temperatura ambiente que normalmente resulta em uma simples troca iônica dos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por prótons. Este processo resulta em uma pequena extração de Al, Mg e Fe da estrutura da montmorillonita. Através do difratograma de raios-X (Figura 25) pode-se observar que a argila KSF<sup>®</sup> apresenta reflexões a  $2\theta = 6^\circ$  ( $d = 14,7\text{Å}$ ) sugerindo a presença do argilomineral do grupo da esmectita, e uma forte reflexão em  $2\theta = 21,7^\circ$  ( $d = 3,25\text{Å}$ ) indicando a presença de quartzo.

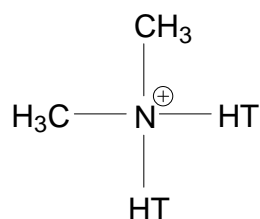


**Figura 25.** Caracterização da argila montmorillonita KSF<sup>®</sup> através da DRX.

A capacidade de troca catiônica para a KSF<sup>®</sup> analisada por AAS foi igual a 173 meqNa<sup>+</sup>/100g de argila.

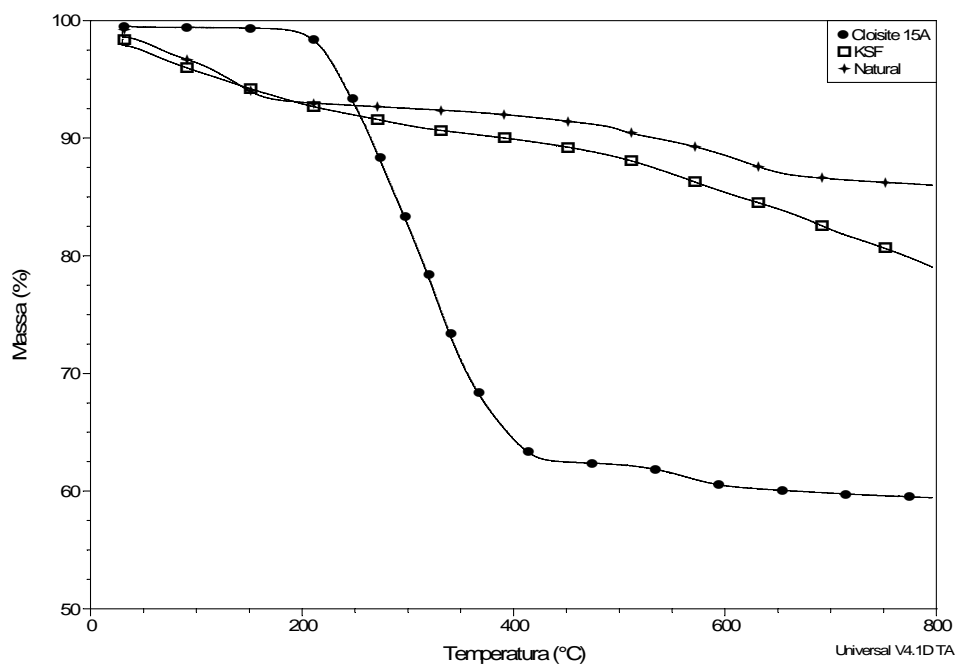
#### 4.2.3 Argila Montmorillonita Cloisite<sup>®</sup>15A

A argila Cloisite<sup>®</sup>15A (Southern Clay Products) é obtida através da pilarização da argila montmorillonita. Por pilarização pode-se entender como sendo a troca de cátions Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> entre outros, por cátions maiores. No caso desta argila os cátions compensadores de carga são trocados por um cátion de amônio quaternário (Figura 26). HT é um ácido graxo hidrogenado que contém aproximadamente; ~65% C18, ~30% C16 e ~5% C14<sup>[66]</sup>.



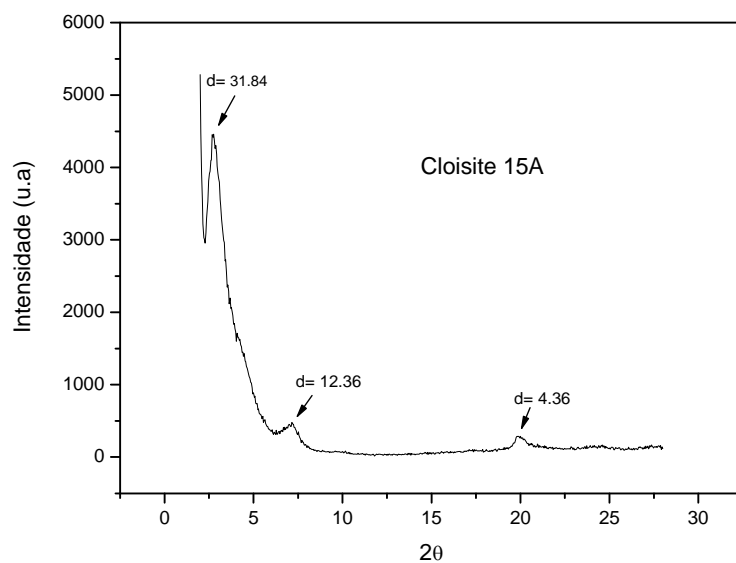
**Figura 26.** Cátion de amônio quaternário presente na argila Cloisite<sup>®</sup>15A.

A CTC calculada para a argila Cloisite<sup>®</sup>15A foi igual a 74 meqNa<sup>+</sup>/100g de argila. Observando-se as análises termogravimétricas pode-se verificar que a argila Cloisite<sup>®</sup>15A apresenta maior perda de massa em relação às outras argilas utilizadas, justamente devido à perda do cátion de amônio quaternário existente entre suas lamelas. A Figura 27 demonstra os resultados obtidos pelas análises de TGA.



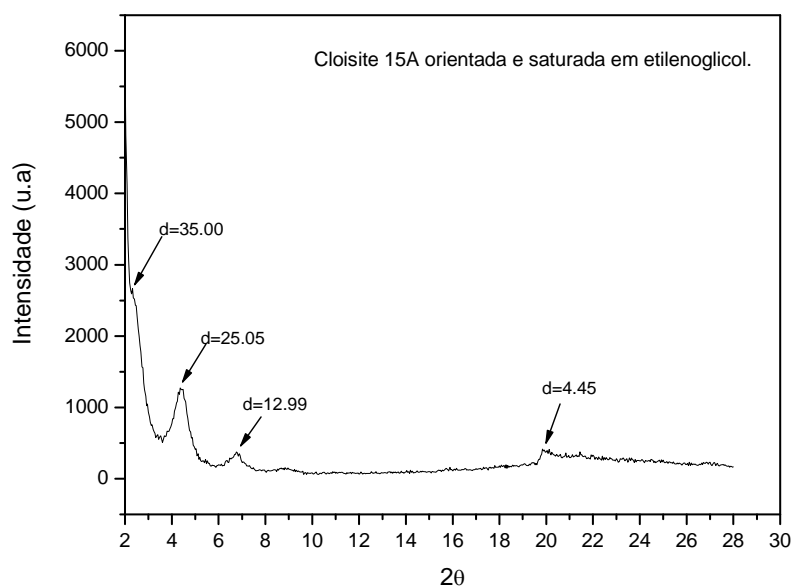
**Figura 27.** Análises termogravimétricas das diferentes argilas estudadas.

Através da análise de DRX pode-se observar que a reflexão localizada a  $2\theta = 2,77^\circ$  apresenta  $d$  (distância entre as lamelas da argila) igual a  $31,84 \text{ \AA}$ , esta distância é devida ao cátion de amônio presente. Este pico é o de maior importância, pois através dele, pode-se observar se houve a esfoliação total ou parcial da argila, ou mesmo se não ocorreu a esfoliação. A Figura 28 apresenta o DRX da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A.



**Figura 28.** Caracterização da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A através da DRX.

Ao analisar-se está argila orientada e saturada em etilenoglicol pode-se observar que a distância  $d$  (entre as lamelas) aumenta passando de  $d = 31,84\text{Å}$  para  $d = 35,00\text{Å}$  conseqüentemente desloca o pico para a esquerda, não sendo mais possível observar o pico o qual a caracteriza. A Figura 29 demonstra tal diferença.

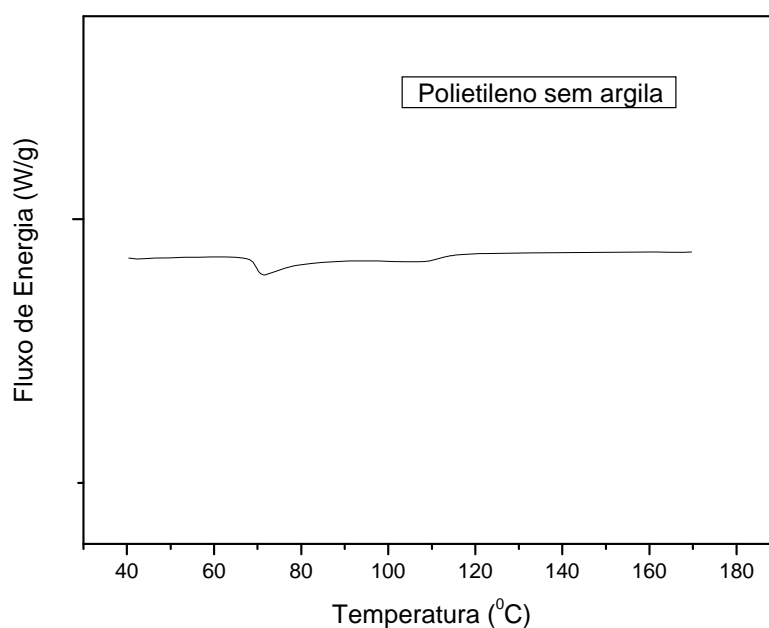


**Figura 29.** DRX da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A orientada e saturada com etilenoglicol.

### 4.3 Síntese do polietileno utilizando o complexo dicloro-1,4-bis-isopropilfenilacenaftenodiiminaníquel(II). (Complexo de Brookhart).

