

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIANA S. BEAUVALET

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE  
VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Osvaldo L. Casagrande Jr.  
Orientador

Porto Alegre, Abril de 2010.

## **BANCA EXAMINADORA**

➤ Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Rio Grande do Sul.

➤ Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kátia Bernardo Gusmão – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Rio Grande do Sul.

➤ Prof<sup>a</sup>. Dra<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Rio Grande do Sul.

➤ Dr. Fernando Silveira – Braskem S/A – Triunfo, Rio Grande do Sul.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Orientador Dr. Osvaldo de Lazaro Casagrande Jr. pela oportunidade, paciência, compreensão e orientação.

Ao Gerente do Grupo de Nanocompósitos da Braskem, Manoel Lisboa, pelas grandes oportunidades, incentivo, amizade e confiança. Pela motivação contagiante em todos os momentos e principalmente por acreditar sempre na minha capacidade.

Ao Dr. Fábio Fernandes Mota, meu líder na Braskem, pela confiança, amizade e excelente orientação, e por ser o exemplo de profissional que pretendo seguir. Agradeço a atenção despendida, idéias brilhantes e ensinamentos que carregarei para toda a minha vida.

Ao grupo de Nanocompósitos da Braskem, onde parte deste trabalho foi desenvolvida, e aos analistas do laboratório de catálise e polimerização da Braskem, em especial a Kátia Carvalho, Mariele Stocker e Alberto Ferreira.

Aos meus colegas do laboratório K208B, Adão, Adriana, Ana Helena, Andressa, Joice, Kácris, Lucilene, Marcelo, Roberta, Patrícia, Vinícius, pela amizade, momentos de descontração e apoio. Em especial ao Fernando Gomes, pelo apoio na preparação da defesa.

Às professoras Kátia Gusmão e Adriana Casagrande, que me co-orientaram em diferentes fases deste projeto.

Ao Dr. Fernando Junges, amigo e colega tanto no laboratório K208B, quanto neste projeto junto ao Grupo de Nanocompósitos.

À banca examinadora pelas correções e considerações.

Em especial à minha família, pelo amor, apoio e dedicação, principalmente a minha mãe Assunção e a minha irmã Cíntia.

A todas as pessoas e amigos que me acompanharam durante este período apoiando e contribuindo para o desenvolvimento deste trabalho, em especial a Vanessa e Guilherme.

À Braskem, pela bolsa concedida.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

### **Patentes depositadas**

- O. L. Casagrande Jr, A. C. A. Casagrande, F. Junges, M. S. Beuavalet, C. A. S. Barbosa, R. S. Mauler, F. F. Mota, M. A. Soto Oviedo, BR Patent PI 0602894-2, 2006.
- O. L. Casagrande Jr, A. C. A. Casagrande, F. Junges, M. S. Beuavalet, R. S. Mauler, F. F. Mota, BR Patent PI 0605664-4, 2006.

### **Artigo publicado em revista internacional**

- Casagrande, O. L. Jr.; Casagrande, A. C. A.; Junges, F.; Beuavalet, M. S.; Leal, B. C.; Mauler, R. S.; Mota, F. F., J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 3, 472-477, 2009.

# ÍNDICE GERAL

<b>BANCA EXAMINADORA.....</b>	<b>I</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>II</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>X</b>
<b>ABREVIATURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 POLIETILENO.....	3
2.1.1 Polietileno de Alta Densidade - PEAD.....	3
2.1.2 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular - PEUAPM .....	4
2.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS .....	5
2.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	6
2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	8
2.5 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA .....	9
2.6 CATALISADORES NÃO-METALOCÊNICOS.....	10
2.6.1 Ligante Tris(pirazolil)borato.....	11
2.7 TIPOS DE NANOCARGAS .....	13
2.7.1 Nanotubos de Carbono .....	13
2.7.2 Grafite Expandido .....	14
2.7.3 Argila Montmorilonita (MMT) .....	15
2.7.3.1 Argila Organofílica.....	18
2.8 POLIMERIZAÇÃO IN SITU POLIETILENO/ARGILA.....	19

2.9 PATENTES DE POLIMERIZAÇÃO IN SITU POLIETILENO/ARGILA .....	24
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS .....	29
4.2. PROCESSOS DE ATIVAÇÃO DA CLOISITE®30B.....	30
4.3. PROCESSO DE INTERCALAÇÃO DO $Tp^{Ms*}TiCl_3$ NA C30B .....	32
4.4. PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO E REDUÇÃO DO $TiCl_4$ NA C30B .....	32
4.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO .....	33
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS INTERCALADAS .....	34
4.6.1 <i>Quantificação do Teor de Titânio na argila</i> .....	34
4.6.2 <i>Difração de Raios X</i> .....	35
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS .....	36
4.7.1 <i>Determinação da Massa Molar Viscosimétrica</i> .....	36
4.7.2 <i>Análise Termo Gravimétrica (TGA)</i> .....	37
4.7.3 <i>Análise Termodinâmico-mecânica (DMA)</i> .....	37
4.7.4 <i>Ensaio de Flexão</i> .....	38
4.7.5 <i>Temperatura de Amolecimento Vicat</i> .....	39
4.7.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	39
4.7.7 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE PEUAPM UTILIZANDO O PRECURSOR CATALÍTICO $Tp^{Ms*}TiCl_3$ INTERCALADO NA ARGILA C30B... 41	41
5.1.1 <i>Intercalação do <math>Tp^{Ms*}TiCl_3</math> na Cloisite®30B</i> .....	41
5.1.2 <i>Reações de Polimerização</i> .....	43
5.1.3. <i>Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos</i> .....	44
5.2 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE PEUAPM UTILIZANDO O CATALISADOR $TiCl_3$ SUPORTADO NA ARGILA C30B E UM CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE PEUAPM. ....	49
5.2.1 <i>Estudos Relacionados aos Processos de Ativação da Cloisite®30B</i> .....	49
5.2.2 <i>Análise de Difração de Raios-X das argilas</i> .....	51
5.2.3 <i>Reações de Polimerização</i> .....	52
5.2.4 <i>Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos</i> .....	53

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>58</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da estrutura do PEAD.....	4
<b>Figura 2:</b> Esquema das diferentes morfologias encontradas nos compósitos polímero/argila. ....	6
<b>Figura 3:</b> Representação do caminho de um gás difundindo através de uma matriz de nanocompósito.....	8
<b>Figura 4:</b> Ligantes bis-, tris- e tetrakis(pirazolil)borato. ....	112
<b>Figura 5:</b> Modo de coordenação do ligante poli(pirazolil)borato. ....	112
<b>Figura 6:</b> Micrografias do (a) Grafite intercalado e do (b) Grafite expandido.....	15
<b>Figura 7:</b> Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.....	16
<b>Figura 8:</b> Microestrutura da montmorilonita. Os círculos cinza na partícula primária representam os cátions intercalados. ....	17
<b>Figura 9:</b> Representação da argila sódica e de sua organofilização com sal de amônio quaternário. ....	18
<b>Figura 10:</b> Representação do mecanismo de fixação do $TiCl_4$ entre as lamelas da argila.....	19
<b>Figura 11:</b> Esquema de intercalação do $MgCl_2$ e $TiCl_4$ . ....	20
<b>Figura 12:</b> Esquema das fases de polimerização dependentes da distância interlamelar.....	21
<b>Figura 13:</b> Esquema da rota proposta para a preparação de nanocompósitos de polietileno. ....	23
<b>Figura 14:</b> Esquema ilustrando o processo de preparação de nanocompósito de polietileno de acordo com o método apresentado na invenção. ....	26
<b>Figura 15:</b> Esquema do sistema utilizado na ativação da argila em leito fluidizado de $N_2$ aquecido. ....	31
<b>Figura 16:</b> Esquema de intercalação do complexo $TP^{Ms*}TiCl_3$ na argila C30B.....	41
<b>Figura 17:</b> Difratoograma de raios-X da C30B ativada e C30B intercalada com o $Tp^{Ms*}TiCl_3$ .....	42
<b>Figura 18:</b> Difratoograma da Cloisite <sup>®</sup> 30B intercalada com o $Tp^{Ms*}TiCl_3$ e do nanocompósito que corresponde a entrada 6. ....	42

<b>Figura 19:</b> Imagens de TEM do PE-MMT contendo 5% de argila (entrada 6).....	45
<b>Figura 20:</b> Módulo de armazenamento do PE puro e PE-C30B. ....	46
<b>Figura 21:</b> Gráfico da atividade e concentração de Ti fixado nas argilas não ativada, ativada sob fluxo de N <sub>2</sub> e ativada à vácuo. ....	47
<b>Figura 22:</b> Difratoograma das argilas ativada em estufa à vácuo e ativada em estufa à vácuo intercalada com TiCl <sub>4</sub> .....	49
<b>Figura 23:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (a) produto do CAT-1, entrada 1, (b) produto do CAT-2, entrada 2. ....	50
<b>Figura 24:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura.....	52
<b>Figura 25:</b> Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura para os materiais poliméricos.....	54