Nesta etapa serão apresentados resultados obtidos das reações de polimerização do etileno utilizando o complexo de Brookhart. Foram realizadas diversas reações a fim de comparar as propriedades finais dos polímeros contendo diferentes percentuais de argila. Os percentuais de argila/polietileno (obtidos) foram de 0%, 1%, 1,5%, 2,5% e 5%.

A análise de DSC (Figura 30) do polietileno puro, ou seja, sem a presença de argila demonstra que o mesmo apresenta cristalinidade inferior a 5%, sendo, portanto considerado um polímero amorfo.



**Figura 30.** Análise de DSC do polietileno sem argila.

### 4.3.1 Polimerização com argila Montmorillonita Natural

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos em reações de polimerização sem argila e com diferentes quantidades de argila. Demonstrando uma comparação de resultados obtidos na produtividade do polietileno, nas propriedades térmicas e em testes mecânicos, como módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e módulo de resistência ( $E^*$ ).

**Tabela 2.** Resultados obtidos em polimerizações *in situ* utilizando argila Montmorillonita natural com complexo de Brookhart.

% de MMT natural	$E'$ (MPa)	$E''$ (MPa)	$E^*$ (MPa)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Produtividade $\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ni}}\cdot\text{h})$	F.R. (Hz)
0	5	0,5	5	-46	-	-	2.300	23
1,0	10	1	10	-50	-	-	2.500	25
1,5	2	0,2	2	-53	-	-	2.500	25
2,5	3	0,3	3	-55	-	-	2.200	22
5,0	6	0,6	6	-52	-	-	2.400	24

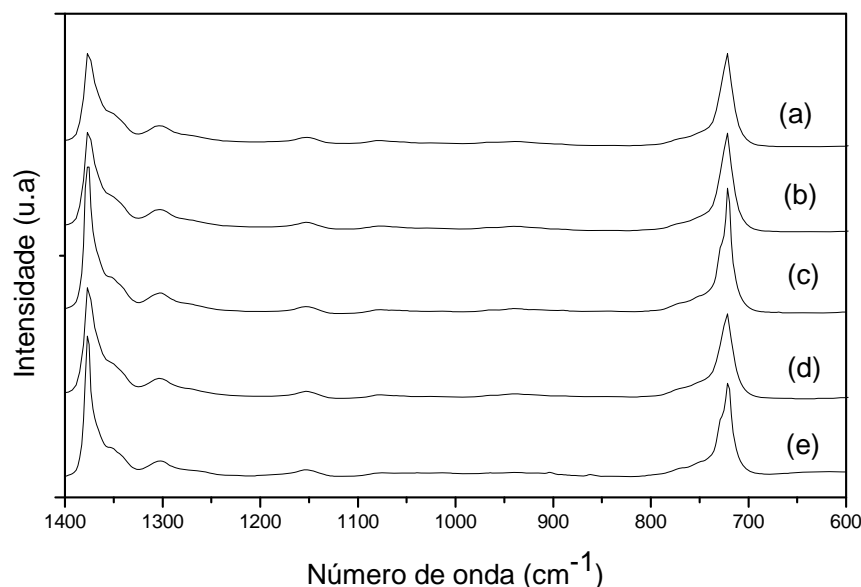
Resultados das propriedades mecânicas a 25 °C.  
 $E'$ (Módulo de armazenamento);  $E''$ (Módulo de perda);  $E^*$ (Módulo de resistência)  
 FR (Frequência de Rotação) = mols de eteno convertido/(mol de Ni x s).

Pode-se observar que os resultados de produtividade do polietileno não apresentaram grande variação, sendo esta em torno de  $2.400 \text{ kg}_{\text{PE}}/(\text{mol}_{\text{Ni}}\cdot\text{h})$ . No entanto os resultados dos testes dinâmicos-mecânicos apresentaram grande disparidade, isto pode estar associado ao fato de que a argila estudada está na forma *in natura* o que resultou em um polímero onde a dispersão da mesma não deu-se de forma homogênea, tornando-se assim um ponto de falha do mesmo. Outro resultado a se salientar é que o polietileno não



apresenta  $T_m$  e  $T_c$ . Estes resultados obtidos através das análises de DSC, confirmam a característica amorfa do polímero.

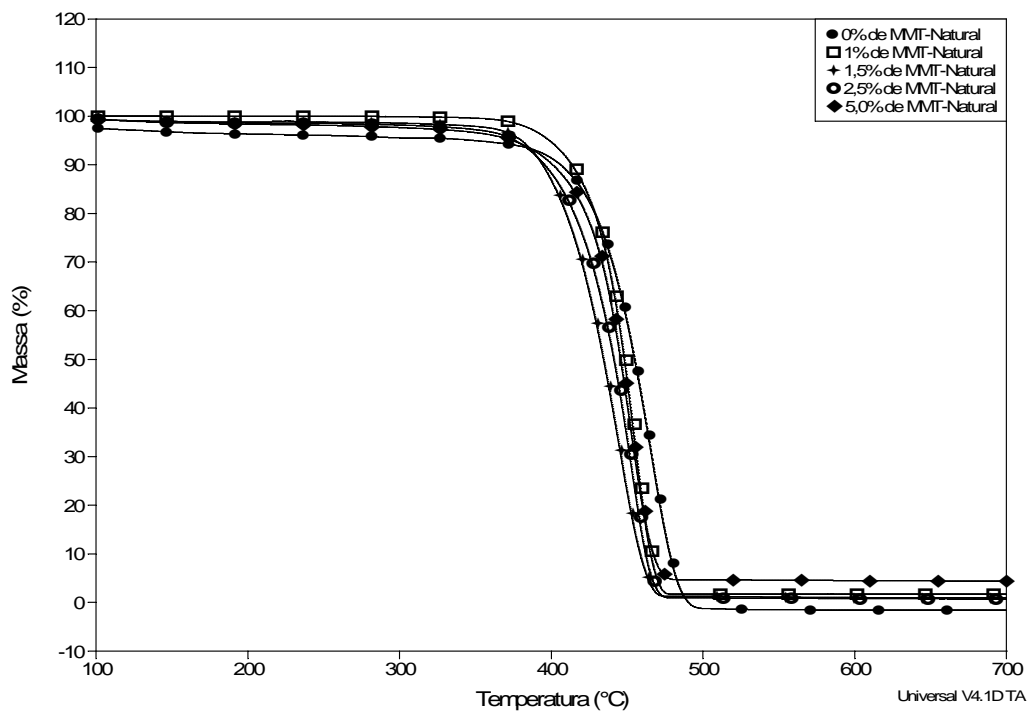
A Figura 31 demonstra a caracterização do polietileno obtido através da análise de Espectroscopia Vibracional de Infravermelho.



**Figura 31.** Análises de IV dos polietilenos obtidos das reações de polimerização com argila MMT natural: (a) PE sem argila (b) 1,0%, (c) 1,5%, (d) 2,5% e, (e) 5,0%.

Pode-se observar que o polímero sintetizado apresenta muitas ramificações (banda a  $1370\text{ cm}^{-1}$ ), as quais originam sua característica de polímero amorfo. Outra evidencia apresentada pelo polietileno cristalino é uma banda em  $730\text{ cm}^{-1}$ , a qual não é observada na Figura 31.

As análises de TGA demonstraram que não houve melhora nas propriedades térmicas do polietileno. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 32.



**Figura 32.** Análises termogravimétricas dos polímeros preparados com a argila montmorillonita natural.

#### 4.3.2 Polimerização com argila Montmorillonita Protônica (KSF<sup>®</sup>).

A Tabela 3 apresenta resultados obtidos em reações de polimerização sem argila e com diferentes quantidades da argila KSF<sup>®</sup> fazendo uma comparação de resultados obtidos na produtividade do polietileno, e também nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais sintetizados.

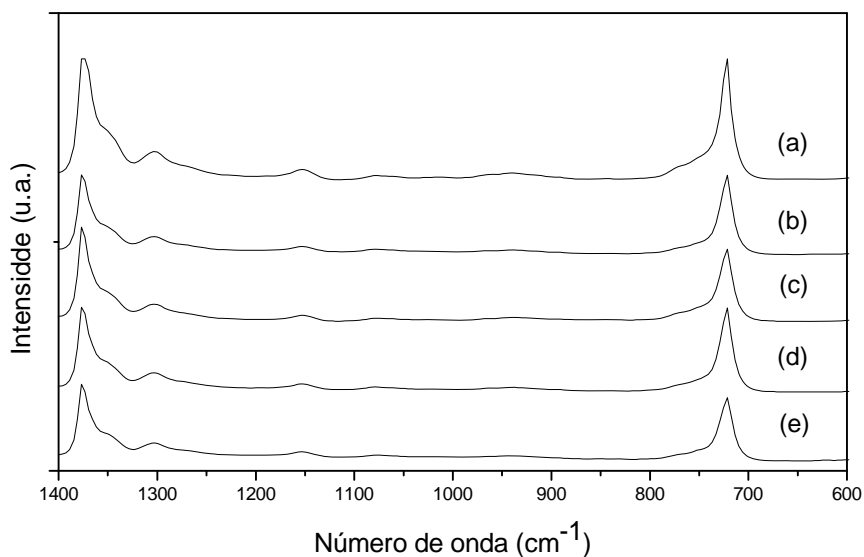
**Tabela 3.** Resultados obtidos nas polimerizações *in situ* empregando argila Montmorillonita KSF<sup>®</sup> com o complexo de Brookhart.