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Especificações da Cloisite 30B <sup>®</sup> : .....	29
<b>Tabela 2:</b> Reações de polimerização com TP <sup>M<sub>s</sub>*</sup> TiCl <sub>3</sub> em meio homogêneo e intercalado na C30B. ....	43
<b>Tabela 3:</b> Avaliação dos procedimentos de ativação da argila. ....	49
<b>Tabela 4:</b> Resultados das polimerizações: .....	50
<b>Tabela 5:</b> Reações de polimerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos CAT-1 e CAT-2 separadamente, bem como a combinação dos mesmos: .....	52

## ABREVIATURAS

(PEBD)	Polietileno de baixa densidade
(PEUBD)	Polietileno de ultra baixa densidade
(PELBD)	Polietileno linear de baixa densidade
(PEAD)	Polietileno de alta densidade
(PEUAPM)	Polietileno de ultra alto peso molecular
(PP)	Polipropileno
(HDT)	Temperatura de deflexão térmica
( $\tau$ )	Fator de tortuosidade
(NTC)	Nanotubo de carbono
(NTCPS)	Nanotubo de carbono de parede simples
(MAO)	Metilaluminoxano
(mmt)	Montmorilonita
(Tp <sup>Ms*</sup> )	Tp <sup>Ms*</sup> = hidridobis(3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)
(TMA)	Trimetilaluminio
(DEAC)	Cloreto de dietilaluminio
(ICP-OES)	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado
Indutivamente	
(UV/VIS)	Espectroscopia no ultravioleta visível
(TGA)	Análise termo gravimétrica
(DMA)	Análise dinâmico-mecânica
(MEV)	Microscopia eletrônica de varredura
(TEM)	Microscopia eletrônica de transmissão
(DSC)	Calorimetria diferencial de varredura
(CAT-1)	TiCl <sup>3</sup> intercalado na argila Cloisite <sup>®</sup> 30B
(CAT-2)	Catalisador Ziegler-Natta para produção de PEUAPM
(Tm)	Temperatura de fusão
(Tc)	Temperatura de cristalização
( $\chi$ )	Percentual de cristalinidade
(DRX)	Difração de raios-X
(E')	Módulo de armazenamento

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e argila pelo método de polimerização *in situ*, utilizando a argila organofílica Cloisite<sup>®</sup>30B e diferentes sistemas catalíticos. Este trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira o precursor catalítico  $Tp^{Ms*}TiCl_3$  foi intercalado na argila e ativado no momento da polimerização do eteno com o co-catalisador metilaluminoxano (MAO). Com este sistema o nanocompósito de PEUAPM foi obtido em uma única etapa de polimerização e apresentou morfologia do tipo esfoliada. Em comparação, as propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito de PEUAPM obtido foram superiores às do polietileno produzido por polimerização em meio homogêneo com  $Tp^{Ms*}TiCl_3$ . Na segunda parte deste trabalho, o nanocompósito de PEUAPM foi obtido ao final de duas etapas de polimerização, a primeira utilizando o catalisador Ziegler-Natta  $TiCl_4$  intercalado na argila e ativado com cloreto dietilalumínio (DEAC), sendo esta etapa a responsável pela esfoliação da argila através do crescimento de cadeias poliméricas em seus espaços interlamelares. Na segunda etapa de polimerização foi adicionado um catalisador particularmente adequado para a produção de PEUAPM e que também utiliza o co-catalisador DEAC. Os materiais produzidos nas duas etapas apresentaram boa miscibilidade e módulo de armazenamento ( $E'$ ) maior do que o apresentado pelo PEUAPM puro. Estudos sobre a necessidade de ativação da argila, para a retirada de umidade adsorvida, e da eficiência de dois métodos de ativação também foram realizados.



## ABSTRACT

In this work polyethylene ultra high molecular weight (UHMWPE) and clay nanocomposites were produced by polymerization in situ method, using organoclay Cloisite<sup>®</sup> 30B and different catalyst systems. This work was divided into two parts. First the catalytic precursor  $TpMs * TiCl_3$  was intercalated into the clay and activated on the time of ethylene polymerization with the co-catalyst methylaluminoxane (MAO). With this system, the UHMWPE nanocomposite was obtained in a single step polymerization and presented a exfoliated morphology type. In comparison, mechanical and thermal properties of UHMWPE nanocomposite obtained were superior to the polyethylene produced by homogeneous polymerization with  $TpMs*TiCl_3$ . In the second part of this work, the UHMWPE nanocomposite was obtained at the end of two polymerization stages, the first one used  $TiCl_4$  Ziegler-Natta catalyst intercalated in clay and activated with dietilaluminio chloride (DEAC), and this step is responsible for the exfoliation of clay by growth of polymer chains in their interlayer spaces. In the second polymerization stage was added a catalyst particularly suitable for the production of UHMWPE and also used the co-catalyst DEAC. The materials produced in the two stages showed good miscibility and storage modulus ( $E'$ ) higher than that reported to pure UHMWPE. Studies about the need for clay activation, for the removal of water adsorbed, and the efficiency of two activation methods were also conducted.



# 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas conduziu a um crescimento e um grande interesse pela área de nanocompósitos devido ao incremento de propriedades frequentemente atingido por essa classe de materiais, como propriedades de barreira, estabilidade térmica, propriedades anti-chama, resistência a tração, entre outras, derivadas do sinergismo entre o polímero e a nanocarga. Esse ganho de propriedades é observado quando um material inorgânico que apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica encontra-se bem disperso na matriz polimérica.<sup>1,2,3</sup>

Nesta escala, este material inorgânico influencia fortemente as propriedades macroscópicas do polímero, mesmo quando presente em baixíssimas concentrações, pois as propriedades mecânicas são dependentes da força da ligação interfacial entre a nanocarga e a matriz polimérica e da área da ligação interfacial da carga, determinada pela razão de aspecto (largura/espessura).<sup>4</sup> Esse tipo de material pode representar um grande avanço industrial associado ao aumento substancial das propriedades físicas e mecânicas dos termoplásticos mais utilizados atualmente.

O conceito de nanocompósito foi utilizado pela primeira vez pela Toyota que preparou um híbrido de poliamida-6 e uma argila organofílica. O novo material apresentou morfologia do tipo esfoliada e significativas melhorias em suas propriedades mecânicas.<sup>5</sup>

Filosilicatos como a montmorilonita (MMT) têm recebido grande atenção nas últimas décadas, como nanocarga para materiais poliméricos, devido à alta razão de aspecto característica destes materiais e à possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do filosilicato na matriz polimérica. Tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, que se propriamente esfoliada pode levar a produção de um nanocompósito com grande número de partículas finamente dispersas.<sup>6</sup>

Geralmente, para permitir uma melhor interação da argila inorgânica com uma poliolefina apolar, a mesma deve ser transformada em organofílica. As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de tensoativos, como sais quaternários

de amônio, em dispersões aquosas de argilas montmorilonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica.<sup>6</sup>

No entanto, a simples mistura física de uma poliolefina com uma argila organofílica não leva à formação de um material de alto desempenho, sendo necessário que as cadeias poliméricas sejam capazes de produzir uma esfoliação do filossilicato e sua dispersão na matriz de polímero, com esse objetivo a metodologia que mais se destaca é a de polimerização *in situ*, onde é de fundamental importância que o catalisador de polimerização esteja inserido no espaço interlamelar da argila, para que o crescimento das cadeias poliméricas seja a força motriz responsável pelo afastamento das lamelas, sua esfoliação e dispersão na matriz polimérica.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 POLIETILENO**

O polietileno, resina termoplástica mais utilizada no mundo, é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfas e cristalinas. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag.<sup>7</sup> O polietileno está presente nas sacolas de plástico, em frascos de diversas aplicações e, até mesmo, em coletes à prova de balas. É um material muito versátil, mas com uma estrutura bastante simples, talvez a mais simples de todos os polímeros comerciais.