% de argila KSF	E' (MPa)	E'' (MPa)	E* (MPa)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Produtividade kg <sub>PE</sub> /(mol <sub>Ni</sub> .h)	F.R. (Hz)
0	5	0,5	5	-46	-	-	2.300	23
1,0	6	0,6	6	-47	-	-	2.600	26
1,5	5	0,6	5	-52	-	-	2.600	26
2,5	5	0,6	5	-52	-	-	2.500	25
5,0	5	0,6	5	-52	-	-	2.700	27

Resultados das propriedades mecânicas a 25 °C.  
 E'(Módulo de armazenamento); E''(Módulo de perda); E\*(Módulo de resistência)  
 FR (Frequência de Rotação) = mols de eteno convertido/(mol de Ni x s).

Pode-se observar que os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas, tanto a produtividade quanto as análises mecânicas apresentaram-se muito semelhantes.

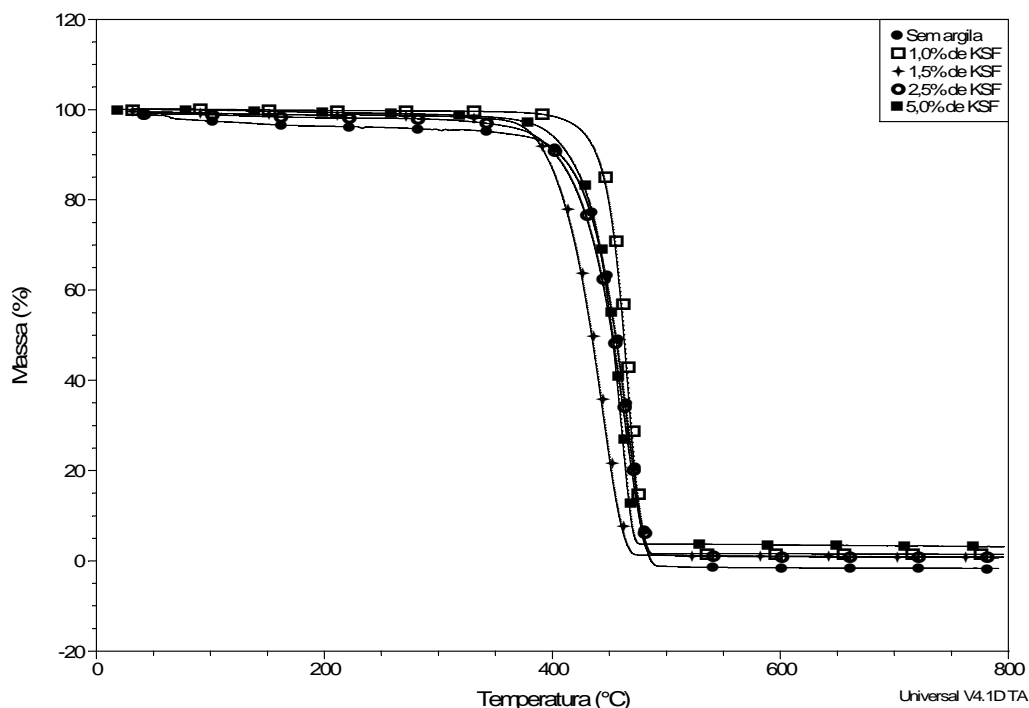
As análises de Espectroscopia Vibracional de Infravermelho e DSC demonstraram que os polietilenos produzidos apresentam característica amorfa. A Figura 33 apresenta os resultados obtidos através das análises de Infravermelho.



**Figura 33.** Análises de IV dos polietilenos obtidos das reações de polimerização com argila KSF; (a) sem argila, (b) 1,0% (c) 1,5 (d) 2,5% e (e) 5,0%.

Pode-se observar na Figura 33, uma banda em  $720\text{ cm}^{-1}$  da deformação assimétrica da cadeia principal do PE ( $\text{CH}_2$ ) e uma banda em  $1370\text{ cm}^{-1}$  característica da deformação simétrica do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) das ramificações. Também pode-se verificar que não há o aparecimento da banda em  $730\text{ cm}^{-1}$  característica de PE que apresentam regiões cristalinas.

As análises termogravimétricas apresentaram como resultado uma pequena variação nos valores, não demonstrando uma melhora significativa nas propriedades térmicas do polietileno sintetizado com a argila KSF<sup>®</sup>. A Figura 34 demonstra os resultados obtidos.



**Figura 34.** Análises termogravimétricas dos polietilenos sintetizados com presença da argila KSF<sup>®</sup>.

#### 4.3.3 Polimerização com argila Montmorillonita Cloisite<sup>®</sup> 15A

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos em reações de polimerização sem a presença de argila Cloisite<sup>®</sup> 15A e com diferentes percentuais em massa de argila/PE. Fazendo uma comparação entre os polietilenos sintetizados, resultados referentes às propriedades térmicas e em testes termodinâmico-mecânicos dos nanocompósitos sintetizados, como módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e módulo de resistência ( $E^*$ ).

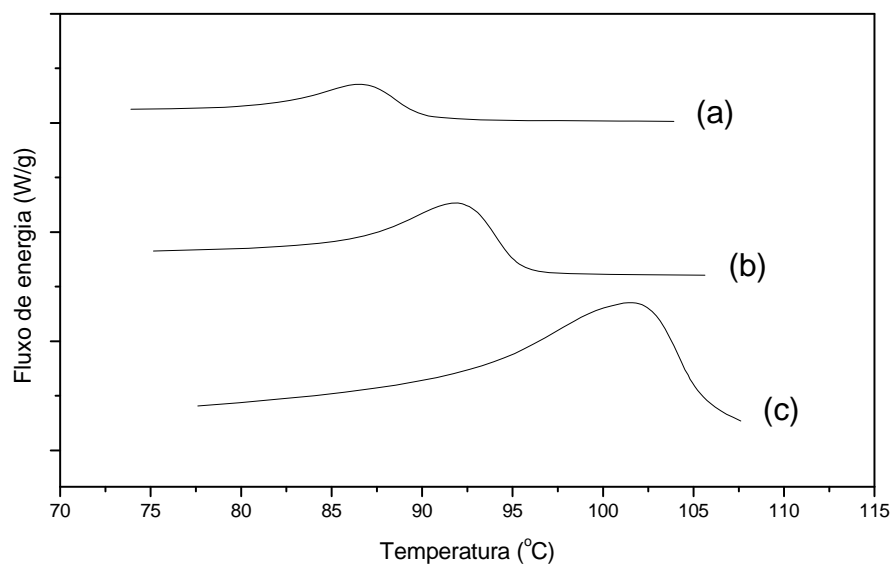
**Tabela 4.** Resultados obtidos em polymerizações *in situ* empregando a argila Montmorillonita Cloisite<sup>®</sup> 15A.

% de Cloisite <sup>®</sup> 15A	E' (MPa)	E'' (MPa)	E* (MPa)	$\chi_c$ (%)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Produtividade kg <sub>PE</sub> /(mol <sub>Ni</sub> .h)	F.R. (Hz)
0	5	0,5	5	<5	-46	-	-	2.300	23
1,0	11	1,6	13	2	-50	90	106	1.600	16
1,5	29	3,4	40	8	-42	95	111	1.300	13
2,5	254	25	878	23	-	102	120	1.000	10

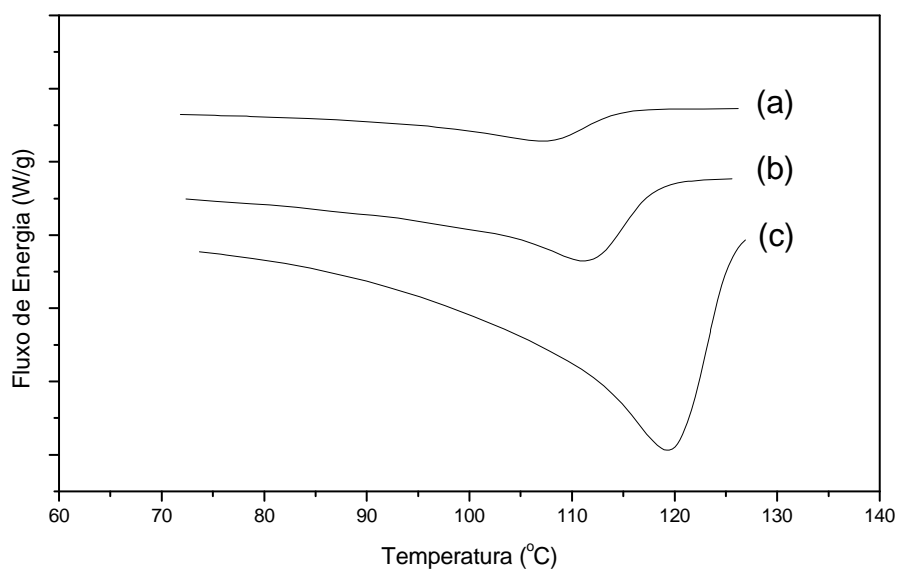
Resultados das propriedades mecânicas a 25 °C.  
E'(Módulo de armazenamento); E''(Módulo de perda); E\*(Módulo de resistência).  
 $\chi_c$ (Cristalinidade) calculada pela análise de DSC usando a Tm.  
FR (Frequência de Rotação) = mols de eteno convertido/(mol de Ni x s).