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

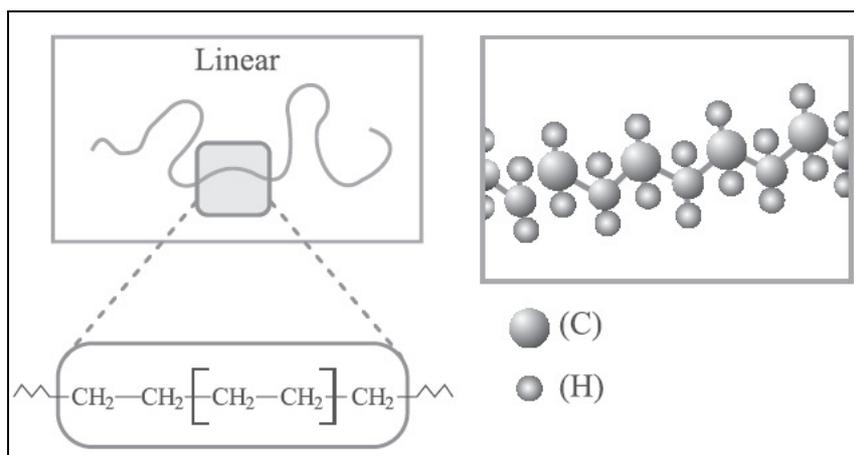
- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

Neste trabalho serão tratados mais detalhadamente o polietileno de alta densidade e o polietileno de ultra alto peso molecular.

#### ***2.1.1 Polietileno de Alta Densidade - PEAD***

O polietileno de alta densidade teve sua produção comercial iniciada na década de 50. Os catalisadores utilizados para sua produção sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Karl Ziegler e Giulio Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organometálicos, particularmente organo-alumínio.<sup>7</sup>

O PEAD é um polímero linear e parcialmente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações, contendo menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua estrutura está representada na Figura 1. Sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97g/cm<sup>3</sup>. Seu peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000.<sup>7</sup>



**Figura 1:** Representação esquemática da estrutura do PEAD.

Dentre os cinco tipos de polietileno, o PEAD é o que apresenta a maior capacidade de produção mundial. O principal segmento de aplicação do PEAD no Brasil é o de filmes destinados à produção de sacolas de supermercados e sacos picotados em rolos, o segmento de sopro é o segundo principal.<sup>8</sup>

### **2.1.2 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular - PEUAPM**

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador do tipo Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional, esse sistema catalítico é um catalisador heterogêneo, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador o cloreto de dietilalumínio (DEAC) ou trietilalumínio (TEAL). Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia essencialmente linear. O peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000g/mol, enquanto que o PEUAPM atinge valores de peso molecular viscosimétrico médio em torno de 3.000.000g/mol (ASTM-D4020).<sup>8</sup>

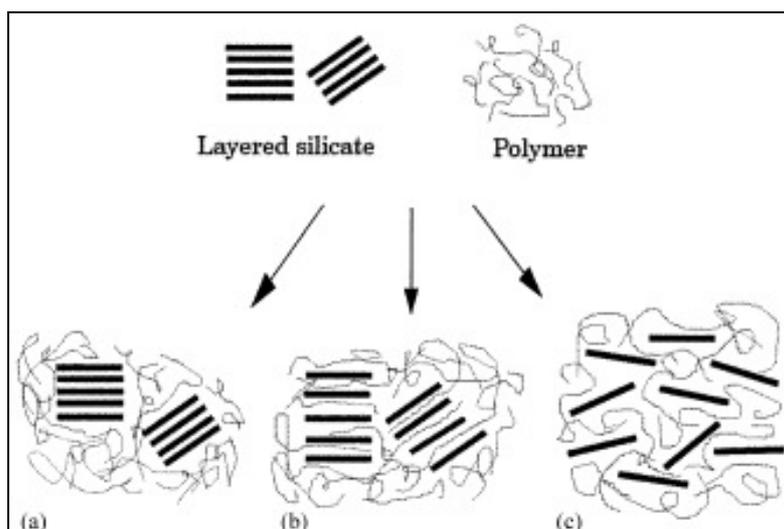
A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito.<sup>8</sup>

O peso molecular extremamente elevado do PEUAPM proporciona a esse polímero uma viscosidade no estado fundido tão alta que não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. O método empregado é o de moldagem por compressão ou variações dele como prensagem e extrusão por pistão. Nos três casos são obtidos produtos semi-acabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior por usinagem.<sup>8</sup> As características como a resistência à abrasão, a resistência ao impacto e a produtos químicos, o baixo coeficiente de atrito, e a absorção de ruídos, entre outras, tornam o PEUAPM um possível substituinte para alguns plástico de engenharia.<sup>8</sup>

## 2.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

Dependendo das forças de interação interfacial entre a matriz polimérica e as camadas do filossilicato, três diferentes tipos de morfologia de dispersão são termodinamicamente possíveis, como ilustra a Figura 2.<sup>9</sup>

- ***Microcompósitos***: onde as partículas do filossilicato encontram-se aglomeradas com separação entre as fases orgânica e inorgânica. Neste tipo de material não são observados ganhos significativos de propriedades, que são semelhantes às de um compósito convencional.
- ***Nanocompósitos intercalados***: nesse tipo de nanocompósito a inserção da matriz polimérica no espaço interlamelar do filossilicato ocorre de uma forma cristalograficamente regular, normalmente uma única cadeia polimérica encontra-se entre as lamelas do filossilicato.
- ***Nanocompósitos esfoliados***: nesse tipo de nanocompósito ocorre a destruição da ordem estrutural multicamadas do filossilicato. Nele as lamelas individuais com 1nm de espessura estão separadas e dispersas na matriz polimérica.



**Figura 2:** Esquema das diferentes morfologias encontradas nos compósitos polímero/argila: (a) microcompósito com fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado.

O último tipo de morfologia de dispersão, o nanocompósito esfoliado, é de particular interesse, pois atinge um contato total entre a grande área superficial das partículas de argila com a matriz polimérica, maximizando sua interação, o que resulta em um aproveitamento máximo das propriedades que essa nanocarga pode conferir ao material polimérico.

### 2.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

As cargas em escala nanométrica quando dispersas em um material polimérico provocam melhorias nas propriedades deste material, tais como aumento na resistência à tração, no módulo de flexão, na temperatura de deflexão térmica, nas propriedades de barreira e redução da flamabilidade.

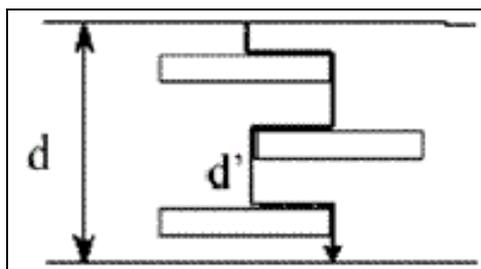
- **Propriedades elásticas:** a resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura do corpo de prova, o alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração no momento da ruptura, e o módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a

tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

Um exemplo de incremento nas propriedades elásticas de um polímero com o uso de nanocarga é o caso da poliamida-6, onde foram observados aumentos significativos na resistência à tensão, 55%, e no módulo de elasticidade, 90%, com a presença de apenas 4% em massa de argila.<sup>10</sup> Foi relatado também um aumento de dez vezes na resistência à tensão e módulo de elasticidade em uma matriz de epóxido com 15% em peso de argila esfoliada.<sup>11</sup> Assim como, o módulo de elasticidade em um nanocompósitos de polimetilmetacrilato e argila foi relatado ser 60% maior do que o do polímero puro.<sup>12</sup>

- **Estabilidade térmica:** nanocompósitos de Nylon-6 com 5% em massa de argila apresentaram um aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT) de 65°C para 252°C, em relação à poliamida-6 pura, estendendo o uso deste polímero para peças estruturais em compartimento de motores automotivos.<sup>13</sup> Blumstein e colaboradores<sup>14</sup>, em estudos realizados com nanocompósitos de metilmetacrilato de metila e argila, concluíram que a maior estabilidade térmica do nanocompósito em comparação com o polímero puro pode ser atribuída a restrições na mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as lamelas de argila.<sup>15</sup>

- **Propriedades de barreira:** geralmente nanocompósitos apresentam uma diminuição drástica na permeabilidade a gases e vapor. Essa propriedade foi primeiro reportada por pesquisadores da Toyota que obtiveram uma redução de 40% na taxa de absorção de água no nanocompósito de poliamida-6 em comparação ao polímero puro.<sup>16</sup> O decréscimo da permeabilidade é atribuído à grande razão de aspecto das camadas de argila, que aumenta a tortuosidade do caminho percorrido pelo gás na difusão através de uma seção transversal do nanocompósito, como mostra a Figura 3, onde  $d'$  é o caminho percorrido na difusão através de um nanocompósito e  $d$  o caminho percorrido em uma matriz sem nanocarga.



**Figura 3:** Representação do caminho de um gás difundindo através de uma matriz de nanocompósito.

Em outras palavras, quanto mais esfoliadas estiverem as lamelas da argila melhores serão as propriedades de barreira, pois o fator de tortuosidade, definido como  $\tau = d'/d$  aumenta com a razão de aspecto da carga.