Os resultados obtidos nas reações de polymerização *in situ* com a presença da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A é um dos pontos de maior relevância desde trabalho. Observando-se os dados apresentados na tabela anterior, pode-se verificar o grande aumento na resistência mecânica do polietileno sintetizado, este podendo ser denominado como sendo um material pertencente à classe de nanocompósitos polímero/argila. Observando-se os dados obtidos pode-se verificar que o polietileno sintetizado sem a presença de argila, parte de um módulo de armazenamento igual a 5 MPa e ao decorrer da adição de argila este valor aumenta chegando a 254 MPa com 2,5% de argila. Outro ponto verificado é que o polímero inicialmente amorfo começa a apresentar grau de cristalinidade crescente conforme o aumento de argila (a) 1%, (b) 1,5% e (c) 2,5%, chegando a uma cristalinidade de 23%. As

análises de DSC e IV dos polietilenos sintetizados que confirmam o aumento da cristalinidade podem ser observadas nas Figura 35 e Figura 36 respectivamente.

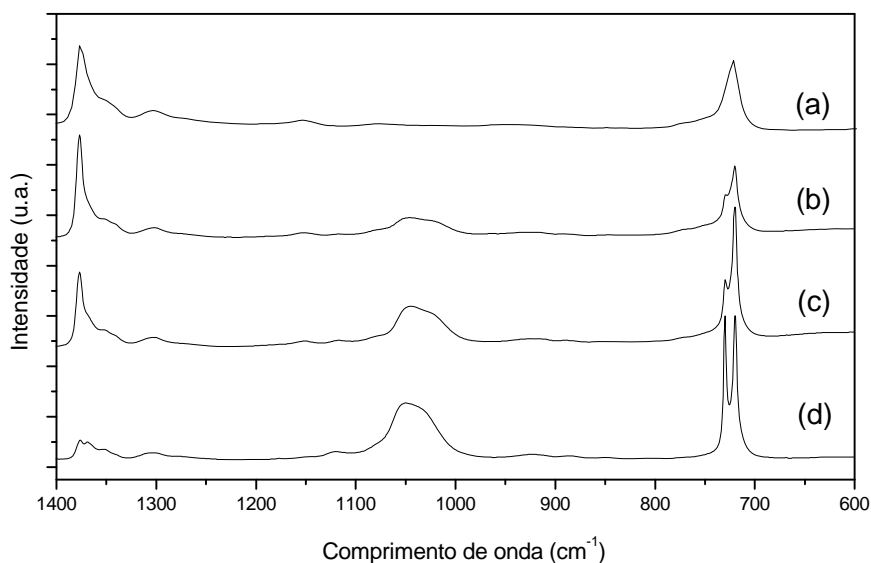


(A)



(B)

**Figura 35.** Análises de DSC (A) Tc e (B) Tm, dos polietilenos com diferentes percentagens de Argila (a) 1,0%, (b) 1,5% e (c) 2,5%.



**Figura 36.** Análises de Infravermelho dos Polietilenos sintetizados na presença da argila Cloisite® 15A; (a) sem argila, (b) 1%, (c) 1,5% e (d) 2,5%, com o complexo Brookhart .

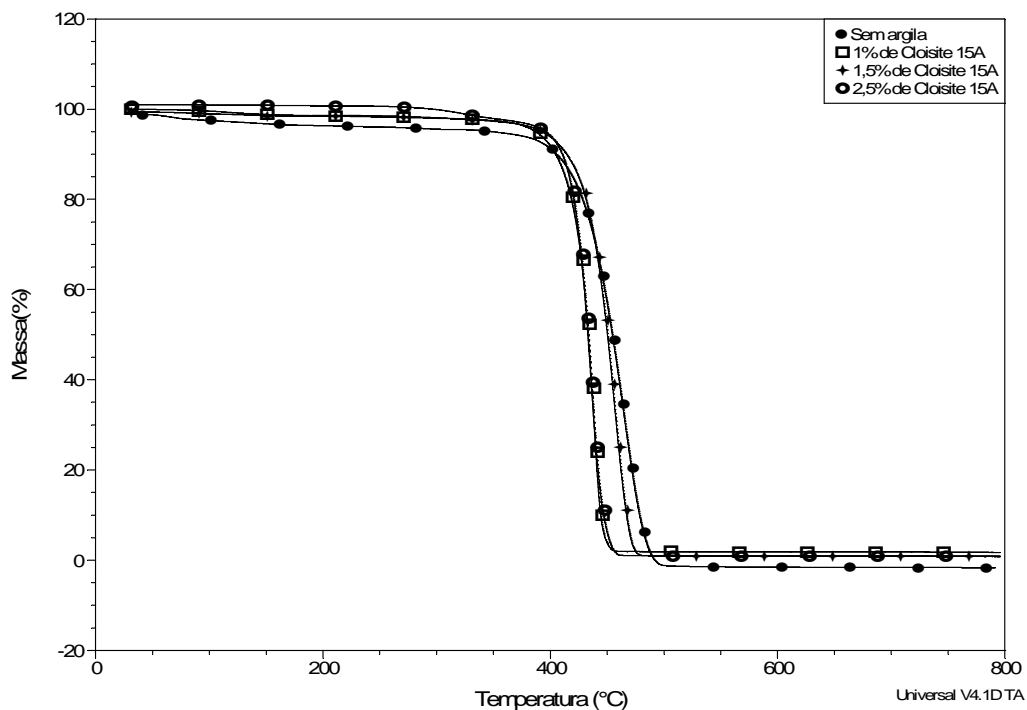
Pode-se observar na Figura 36, que juntamente com o acréscimo de argila começa a haver o aparecimento da banda em  $730\text{ cm}^{-1}$  referente à cristalinidade dos PE, conseqüentemente também pode-se observar o decréscimo na banda na região de  $1370\text{ cm}^{-1}$ , pois um polietileno que apresenta maior cristalinidade apresenta por sua vez menor grau de ramificações<sup>[17]</sup>. A banda entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  está diretamente relacionada com a concentração de argila esfoliada no PE. Conforme o aumento no percentual argila/PE observa-se uma maior intensidade na banda, esta referente ao estiramento Si-O<sup>[67]</sup> presente na argila Cloisite® 15A.

Outro dado observado é a diminuição no valor da produtividade, com o aumento no percentual de argila. Este fato é provavelmente ocasionado pela interação entre o MAO e a argila.



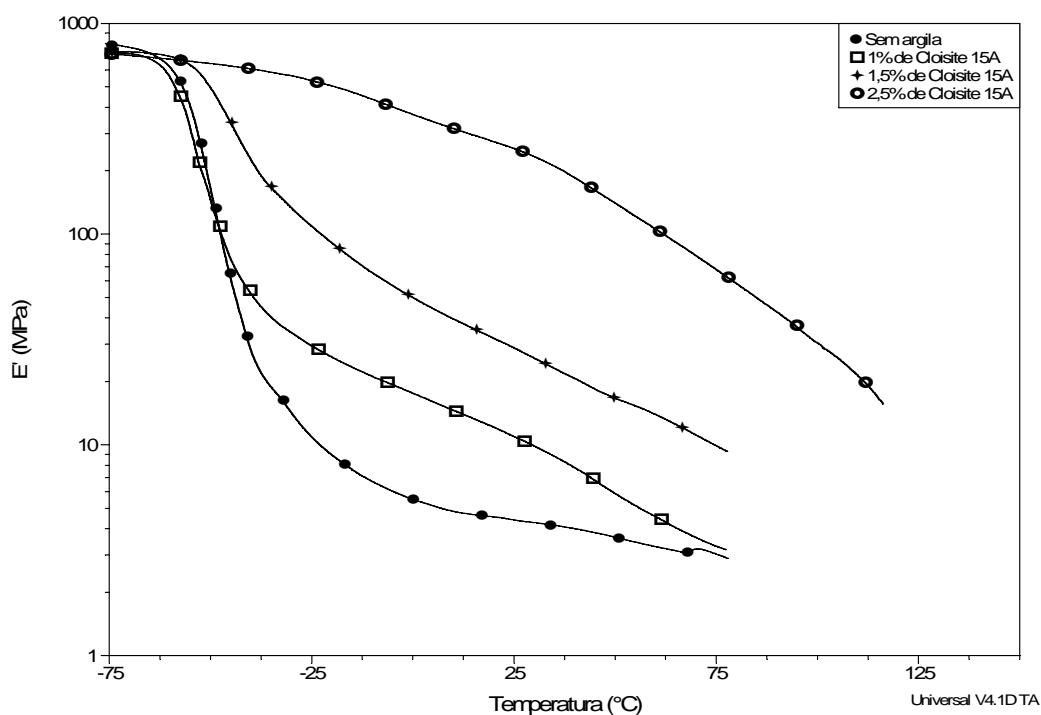
Cabe salientar, ao observar a Tabela 4 e a Figura 37, que não há valores para uma relação argila/polietileno igual a 5%, esta reação não foi possível de ser realizada nas condições experimentais estudadas. A possível explicação é que a grande quantidade de argila presente no meio reacional reage com o alquilalumínio, e posteriormente ao se adicionar o complexo não há co-catalisador suficiente para ativar a reação. Este fato justifica o decréscimo na produtividade obtida. Sendo assim, uma reação fora dos parâmetros experimentais foi realizada com a finalidade de se evidenciar este fato. A relação Al/Ni estudada foi aumentada de 200 para 400 esperando-se com isso que haveria de ter alquilalumínio suficiente para ativar o complexo no meio reacional. A reação teste de polimerização na relação Al/Ni igual 400 foi realizada com sucesso, com uma produtividade de 1.550 kg<sub>PE</sub>/(mol<sub>Ni</sub>.h) de polímero, comprovando que na relação Al/Ni 200 a quantidade de argila presente no meio reacional estava em excesso.

As análises de TGA (Figura 37) demonstraram pequena diferença na temperatura de perda de massa dos nanocompósitos de polietilenos sintetizados na presença da argila Cloisite® 15A.