- **Flamabilidade:** os nanocompósitos polímero-argila exibem uma flamabilidade muito baixa. O pico da taxa de liberação de calor durante a combustão do nanocompósito de poliamida-6 e argila foi reduzido em 63% com somente 5% em peso de argila incorporada à matriz.<sup>16</sup> A estrutura dos nanocompósitos também parece melhorar a performance de queima dos materiais poliméricos, isto porque as nanocargas conservam seus formatos durante a combustão, ajudando na manutenção do formato da peça.<sup>17</sup> Estudos demonstraram que a diminuição da flamabilidade dos nanocompósitos com argilas decorre principalmente da presença de lamelas delaminadas na matriz, que funcionam como uma excelente barreira ao transporte de massa, retardando a evacuação dos produtos voláteis da combustão.

## 2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Predominantemente, três principais métodos têm sido adotados na preparação de nanocompósitos poliméricos:

- **Mistura por dissolução:** consiste na dispersão das partículas em uma solução orgânica contendo o polímero, seguido da evaporação do solvente ou precipitação do polímero.<sup>18</sup> Nesse método é importante que o solvente utilizado além de ser capaz de solubilizar o polímero também tenha uma boa interação com a nanocarga

para promover sua desagregação e assim obter uma boa dispersão dessa nanocarga na matriz polimérica.

- **Mistura por fusão:** neste método a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Geralmente são obtidos nanocompósitos intercalados ou ainda esfoliados se houver grande compatibilidade entre a carga e o polímero e com condições de processamento adequadas. Muitas vezes, um terceiro componente deve ser adicionado para promover uma melhor compatibilidade entre o polímero e a nanocarga.<sup>19,20,21,22</sup>

- **Polimerização *in situ*:** neste processo, a nanocarga, o iniciador de polimerização/catalisador e o monômero são colocados diretamente no reator de polimerização.<sup>23</sup> Quando se utiliza argila, é importante que a polimerização ocorra toda ou em parte no interior da galeria da argila, a fim de que a esfoliação aconteça efetivamente pelo crescimento das cadeias poliméricas em seu espaço interlamelar. Em contraste com a alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio reacional da polimerização *in situ* apresenta viscosidade bastante inferior, e permite desta forma uma melhor dispersão das nanocargas.

Esta estratégia é utilizada na produção de uma enorme gama de nanocompósitos poliméricos economicamente importantes, tais como: poli(metilmetacrilato),<sup>24</sup> poli(caprolactona),<sup>25</sup> e poliestireno.<sup>26,27</sup> Além disso, esta metodologia tem sido extremamente utilizada na produção de nanocompósitos contendo poliolefinas apolares, apesar de suas propriedades hidrofóbicas que dificultam uma perfeita interação com a superfície das nanocargas. Neste caso, estudos têm sido feitos na produção de nanocompósitos de polipropileno,<sup>28,29,30</sup> polietileno linear de baixa densidade,<sup>31,32</sup> polietileno de alta densidade,<sup>33,34,35,36</sup> e polietileno linear de ultra-alto peso molecular.<sup>37</sup>

## 2.5 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Essa classe de catalisadores foi descoberta em 1953, por Karl Ziegler, na Alemanha, quando investigava a oligomerização e polimerização de etileno na presença

de compostos de metais de transição e compostos alquil-alumínio. Ziegler demonstrou que polietileno de alta densidade poderia ser obtido facilmente a baixas pressões e temperaturas na presença desses compostos.<sup>38</sup> Em 1954, Giulio Natta, na Itália, relatou a habilidade do mesmo tipo de catalisador na produção de polímeros isotáticos com  $\alpha$ -olefinas.

Catalisadores Ziegler-Natta são constituídos essencialmente de dois componentes: o catalisador que é um derivado de um metal de transição, em particular titânio e vanádio, e um co-catalisador, composto organometálico, geralmente alquilalumínio, cuja função, é alquilar o metal de transição para dar início a polimerização, além de reagir com impurezas do meio reacional.

Os catalisadores Ziegler-Natta foram evoluindo e passaram por quatro etapas principais ou gerações, sendo a primeira baseada nos compostos  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , a segunda onde uma base de Lewis foi introduzida ao sistema catalítico, aumentando a produtividade do sistema e sua estereoespecificidade na polimerização do propeno. Ainda na segunda geração era necessário remover os resíduos catalíticos do polímero obtido, que causavam a corrosão dos equipamentos e davam cor ao produto.<sup>39</sup>

A terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta eliminou o processo de remoção de resíduos devido a sua produtividade extremamente alta. Essa geração consiste basicamente em  $\text{TiCl}_4$  suportado em  $\text{MgCl}_2$  e trialquilalumínio como co-catalisador.<sup>39</sup>

Na quarta geração, o catalisador é suportado em partículas esféricas de  $\text{MgCl}_2$  ou  $\text{SiO}_2$ , sendo assim, possível controlar a morfologia do polímero pela morfologia do suporte, que é repassada pelo catalisador pelo fenômeno da réplica.<sup>39</sup>

## 2.6 CATALISADORES NÃO-METALOCÊNICOS

Essa classe de catalisadores abrange diferentes tipos de complexos cujo átomo central pode ser constituído do Grupo 3 ao Grupo 13, no entanto a maioria desses catalisadores é formada por metais do Grupo 4, mais especificamente Ti e Zr. Esses

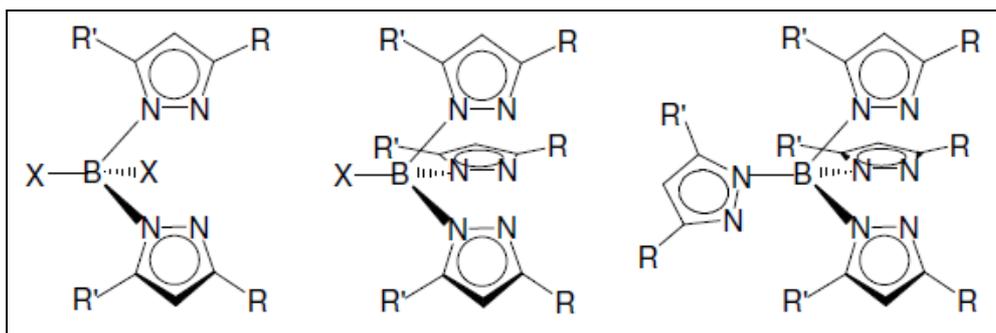
catalisadores por não apresentarem o ligante ciclopentadienila, não são incluídos na família dos metallocenos.

O co-catalisador mais utilizado nessa classe de catalisadores é o metilaluminoxano (MAO), assim como nos catalisadores metallocênicos. Ele é produzido através da hidrólise controlada do trimetilalumínio (TMA), utilizando como fonte de água, compostos inorgânicos hidratados como o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O metilaluminoxano foi caracterizado como sendo uma mistura de oligômeros de peso molecular entre 900 e 1500 g/mol e uma composição aproximada  $[(\text{MeAlO})_n]$ , onde os átomos de alumínio se apresentam, predominantemente, tetracoordenados e com grupos terminais  $[\text{OAlMe}_2]$ .

Uma tendência que se tem observado para os catalisadores não-metallocênicos é o uso de ligantes nitrogenados. Dentre a classe de ligantes nitrogenados, o tris(pirazolil)borato (Tp) tem merecido destaque nos últimos anos.

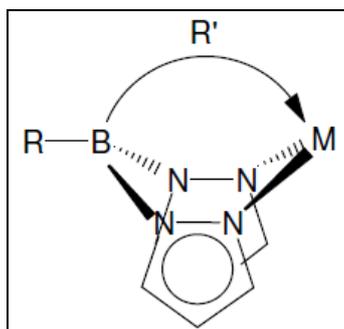
### **2.6.1 Ligante *Tris(pirazolil)borato***

A classe de ligante denominada de poli(pirazolil)borato foi descoberta em 1966, por Trofimenko, e desde então tem constituído uma das mais importantes dentro da química de coordenação e organometálicos.<sup>40,41</sup> Devido principalmente a versatilidade de seus ligantes, que podem apresentar diferentes propriedades eletrônicas e estéricas e transpor estas propriedades para o centro metálico. A variação dessas propriedades é atingida pela simples modificação dos grupos presentes nas posições 3 e 5 do anel pirazol. Os ligantes poli(pirazolil)borato são classificados de acordo com o número de anéis pirazol ligados ao átomo de boro. Desta maneira, três diferentes tipos de ligantes são conhecidos e denominados bis-, tris- e tetrakis- pirazolil,  $[\text{X}_n\text{B}(\text{RR}'\text{Pz})_n]$ , podendo ser o  $\text{X} = \text{H}$ , alquil, aril,  $\text{NR}_2$  ou  $\text{SAr}$ , sendo  $\text{RR}' =$  grupos pirazolil substituídos e  $n = 2, 3$  ou  $4$ , como mostra a Figura 4.<sup>40,41</sup>



**Figura 4:** Ligantes bis-, tris- e tetrakis(pirazolil)borato.

O modo de coordenação do ligante poli(pirazolil)borato permite se fazer uma analogia com o escorpião, considerando o modo como o qual ataca sua presa. As duas garras idênticas  $(pz)_2$  com as quais o ligante se liga ao centro metálico e a ligação do grupo  $R'$  pseudoaxial, como mostra a Figura 5, lembram a forma como o escorpião segura sua presa e finaliza o ataque curvando a cauda para picar sua vítima. Esta analogia permitiu nomear esta classe de compostos como Ligante Escorpionatos.<sup>40</sup>



**Figura 5:** Modo de coordenação do ligante poli(pirazolil)borato.

Dentre a classe dos compostos nitrogenados poli(pirazolil)borato, os ligantes tris(pirazoli)borato têm sido bastante utilizado na química dos compostos de coordenação devido à enorme variedade de ligantes tris(pirazoli)borato existentes, tornou-se necessária a criação de um sistema de nomenclatura. Desta forma o ligante tris(pirazoli)borato é representado pela abreviação [Tp].<sup>41</sup>

Complexos de titânio e de zircônio contendo ligantes tris(pirazoli)borato tem sido utilizados na polimerização de olefinas utilizando metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador.