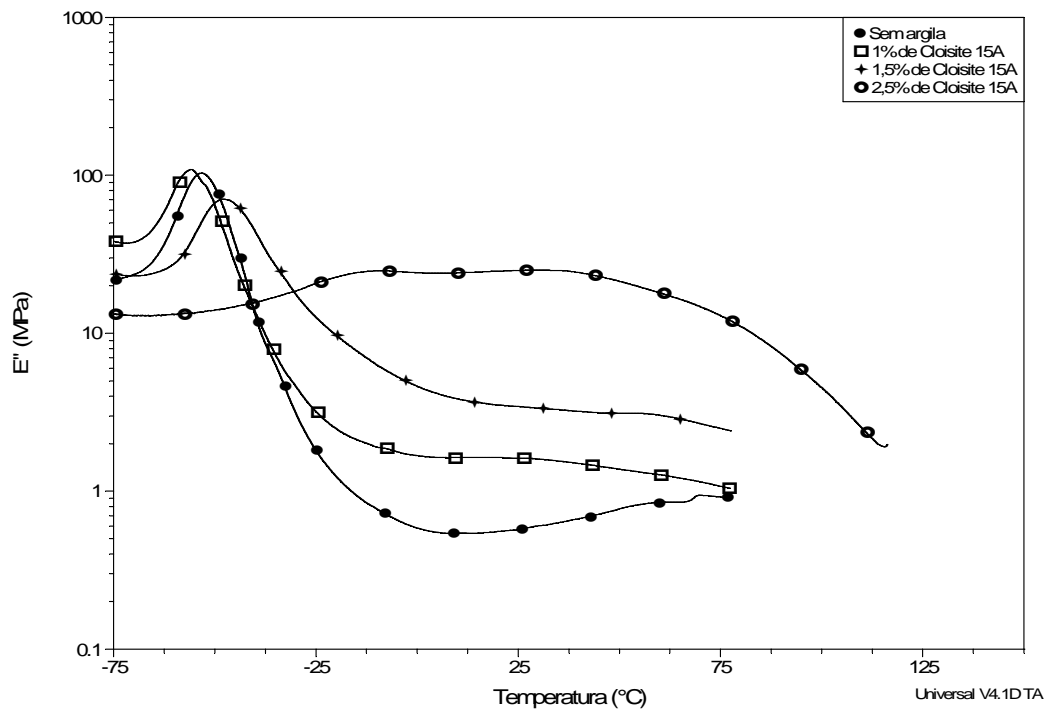
**Figura 37.** Análises termogravimétricas dos nanocompósitos PE/Cloisite<sup>®</sup> 15A.

Nos resultados discutidos na Tabela 4 pôde-se observar grande aumento nos valores dos módulos dos polietilenos sintetizados, para o módulo de armazenamento tais resultados podem ser melhores visualizados na Figura 38.



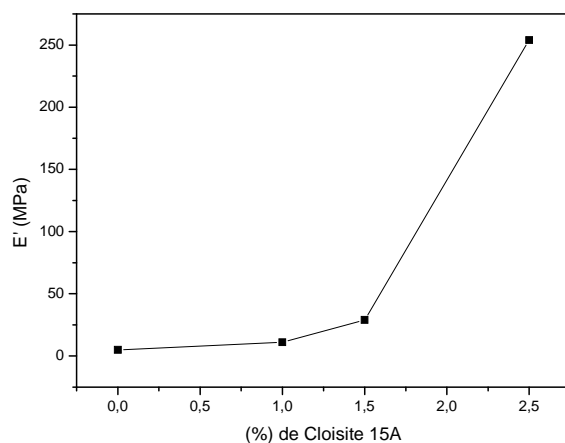
**Figura 38.** Módulo de armazenamento dos polietilenos com diferentes porcentagens de argila.

Observa-se claramente o aumento do módulo  $E'$  na Figura 38 com a adição de argila no PE. Sendo que o PE puro apresenta menor valor quando comparado com os nanocompósitos de PE, e o PE com 2,5% de argila foi o nanocompósito que apresentou o maior valor do módulo de armazenamento. Estes resultados também podem ser observados para o módulo de perda ( $E''$ ) na Figura 39.

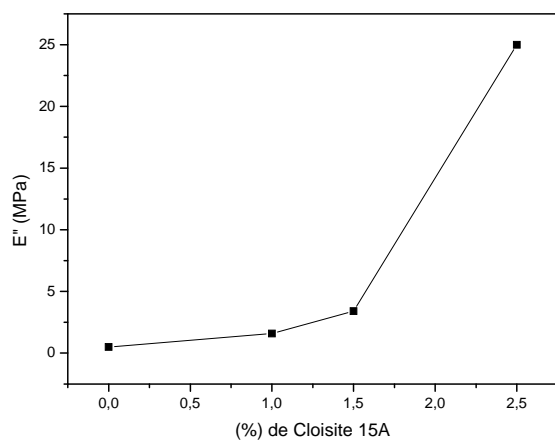


**Figura 39.** Módulo de perda dos polietilenos com diferentes porcentagens de argila.

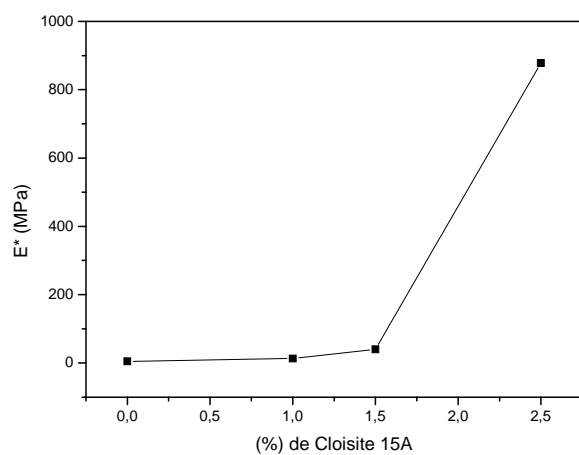
Observando-se os resultados demonstrados pelos polietilenos com argila Cloisite<sup>®</sup> 15A nas análises de DMTA nota-se uma grande evolução nas propriedades termodinâmico- mecânicas. Os valores dos módulos de armazenamento, perda e resistência podem ser melhores visualizados na Figura 40.