## 2.7 TIPOS DE NANOCARGAS

Inúmeras cargas inorgânicas e orgânicas têm sido utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos utilizando a metodologia de polimerização *in situ*, estando entre as mais importantes aquelas envolvendo nanotubos de carbono (NTC), o grafite expandido (GE) e as argilas, especialmente a montmorilonita (MMT).

### 2.7.1 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram inicialmente reportados por Iijima<sup>42</sup> em 1991, e o primeiro nanocompósito polimérico utilizando nanotubos de carbono como fibras foi reportado em 1994 por Ajayan e col<sup>43</sup>. Os nanotubos de carbono possuem alta flexibilidade,<sup>44</sup> baixa densidade de massa,<sup>45</sup> e grande razão de aspecto, tipicamente cerca de 300-1000. Nanotubos de carbono possuem uma combinação única de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que fazem com que eles sejam excelentes candidatos a substituir ou complementar as nanofibras convencionais na fabricação de nanocompósitos de polímeros multifuncionais. Alguns nanotubos são mais fortes que o aço, mais brilhantes que o alumínio, e mais condutores que o cobre. Por exemplo, resultados teóricos e experimentais de um nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS) apresentam módulos de tensão<sup>46</sup> (640 GPa a 1 TPa) e resistência à tensão<sup>47</sup> (150-180 GPa) extremamente altos. Dependendo dos seus parâmetros estruturais, NTCPS podem ser metálicos ou semicondutores, expandindo desta forma sua faixa de aplicações. Devido a estas extraordinárias propriedades, existe um grande entusiasmo por parte dos pesquisadores no emprego deste material em diversas áreas de pesquisa.

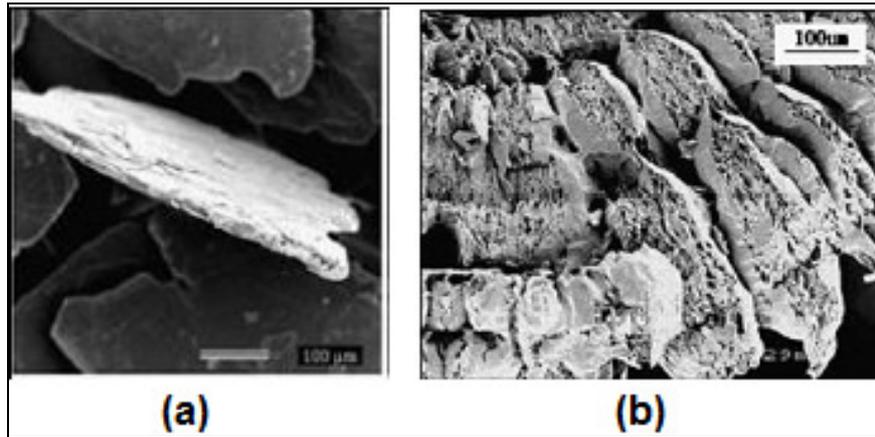
A polimerização e copolimerização *in situ* de monômeros utilizando catalisadores ativados fisico-quimicamente<sup>48,49</sup> ou covalentemente<sup>50</sup> na presença de nanotubos de carbono funcionalizados com cocatalisadores (mais comumente com MAO) é uma metodologia que tem sido recentemente utilizada para obtenção de nanocompósitos de polietileno-NTC, onde se tem um recobrimento homogêneo do nanotubo de carbono pela matriz polimérica.

### ***2.7.2 Grafite Expandido***

O grafite é um material naturalmente abundante, constituído de moléculas de carbono bidimensionais, sendo este material utilizado em muitos processos industriais como lubrificantes<sup>51</sup> ou juntas de vedação para altas temperaturas.<sup>52</sup> No grafite, os carbonos hibridizados na forma  $sp^2$  estão covalentemente ligados de maneira hexagonal, formando folhas individuais de grafeno. Estas folhas estão ligadas entre si através de forças de Van der Waals, determinando a formação de sistemas lamelares cuja estrutura confere a este material propriedades superiores.<sup>53</sup> A alta razão de aspecto das folhas de grafeno individuais indicam que o grafeno pode melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas e de barreira aos gases, se este estiver bem disperso em uma matriz polimérica.<sup>54</sup>

Diferentemente dos filossilicatos, cuja intercalação do monômero pode ser realizada através da reação de troca de íons presentes em suas galerias, a intercalação do monômero no grafite não é feita facilmente, pois o grafite não possui carga elétrica. Desta forma, diferentes métodos têm sido desenvolvidos visando a efetiva intercalação de monômeros no grafite. Um desses métodos refere-se à preparação do óxido de grafite através da oxidação do grafite natural, resultando assim no grafite intercalado, também chamado de grafite expansível.

O método mais efetivo para a preparação de nanocompósito polímero-grafite é através da expansão do grafite oxidado através de um pré-tratamento com aquecimento rápido à alta temperatura, onde os intercalantes vaporizam e induzem a uma expansão significativa na dimensão perpendicular às camadas de carbono do material resultante, produzindo formas vermiculares. A utilização desta metodologia produz um material denominado de grafite expandido.<sup>55</sup> A Figura 6 mostra as micrografias de varredura do grafite intercalado<sup>56</sup> e do grafite expandido.<sup>57</sup>

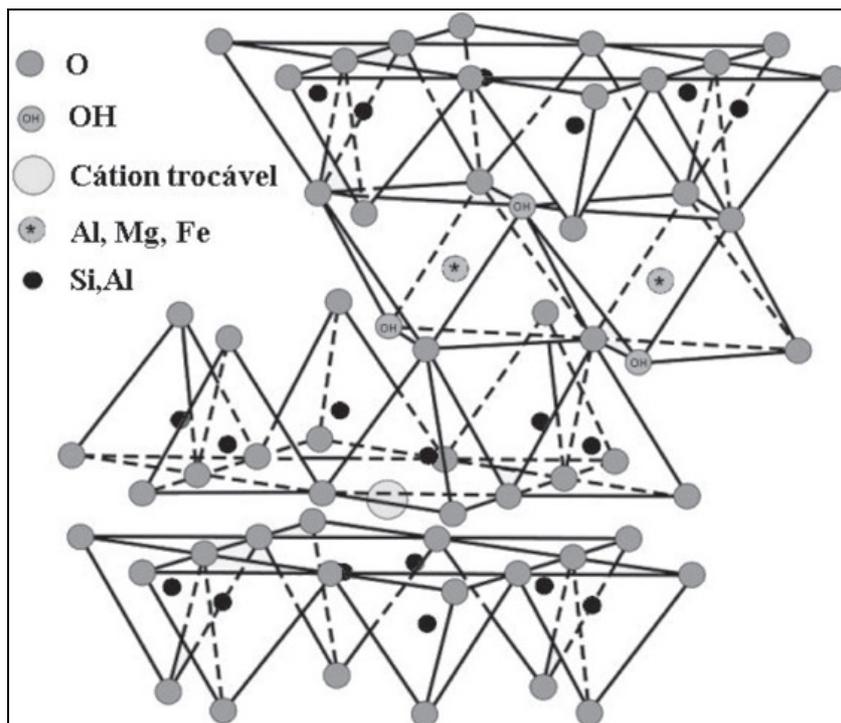


**Figura 6:** Micrografias do (a) Grafite intercalado e do (b) Grafite expandido.

O grafite expandido tem sido utilizado na polimerização *in situ* para a produção de nanocompósitos polímero/grafite expandido através da adsorção de monômeros ou da intercalação de precursores catalíticos.