(E')- Módulo de Armazenamento



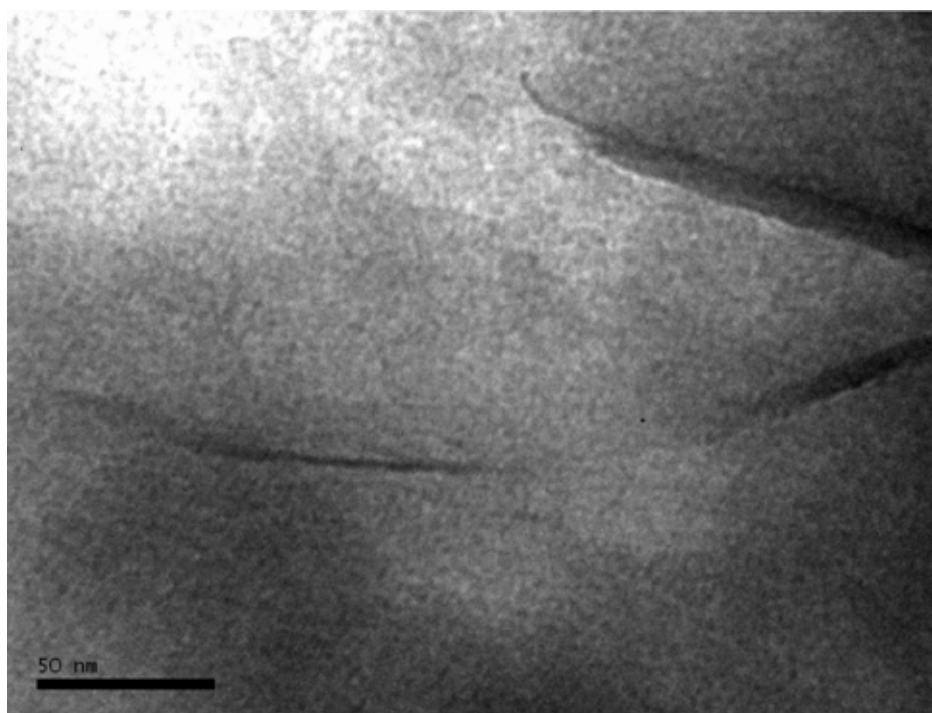
(E'')- Módulo de Perda



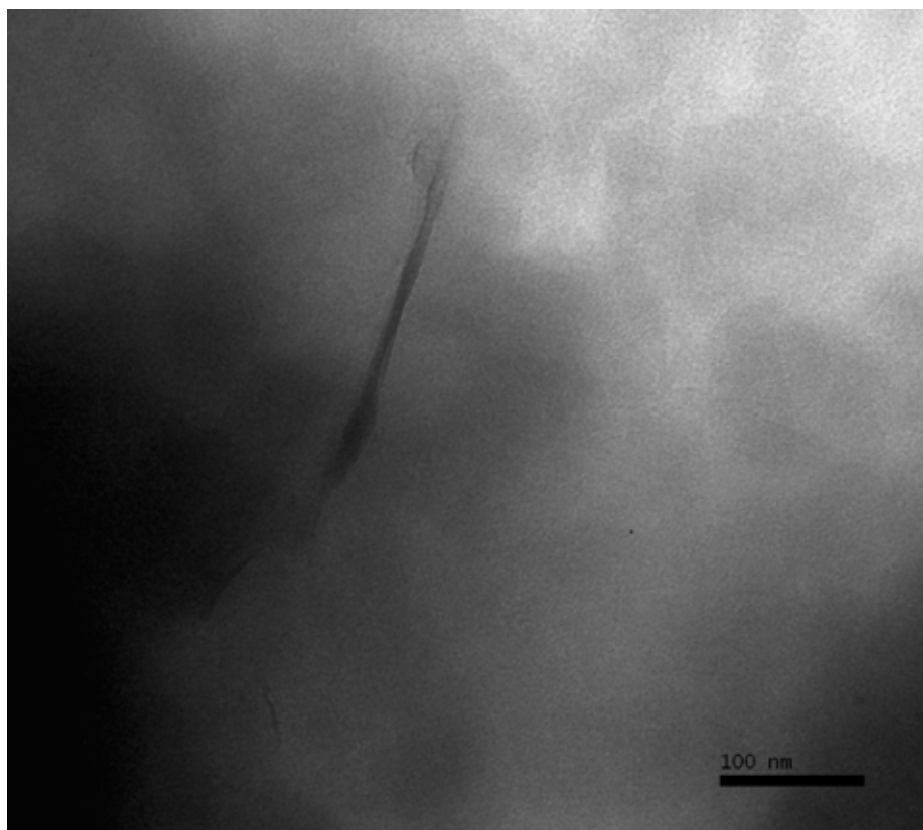
(E\*)- Módulo de Resistência

**Figura 40.** Evolução das propriedades mecânicas apresentadas pelos nanocompósitos de polietilenos sintetizados.

O aumento da quantidade de argila no PE provocou um aumento nos módulos mecânicos, na cristalinidade ( $T_c$ ) e na temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) dos materiais sintetizados. Estes aumentos nas propriedades mecânicas e térmicas estão diretamente relacionados com a esfoliação da argila. As dispersões em nanoescala das lamelas da argila agem como agentes nucleantes, resultando em um polímero com maior grau de cristalinidade, conduzindo à formação de um material com maior resistência mecânica. Estas melhorias evidenciam a formação de nanocompósitos PE-argila. Nas análises de TEM observou-se as lamelas da argila dispersas na matriz polimérica, comprovando o processo de esfoliação e formação dos nanocompósitos, evidenciando que as melhorias obtidas nos polímeros estão diretamente associadas à esfoliação da argila (Figura 41 e Figura 42).

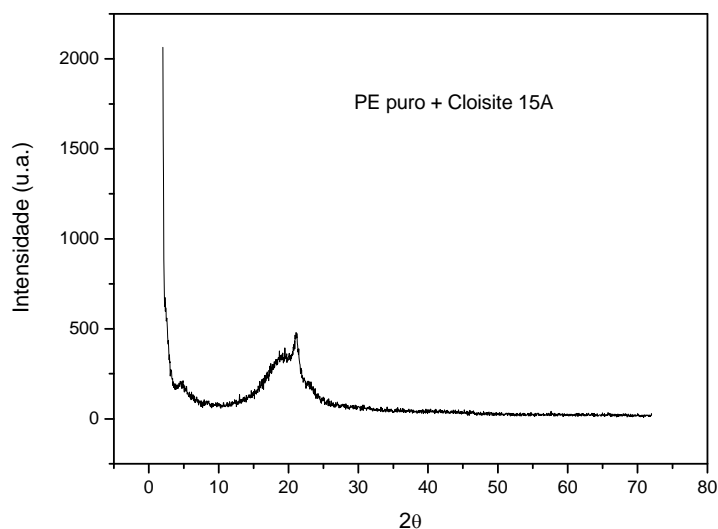


**Figura 41.** Análises de TEM dos nanocompósitos sintetizados *in situ* (50 nm).



**Figura 42.** Análises de TEM dos nanocompósitos sintetizados *in situ* (100 nm).

Uma análise de DRX (Figura 43) de um filme polímero-argila preparado a partir de uma mistura física utilizando PE puro e a argila Cloisite®15A com uma relação 2,5% foi realizada. A finalidade dessa análise era observar o pico característico da argila (não esfoliada) na matriz polimérica e, posteriormente poder comparar com os PE-argila preparados via polimerização *in situ* com o mesmo percentual de argila para verificar se houve a formação do nanocompósito (argila intercalada e/ou esfoliada).



**Figura 43.** Análise de DRX do filme PE-argila (mistura física) com percentual de 2,5% de Cloisite<sup>®</sup> 15A na matriz polimérica.

Pode-se observar na figura acima o desaparecimento do pico característico da argila, observando-se o aumento da distância interlamelar que originalmente é de  $d = 31,84 \text{ \AA}$  para  $d = 37,32 \text{ \AA}$  indicando que houve a intercalação do PE nas lamelas da argila. Devido ao fato do desaparecimento do pico mesmo na mistura física, não é possível caracterizar o nanocompósito pela técnica de DRX, sem o emprego da DRX a baixos ângulos ( $2\theta$  entre 1 e 2). Pode-se observar uma banda entre as regiões  $2\theta = 15-25$  que caracteriza o PE utilizado (o qual apresenta-se praticamente amorfo).

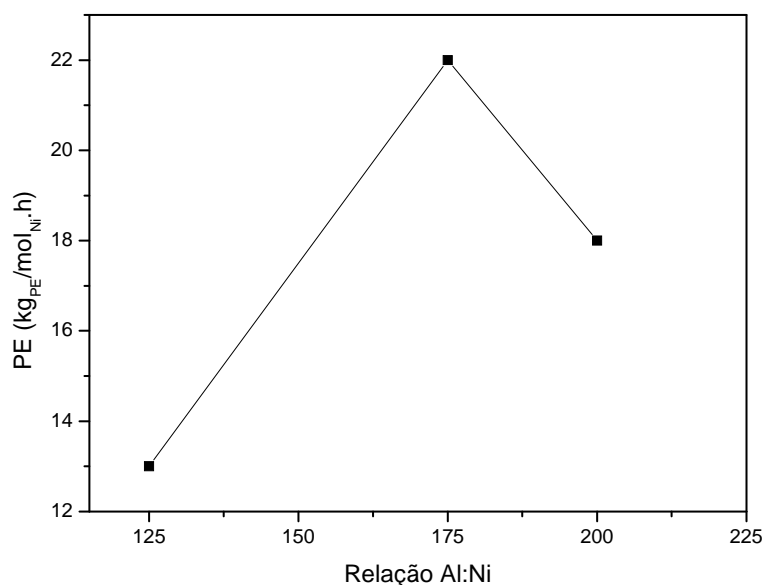
Ao comparar os resultados obtidos com as três argilas utilizadas verifica-se que somente com a montmorillonita Cloisite<sup>®</sup> 15A ocorre um aumento nas propriedades dos materiais sintetizados. Este comportamento pode ser justificado por esta ser a argila com maior espaçamento basal, o que possibilita a intercalação do co-catalisador, metilalumoxano, na argila. Sendo assim esta argila foi escolhida para a realização da próxima etapa deste trabalho.



#### 4.4 Polimerização do etileno com o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)].

A metodologia de síntese é a mesma empregada nas reações de polimerização com o complexo dicloro-1,4-*bis*-isopropilfenil-acenaftenodiiminaníquel(II). No entanto, houve um aumento na quantidade, passando de 10  $\mu\text{mol}$  para 90  $\mu\text{mol}$  devido o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)] ser menos ativo, quando comparado ao complexo utilizado até o momento (Brookhart).

Reações com diferentes razões Al/Ni foram estudadas com a finalidade de encontrar a melhor produtividade versus relação Al/Ni (Figura 44), obtendo-se a melhor razão para a polimerização do etileno igual a 175. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nas reações de polimerização *in situ* com a argila Cloisite<sup>®</sup> 15A.



**Figura 44.** Produtividade versus relação Al/Ni para o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)].

**Tabela 5.** Resultados obtidos nas polimerizações utilizando o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)].

% de Cloisite® 15A	E' (MPa)	E'' (MPa)	E* (MPa)	$\chi_c$ (%)	Tc (°C)	Tm (°C)	Produtividade kg <sub>PE</sub> /(mol <sub>Ni</sub> .h)	F.R. (Hz)
0	269	22	753	20	107	124	59	0,58
1,0	x	x	x	20	108	123	54	0,54
2,0	x	x	x	21	108	123	49	0,48
2,5	262	25	887	22	109	124	46	0,45

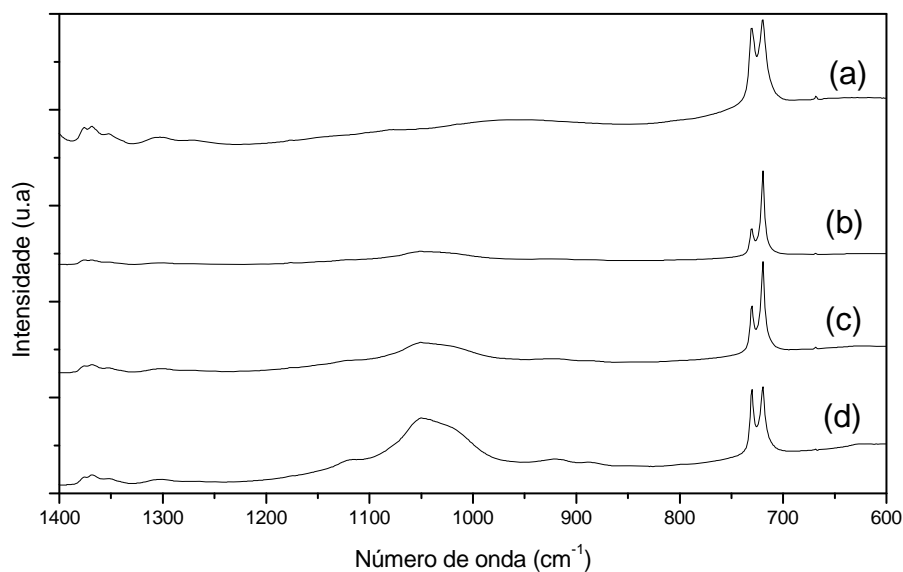
Medidas realizadas a 25 °C.

E' (Módulo de armazenamento); E'' (Módulo de perda); E\* (Módulo de resistência)

FR (Frequência de Rotação) = mols de eteno convertido/(mol de Ni x s).

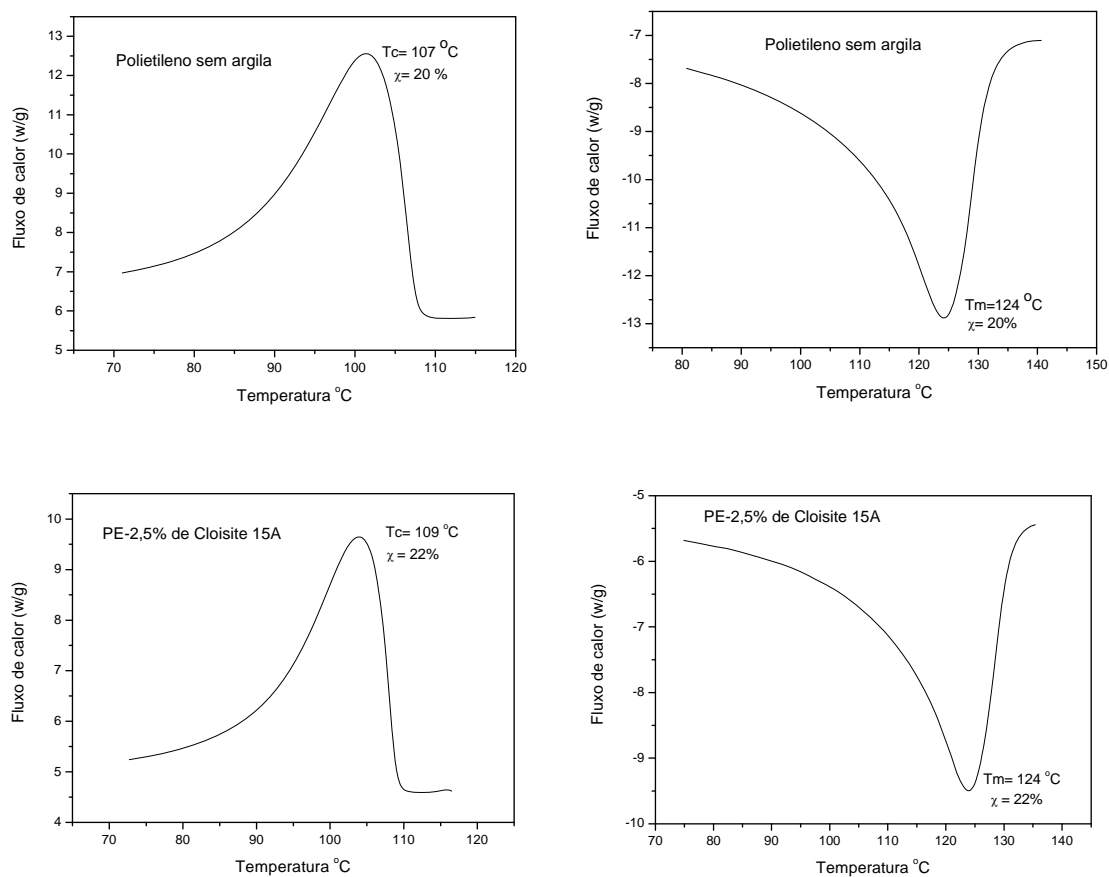
X= não foram analisadas.

Através das análises de IV (Figura 45), pode-se observar que desde o polímero sem argila, já há a presença do pico em  $730\text{ cm}^{-1}$ , e que não observa-se o pico referente as ramificações em  $1370\text{ cm}^{-1}$  o que indica que o PE produzido com o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)] é um polímero semi-cristalino.



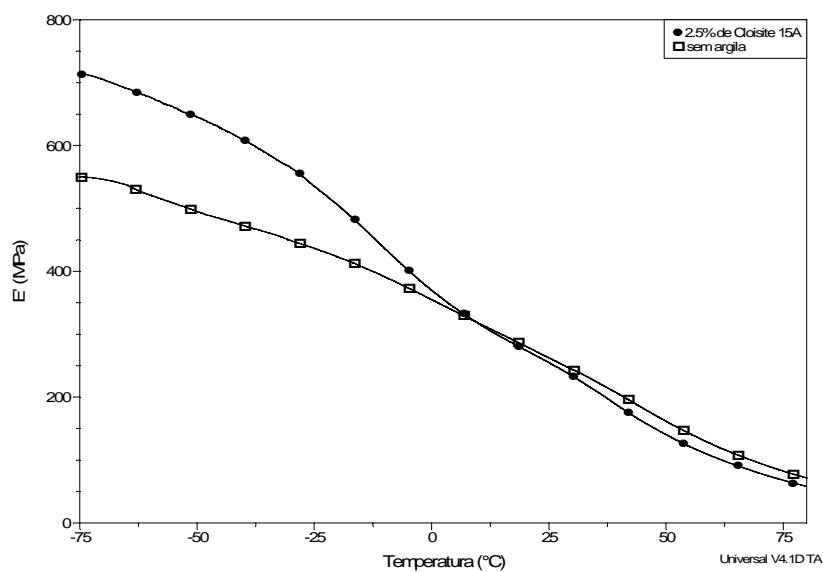
**Figura 45.** Infravermelho dos PE-argila preparados com complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiiminabromoníquel(II)], (a) sem argila, (b) 1%, (c) 2,0% e (d) 2,5% de Cloisite<sup>®</sup> 15A.

Ao analisar os outros PE com diferentes percentuais de argila observa-se que estes também apresentam caráter de PE semi-cristalino o que se comprova observando-se os resultados das análises de DSC (Figura 46).



**Figura 46.** Análises de DSC do PE puro e do PE-argila contendo 2,5% de argila Cloisite<sup>®</sup> 15A.

Através das análises mecânicas (DMA) pode-se observar que o PE puro quando comparado com polietileno com 2,5% de argila Cloisite<sup>®</sup> 15A apresenta comportamento muito semelhante em seus módulos de armazenamento (Figura 47), módulo de perda e módulo de resistência.



**Figura 47.** Módulo de armazenamento do PE produzido com o complexo *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiiminabromoníquel(II)].

Por fim, pode-se observar que o aumento da quantidade de argila no PE não provocou aumento na cristalinidade ( $\chi_c$ ), nas propriedades térmicas (temperatura de amolecimento  $T_m$ ), assim como nas propriedades mecânicas nos materiais sintetizados.

## 5 Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- Não observou-se melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas dos PE preparados na presença das argilas montmorillonita natural e KSF<sup>®</sup>. No entanto, o estudo da preparação de nanocompósitos de PE com diferentes argilas, realizado neste trabalho, demonstrou-se muito eficiente e, com alta capacidade para obtenção de nanomateriais polímero-argila, preparados via polimerização *in situ* com características melhoradas quando comparadas com os PE puros na presença da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A.

- O PE preparado com o complexo dicloro-1,4-*bis*-isopropilfenilacenaftenodiiminaníquel(II) têm suas características modificadas quando preparado na presença da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A com percentagem de 2,5%, formando assim o nanocompósito PE-argila. Com a introdução da argila Cloisite<sup>®</sup> 15A no meio reacional observa-se um aumento na cristalinidade do material. Sendo que a cristalinidade parte de 2% (sem argila) chegando a 23% (2,5% argila).

- As propriedades térmicas e mecânicas dos materiais são melhoradas com a formação do nanocompósito. Através das análises de DSC, observou-se que o polietileno puro não apresenta T<sub>c</sub> nem T<sub>m</sub>, e, na presença de Cloisite<sup>®</sup> 15A, o polímero apresenta aumento na temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) e na temperatura de amolecimento (T<sub>m</sub>) com o aumento no percentual de argila Cloisite<sup>®</sup> 15A na matriz polimérica. Observando-se os dados obtidos através das análises de DMA, pode-se verificar que o polietileno sintetizado sem a presença de argila, parte de um módulo de armazenamento igual a 5 MPa e com o

acréscimo na quantidade de argila este valor aumenta chegando a 254 MPa com 2,5% de argila, um aumento de aproximadamente 50 vezes do valor do módulo inicial.

- O PE puro preparado com o *bis*[*N-N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina bromoníquel(II)] apresentou-se com propriedades muito semelhantes quando comparado com o preparado via polimerização *in situ* com adição da argila Cloisite®15A. A cristalinidade assim como as propriedades térmicas e mecânicas mantêm-se aproximadamente inalteradas.

- O método permite a polimerização sem a intercalação prévia do complexo na argila, dispensa o emprego de grandes quantidades de solvente e evita a necessidade de fundir o polímero, diminuindo assim uma etapa de processamento na obtenção de nanocompósitos polímero-argila.

- A nova rota proposta para a preparação de nanocompósitos polímero-argila *in situ* estudada neste trabalho, apresenta grande potencial para ser empregado na melhoria das propriedades de outros produtos poliméricos obtidos com diferentes complexos de metais de transição.

## 6 Bibliografia

---

- [1] M. Kawasumi. The discovery of polymer-clay hybrids, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 819-824 (2004).
- [2] M. Alexandre, P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering:R: Reports*, **28**, 1-63 (2000).
- [3] J. Tudor, L. Willington, D. O'Hare, B. Royan. Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerisation catalysts. *Chem. Commun.*, **17**, 2031-2032 (1996).
- [4] J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mulhaupt. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates. *Macromol Rapid Commun*, **20**, 423-430 (1999).
- [5] J.F. Rong, Z.H. Jing, H.Q. Li, M. Sheng. A polyethylene nanocomposite prepared via in-situ polymerization. *Macromol Rapid Commun*, **22**, 329-334 (2001).
- [6] D.H. Lee, H.S. Kim, K.B. Yoon, K.E. Min, K.H. Seo, S.K. Noh. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 457-462 (2005).
- [7] W.R. Mariott, E.Y.X. Chen. Stereochemically controlled PMMA-exfoliated silicate nanocomposites using intergallery-anchored metallocenium cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15726-15727 (2003).
- [8] W. Kaminsky. Olefin polymerization with metallocene catalysts. *Angew. Makromol. Chem.*, **223**, 101-120 (1994).