### **2.7.3 Argila Montmorilonita (MMT)**

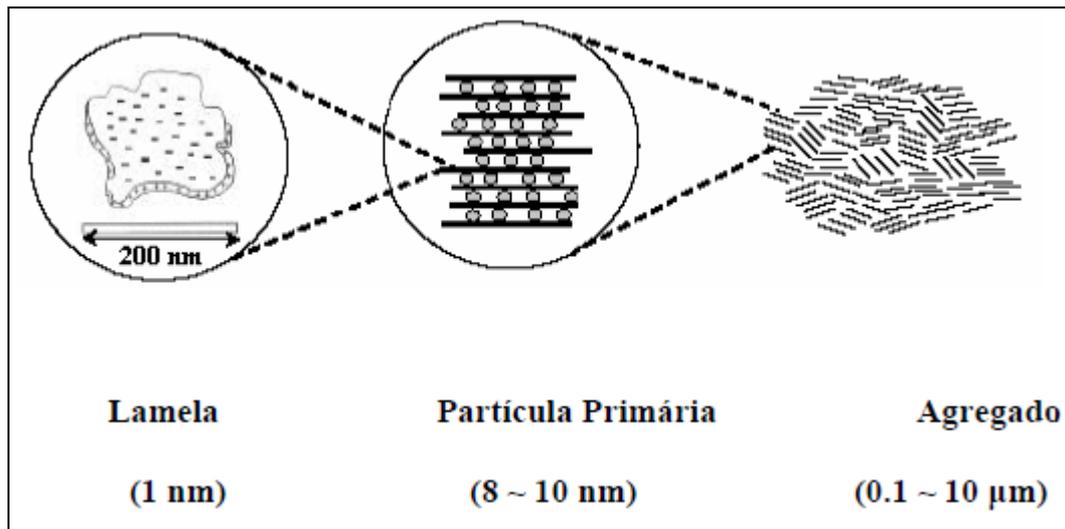
A montmorilonita foi descoberta em uma ocorrência em Montmorillon, França, em 1847 por Damour e Salvetat. É um silicato pertencente ao grupo das esmectitas, palavra que evidencia sua estrutura lamelar. Constituída por duas folhas tetraédricas de sílica que se sobrepõem a uma folha octaédrica é um produto de erosão química de rochas ígneas efusivas, metamórficas e sedimentares em ambiente mal drenado.<sup>58</sup> A Figura 7 mostra, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 da montmorilonita.



**Figura 7:** Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.

Os cristais de montmorilonita possuem dimensões muito reduzidas (média de 0,15  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e têm espessura muito fina. Sua composição química e fórmula da cela unitária é  $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.M^{+1}_{0,67}$ , onde  $M^{+1}$  é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na rede tetraédrica e  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na camada octaédrica. O cátion  $M^{+}$  que balanceia a carga negativa, geralmente  $\text{Na}^{+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , situa-se entre as camadas da argila é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O cátion  $M^{+}$  pode estar anidro ou hidratado, conforme a dimensão do cátion e o número de camadas de moléculas de água coordenadas a esse cátion (e, portanto, também intercaladas) podem ser observados valores da distância interplanar basal diferentes, podendo variar de 10 a 17,5  $\text{\AA}$ , e sendo de aproximadamente 12,5  $\text{\AA}$  quando o cátion intercalar é o  $\text{Na}^{+}$ .<sup>54</sup>

A espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97  $\text{\AA}$  (não confundir essa espessura com a distância interplanar basal, que leva em conta não somente essa espessura, mas também as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e a presença de moléculas de água de hidratação deses cátions).<sup>59</sup> Numa escala maior, cada camada pode ser vista como uma lamela em torno de 100-200 nm de diâmetro e 1 nm de espessura, conforme ilustra a Figura 8.



**Figura 8:** Microestrutura da montmorilonita. Os círculos cinza na partícula primária representam os cátions intercalados.

Cinco a dez lamelas são associadas formando as partículas primárias (8-10 nm na direção transversal) as quais, por sua vez, formam grandes agregados irregulares (0,1-10  $\mu\text{m}$  de diâmetro), dando à argila sua estrutura agregada.

A ligação existente entre camadas é de natureza iônica. Devido à possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de solventes, seja pela contração na secagem, a montmorilonita e demais argilominerais do grupo das esmectitas são comumente chamados de argilominerais com basal expansível reversivelmente.<sup>55</sup>

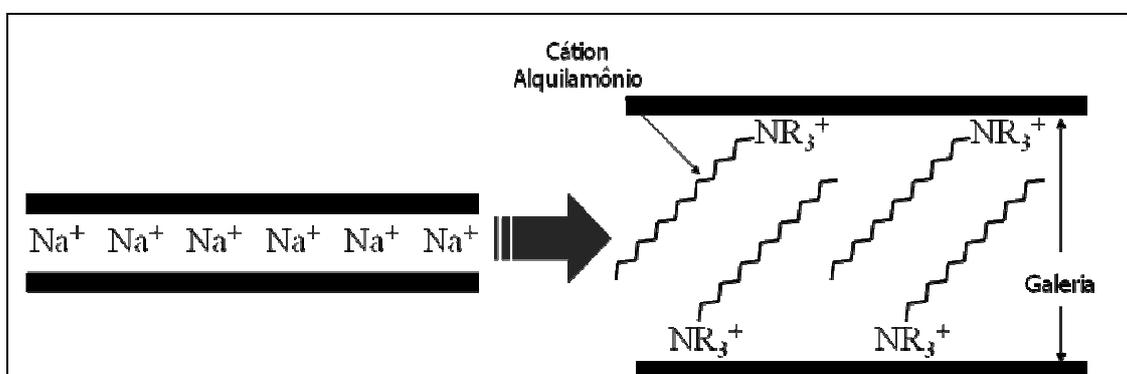
A montmorilonita com cátion trocável  $\text{Na}^+$ , montmorilonita sódica, é a mais utilizada para preparação de nanocompósitos por apresentar maior capacidade de troca iônica, que é expressa em miliequivalentes do cátion trocável por 100 g de argila.

Quando a argila é colocada em uma solução de um dado eletrólito, ocorre a troca entre os íons da argila  $\text{Na}^+$  e aqueles do eletrólito. Esta capacidade de troca possibilita a organofilização da argila, quando são usadas soluções de cátions orgânicos, como soluções de sais quartenários de amônio. A extensão em que essa reação ocorre depende da natureza dos cátions e de suas concentrações.

### 2.7.3.1 Argila Organofílica

A mistura física de polímeros apolares, como polietileno, e argila hidrofílica leva a sistemas imiscíveis com interações pobres entre as fases orgânica e inorgânica, e conseqüentemente a propriedades mecânicas indesejáveis. Para que haja a formação de um nanocompósito e seja atingido um incremento de propriedades devem haver fortes interações entre a matriz polimérica e as lamelas da argila. Para melhorar a compatibilidade da superfície das lamelas de argila com polímeros apolares é preciso transformar a superfície hidrofílica do filossilicato em organofílica. Geralmente isto é feito por reações de troca catiônica com moléculas compatibilizantes como cátions alquilamônio quaternários que possuem uma funcionalidade hidrofílica (compatível com os meios polares tais como água e argila) e uma funcionalidade organofílica (compatível com moléculas orgânicas, tais como óleo ou polímero).<sup>60</sup>

Alguns sais utilizados na modificação de argilas possuem grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila sódicas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio e assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 da argila, diminuindo a energia superficial das lamelas, resultando em um aumento do espaçamento basal, como mostra a Figura 9, e melhor interação das lamelas com a matriz polimérica.<sup>61</sup> Além disso, cátions alquilamônio podem fornecer grupos funcionais, como hidroxilas, que podem fixar precursores catalíticos ou monômeros para melhorar a força de ligação entre as lamelas da argila e o polímero.<sup>56</sup>

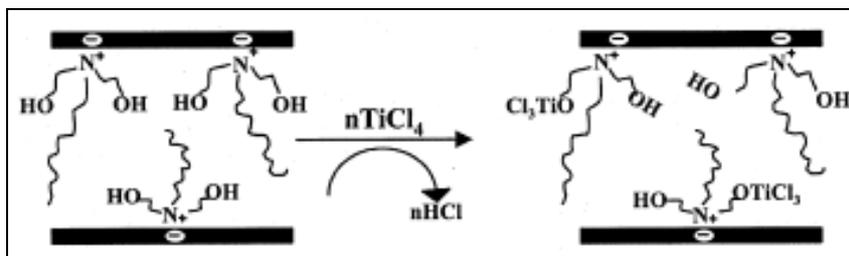


**Figura 9:** Representação da argila sódica e de sua organofilização com sal de amônio quaternário.

## 2.8 POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* POLIETILENO/ARGILA

A preparação de nanocompósitos de polietileno e argila via polimerização *in situ* tem permitido a produção de materiais com propriedades mecânicas superiores quando comparadas àsquelas do polietileno puro. Este incremento de propriedades é obtido pela utilização das potencialidades intrínsecas de cada material com a maximização da interação entre eles por meio da ampliação da área superficial da argila que permite um contato maior com o polímero.