- 
- [9] F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kolle, D. Lilge, P. Muller. Propylene polymerization with metallocene catalysts in industrial-processes. *Angew. Makromol. Chem.*, **223**, 155-164 (1994).
- [10] M.L.H. Green, N. Ishihara. New ansa-metallocenes of the group 4 transition-metals as homogeneous catalysts for the polymerization of propene and styrene. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **5**, 657-665 (1994).
- [11] P. Preishuber-Pflugl, M. Brookhart. Highly active supported nickel diimine catalysts for polymerization of ethylene. *Macromoleculares*, **35**, 6074- 6076 (2002).
- [12] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. *Chem. Rev.* **100**, 1169-1203 (2000).
- [13] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6414-6415 (1995).
- [14] C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnston, M. Brookhart. Living polymerization of  $\alpha$ -olefins using Ni(II)- $\alpha$ -diimine catalysts. Synthesis of new block polymers based on  $\alpha$ -olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664-11665 (1996).
- [15] T.V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitola, B. Lofgren, M. Leskela. Polymerization of ethylene with new diimine complexes of late transition metals. *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 487-491 (1999).
- [16] D.G. Musaev, R.D.J. Froese, M. Svensson, K. Morokumo. A density functional study of the mechanism of the diimine-nickel-catalyzed ethylene polymerization reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 367-374 (1997).

- 
- [17] C.G. de Souza, R.F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão. Effect of alkylaluminum cocatalyst on ethylene polymerization with nickel- $\alpha$ -diimine complex. *Applied Catalysis A: General*, **325**, 87–90 (2007).
- [18] L.C. Simon, R.F. de Souza, J.B.P. Soares, R.S. Mauler. Effect of molecular structure on dynamic mechanical properties of polyethylene obtained with nickel–diimine catalysts. *Polymer*, **42**, 4885–4892 (2001).
- [19] E.B. Mano. *Polímeros como materiais de engenharia*. Edgard Blücher, São Paulo, (1991).
- [20] M.D. Leatherman, S.A. Svejda, L.K. Johnson, M. Brookhart. Mechanistic Studies of Nickel(II) Alkyl Agostic Cations and Alkyl Ethylene Complexes: Investigations of Chain Propagation and Isomerization in ( $\alpha$ -diimine)Ni(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3068-3081 (2003).
- [21] K.S. Bernardo. *Estudo da Dimerização do Propeno Catalisada por Complexo Dicatiônico de Níquel: Efeito da Adição de Fosfinas*. Dissertação de Mestrado, IQ-UFRGS (1993).
- [22] G. Lagaly. Introduction: from clay mineral–polymer interactions to clay mineral–polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, **15**, 1-9 (1999).
- [23] M. Motomatsu, T. Takahashi, H-Y. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto. Microstructure study of acrylic polymer-silica nanocomposite surface by scanning force microscopy. *Polymer*, **38**, 177-182 (1997).
- [24] Z.C. Pu, J.E. Mark, J.M. Jethmalani, W.T. Ford. Effects of dispersion and aggregation of silica in the reinforcement of poly(methyl acrylate) elastomers. *Chem. Mater.*, **9**, 2442-2447 (1997).

- 
- [25] H.L. Frisch, E.J. Mark. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. *Chem. Mater.*, **8**, 1735-1738(1996).
- [26] P. Meneghetti, S. Qutubuddi. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, **442**,74-77 (2006).
- [27] T. Lan, T.J. Pinnavaia. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chem. Mater.*, **6**, 2216–2219 (1994).
- [28] T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, **43** , 5883-5491 (2002).
- [29] W. Shaofeng, H. Yuan, Q. Zhongkai, W. Zhengzhou. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na<sup>+</sup> montmorillonite. *Materials Letters*, **57**, 2675-2678 (2003).
- [30] M.O. Abdalla, D. Dean, S. Campbell. Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide–clay nanocompósitos. *Polymer*, **43**, 5887-5893 (2002).
- [31] P.S. Santos. *Tecnologia de Argilas Vol.1- Fundamentos*; Ed. da USP- São Paulo (1975)
- [32] S.B.C. Pergher, C. Detoni, M.L. Mignoni. *Materiais Laminares Pilarizados.*; Ed. EDIFAPES., Erechim, Rio Grande do Sul (2005).
- [33] J. Mering. On The Hydration of montmorillonita. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 205-219 (1946).
- [34] A.C.V. Coelho, P. S. Santos, H.S. Santos. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas– uma revisão. *Quim. Nova*, **30**, 1282-1294 (2007).

- 
- [35] E. Busenberg, C.V. Clemency. Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 213-217 (1973).
- [36] G. Lagaly. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1-9 (1999).
- [37] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara. Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blend prepared using water as solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 573-581 (1997).
- [38] X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara, Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solutions on montmorillonite clays. *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 899-906(1989).
- [39] R. Levy, C.W. Francis. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 50 442-450 (1975).
- [40] J. Wu, M.M. Lerner. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers, *Chem. Mater.*, **5**, 835-838 (1993).
- [41] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **31**, 2493-2498 (1993).
- [42] S. Wang, Y. Hu, Q. Zhongkai, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan. Preparation and flammability properties of polyethylene/Clay nanocomposites by melt intercalation method from Na<sup>+</sup> montmorillonite. *Materials Letters*, **57**, 2675-2678 (2003).
- [43] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, **5**, 1694-1696 (1993).
- [44] R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, **28**, 8080-8085 (1995).

- 
- [45] A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through selfconsistent field theory. *Macromolecules*, **31**, 8370-8381(1998).
- [46] S.A. Shin, L.C. Simon, J.B.P. Soares, G. Scholz. Polyethylene–clay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers. *Polymer*, **44**, 5317-5321 (2003).
- [47] L. Dong-ho, H. Kim, K. Yoon, K.E. Min, K.H. Seo, S.K. Noh. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems. *Science and Technology of Advance Materials*, **6**, 457-462 (2005).
- [48] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi. Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137-139 (1997).
- [49] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, **30**, 6333-6338 (1997).
- [50] F-A. He, L-M. Zhang, H-L. Jiang, L-S. Chen, Q. Wu, H-H.Wang. A new strategy to prepare polyethylene nanocomposites by using a late-transition-metal catalyst supported on AlEt<sub>3</sub>-activated organoclay. *Composites Science and Technology*, **67**, 1727-1733 (2007).
- [51] F-A. He, L-M. Zhang. New polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization method using nickel  $\alpha$ -diimine catalyst supported on organo-modified ZnAl layered double hydroxide. *Composites Science and Technology*, **67**, 3226–3232 (2007).
- [52] B.S. Chiou, E. Yee, G.M. Glenn, W. Orts. Rheology of starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymer*, **59**, 467-475 (2005).

- 
- [53] J. Zhang, C.A. Wilkie. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on polymerically-modified clay containing alkylstyrene units. *Polymer*, **47**, 5736- 5743 (2006).
- [54] S. Rezanejad, M. Kokabi. Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, **43**, 2856–2865 (2007).
- [55] T.G. Gopakumar. J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent. Influence of Clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, **43**, 5483-5491 (2002).
- [56] S.S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539–1641 (2003).
- [57] S.T. Lim, Y.H. Hyun, H.J. Choi, M.S. Jhon. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites. *Chem. Mater.*, **14**, 1839-1844 (2002).
- [58] A. Blumstein. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. *J. Polym. Sci. A.*, **3**, 2665 (1965).
- [59] S.D. Burnside, E.P. Giannelis. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.*, **7**, 1597-1600 (1995).
- [60] C.I.W. Calcagno, C.M. Mariani, S.R. Teixeira, R.S. Mauler. The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer*, **48**, 966-974 (2007).
- [61] E. M. Araújo, R. Barbosa, C. R. S. Morais, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, M. Q. Vieira. Effects of organoclays on the thermal processing of PE/Clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **90**, 841–848 (2007).

- 
- [62] L. G. L. Ward. Anhydrous nickel (II) halides and their tetrakis(ethanol) and 1,2-dimethoxyethane complexes. *Inorganic Syntheses*, 154-156 (1972).
- [63] J. Feldman, S.J. McLain, A. Parthasarathy, W.J. Marshall, J.C. Calabrese, S.D. Arthur. Electrophilic metal precursors and a  $\beta$ -diimine ligand for nickel(II)- and palladium(II)-catalyzed ethylene polymerization. *Organometallics*, **16**, 1514 (1997).
- [64] B.J. Hathaway, D.G. Holah. Transition-metal halide-methyl cyanide complexes. Part I. manganese, cobalt, and nickel. *J. Chem. Soc.*, 2400 (1964).
- [65] F. Peruch, H. Cramail e A. Deffieux. Kinetic and UV-Visible Spectroscopic studies of hex-1-ene polymerization initiated by an  $\alpha$ -diimine-[N,N] nickel dibromide/MAO catalytic system. *Macromolecules*, **32**, 7977-7983 (1999).
- [66] K.M. Lee, C.D. Han. Rheology of organoclay nanocomposites: Effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the gallery distance of organoclay. *Macromolecules*, **36**, 7165-7178 (2003).
- [67] K.C. Cole. Use of Infrared Spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, **41**, 834-843(2008).