Um trabalho nesta área foi desenvolvido por Y. H. Jin e colaboradores<sup>62</sup> que produziram com êxito nanocompósito de polietileno através de polimerização *in situ* usando a montmorilonita Cloisite ®30B intercalada com o catalisador Ziegler-Natta tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ). Neste estudo o  $\text{TiCl}_4$  reage com os grupos hidroxila presentes no modificador da argila, como ilustra a Figura 10, e é ativado com trietilalumínio, a polimerização subsequente produz a esfoliação completa da argila.<sup>62</sup>

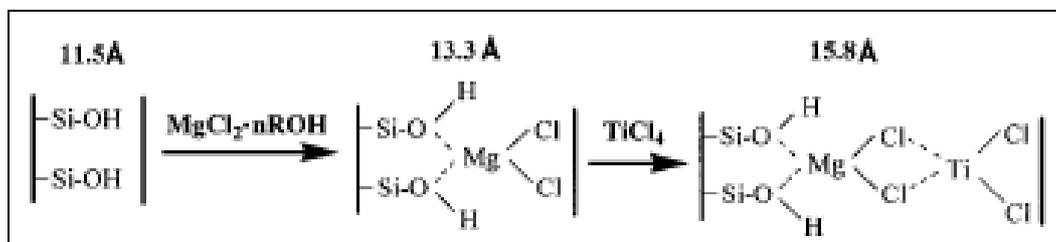


**Figura 10:** Representação do mecanismo de fixação do  $\text{TiCl}_4$  entre as lamelas da argila.<sup>62</sup>

A força de expansão necessária para que fosse atingida a esfoliação das lamelas foi controlada através da concentração do catalisador intercalado no espaço interlamelar da argila.<sup>62</sup>

Yang e colaboradores<sup>63</sup> a fim de melhorar a produtividade de catalisadores Ziegler-Natta intercalados em argila sódica natural, incorporaram o  $\text{MgCl}_2$ , componente essencial na promoção da atividade catalítica desta classe de catalisadores, na intercalação do  $\text{TiCl}_4$  entre as lamelas da argila. O  $\text{MgCl}_2$  forma uma longa camada ao longo da superfície interna da argila, evitando a formação de espécies inativas, resultantes da reação do  $\text{TiCl}_4$  com as hidroxilas presentes na superfície das lamelas.<sup>63</sup>

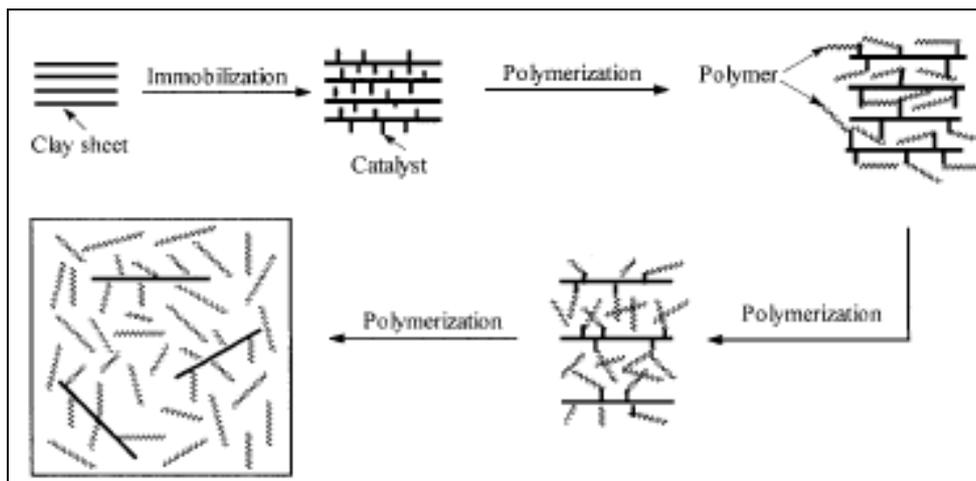
Análises de difração de raios X foram realizadas ao longo da síntese do sistema catalítico e mostraram um aumento no espaçamento basal após os tratamentos com  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{TiCl}_4$ , indicando que houve uma intercalação efetiva das espécies entre as lamelas da argila, como mostra a Figura 11.<sup>63</sup>



**Figura 11:** Esquema de intercalação do  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{TiCl}_4$ .<sup>63</sup>

Análises de microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que houve a esfoliação efetiva da argila.<sup>63</sup>

Wang e colaboradores<sup>64</sup> produziram nanocompósitos de polietileno immobilizando o catalisador  $(n\text{-BuCp})\text{ZrCl}_2$  no espaço interlamelar da montmorilonita natural pré tratada com MAO. O estudo cinético realizado demonstra que na fase inicial de polimerização a estrutura em camadas da argila dificulta a transferência de massa do monômero, refletindo em uma cinética de polimerização lenta nos primeiros 10 min, e que com o avanço da polimerização, a formação do polímero afasta as lamelas da argila favorecendo a difusão do eteno, e conseqüentemente, aumentando gradualmente a velocidade da polimerização, como mostra o esquema da Figura 12. Quando a esfoliação da argila ocorre, o eteno pode se aproximar de todos os sítios ativos e a velocidade de polimerização é máxima.<sup>64</sup>



**Figura 12:** Esquema das fases de polimerização dependentes da distância interlamelar.<sup>64</sup>

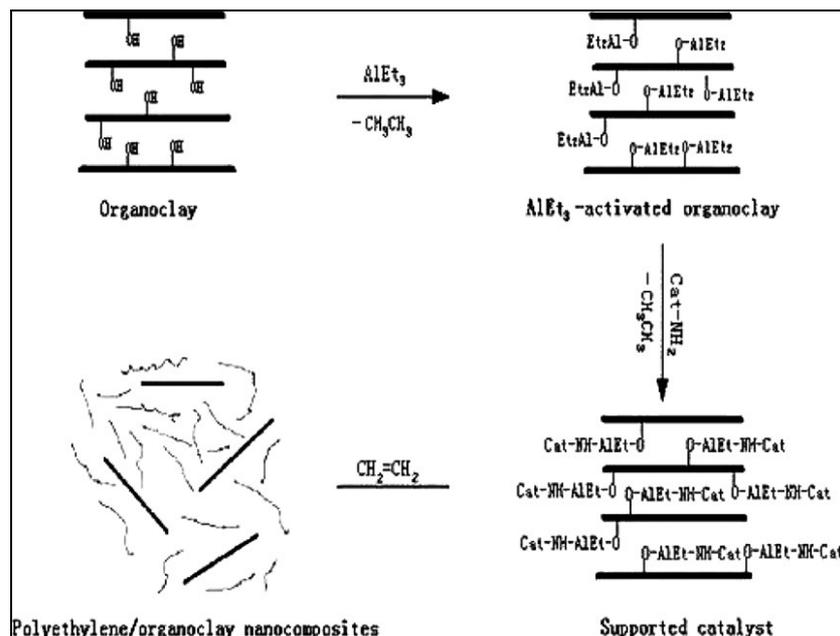
Foram coletadas amostras em diferentes tempos de polimerização, as análises de difração de raios-X nelas realizadas confirmam o gradual aumento da distância entre as lamelas até sua esfoliação. Análises de cromatografia por permeação em gel mostraram que no início da polimerização, quando a estrutura em camadas da argila ainda existe, o polímero formado apresenta peso molecular mais alto do que o polímero formado quando a argila está esfoliada. Os autores sugerem que esse comportamento pode estar relacionado ao fato de durante o início da polimerização, quando ela ocorre no espaço interlamelar da argila, os sítios ativos estarem menos suscetíveis a reagir com espécies que poderiam provocar uma transferência ou terminação da cadeia.<sup>64</sup>

A argila na polimerização *in situ* também pode agir como comonômero, como foi demonstrado por Simon L. C. e colaboradores<sup>27</sup> que prepararam híbridos de polietileno e argila através da copolimerização *in situ* com um catalisador de um metal de transição. A montmorilonita foi intercalada com triisobutilalumínio e um álcool vinílico terminal. O processo de intercalação permitiu que o catalisador e o metilaluminoxano, ativador, pudessem entrar nas galerias da argila e copolimerizar o eteno com o álcool modificador com terminação vinílica ligado a superfície da argila. Durante a formação das cadeias quimicamente ligadas a superfície do silicato ocorreu a esfoliação das lamelas da argila e a sua distribuição homogênea na matriz do polímero, produzindo um nanocompósito de polietileno ligado quimicamente à superfície do silicato.<sup>27</sup>

Ray e colaboradores<sup>28</sup> relatam um método de produção de nanocompósitos de polietileno com o catalisador bis(imino)piridina <sup>II</sup>Fe suportado na argila Cloisite 20A pré-tratada com MAO. Análises de difração de raios-X mostraram ter havido um aumento de 24 Å para cerca de 30 Å no espaçamento da argila após o tratamento com o MAO, o que evidencia sua intercalação na argila. O polímero obtido com o catalisador suportado apresentou peso molecular maior do que o polímero produzido pelo catalisador homogêneo, entretanto não foi observada nenhuma mudança no padrão de distribuição do peso molecular do polímero que se apresenta bimodal, característica deste catalisador de ferro. Foram realizadas polimerizações com o catalisador homogêneo na presença de argila tratada com MAO, essas polimerizações apresentaram atividade maior do que a do sistema heterogêneo, contudo o produto obtido foi do tipo intercalado, enquanto o produto do sistema heterogêneo apresentou esfoliação.<sup>28</sup>

Nanocompósitos de polietileno via polimerização *in situ* também foram produzidos com catalisadores metalocênicos por D-h. Lee e colaboradores<sup>65</sup>. Eles suportaram o cocatalisador metilaluminoxano (MAO) seguido pelo precursor catalítico Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> nas argilas montmorilonita sódica (MMT-Na) e na montmorilonita modificada Cloisite®25A (C25A). As análises de difração de raios-X das argilas indicaram um aumento no espaçamento basal provocado pela incorporação do MAO e do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, especialmente quando foi usada a Cloisite®25A. Considerou-se que, a formação do polímero dentro das galerias pode levar à esfoliação quando é utilizada a argila organofílica.<sup>65</sup>

F.-A. He e colaboradores<sup>66</sup> prepararam nanocompósitos de polietileno com propriedades térmicas superiores, utilizando a argila organofílica Claytone APA da Southern Clay Products, pré tratada com trietilalumínio que atuou como espaçador das lamelas e ponto de fixação para o catalisador de níquel diimina (NiLBr<sub>2</sub>) como mostra o esquema da Figura 13.<sup>66</sup>



**Figura 13:** Esquema da rota proposta para a preparação de nanocompósitos de polietileno.<sup>66</sup>

O sistema apresentou atividade catalítica satisfatória e as análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão comprovaram a formação de um material nanocompósito com morfologia esfoliada.<sup>66</sup>

Woo e colaboradores<sup>67</sup> atingiram a esfoliação completa da montmorilonita na preparação de nanocompósitos de polietileno utilizando um catalisador Zigler-Natta de vanádio intercalado na MMT pré-tratada com MgCl<sub>2</sub>. O cloreto de magnésio no sistema MMT/MgCl<sub>2</sub>/VOCl<sub>3</sub> aumentou a distância interlamelar da argila e melhorou a atividade do catalisador intercalado. A esfoliação da argila na matriz polimérica foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão e a resistência térmica do nanocompósito apresentou um aumento significativo comparado ao PE puro. As propriedades mecânicas, como o módulo de tração, melhoraram quando a argila foi bem esfoliada na matriz de PE.<sup>67</sup>

Zapata e colaboradores<sup>68</sup> obtiveram nanocompósitos de polietileno utilizando tanto a argila montmorilonita sódica como a modificada organofilicamente com octadecilamina e um catalisador metalocênico ativado com metilaluminoxano. Observaram uma boa esfoliação e dispersão da argila além de um aumento de 20% na atividade catalítica, quando utilizaram a argila natural, em comparação à reação em meio homogêneo. Esse efeito pode ser explicado devido ao fato de a presença da argila

inibir a desativação bimolecular do catalisador. Foi também atingido um aumento no módulo Young, cerca de 30%, nos nanocompósitos, em comparação com o polímero puro, independentemente do percentual e do tipo de argila utilizado. Esse aumento de rigidez encontrado foi atribuído a boa dispersão e forte interação entre as argilas e a matriz do polímero.<sup>68</sup>

Soares e colaboradores,<sup>69</sup> recentemente, prepararam nanocompósitos de polietileno utilizando um catalisador níquel diimina suportado em argila montmorilonita sódica e duas montmorilonitas modificadas, Cloisite<sup>®</sup>93A e Cloisite<sup>®</sup>30B, tratadas com TMA. O nanocompósito produzido com a Cloisite<sup>®</sup>30B apresentou melhores propriedades térmicas do que os nanocompósitos produzidos com as outras argilas. Além disso, o sistema que utilizou Cloisite<sup>®</sup>30B foi ativo para a polimerização mesmo na ausência do ativador EASC. Esse efeito pode ser devido à formação de um ativador interno, através da reação do TMA com as hidroxilas presentes no modificador da argila Cloisite<sup>®</sup>30B. Também foi sugerido que a este ativador interno auxilia a intercalação do catalisador, resultando em excelente esfoliação das lamelas da argila durante a polimerização do eteno.<sup>69</sup>

## **2.9 PATENTES DE POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* POLIETILENO/ARGILA**

A patente WO047598, apresenta um método de preparação de nanocompósitos de poliolefinas ou poliestireno que inicia na modificação de uma argila natural, em água, através da troca dos íons metálicos presentes nesta argila por cátions orgânicos como cátions alquil amônio, e a secagem da argila organofílica pelo processo de liofilização. Essa organofiliação da argila permite dispersá-la em solventes orgânicos, onde ela é colocada em contato com alquilalumínio e posteriormente um precursor catalítico. Os nanocompósitos de poliolefinas preparados via polimerização *in situ* com argilas produzidas pelo método descrito no documento apresentaram algumas propriedades melhoradas como a tensão na ruptura, em comparação com poliolefinas convencionais.<sup>70</sup>

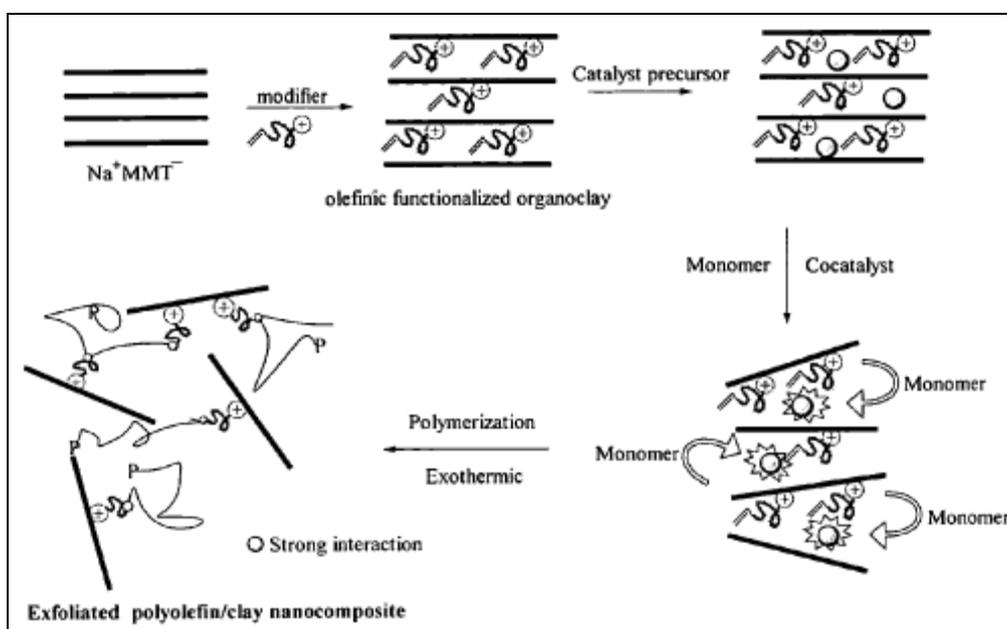
A patente de código US6613711, apresenta o catalisador tetracloreto de titânio intercalado nas lamelas de uma argila para a preparação de nanocompósitos de

poliolefinas, compreendendo: um filossilicato, como montmorilonita ou hectorita; um composto de magnésio selecionado do grupo que contém  $MgCl_2$ ,  $Mg(OR)_2$ , e  $MgR_2$ , onde R é um grupo alquila com 1 a 8 átomos de carbono; um álcool alifático capaz de dissolver o composto de magnésio; um cocatalisador alquilalumínio e, opcionalmente, um reagente doador de elétrons constituído por um éster aromático ou grupo cicloalquil substituído por alcoxi silano. Nesta invenção a argila é calcinada e recebe uma solução alcoólica do composto de magnésio, após determinado tempo de reação o sólido é filtrado e suspenso em hexano. Nesta etapa podem ser adicionados o alquilalumínio, seguido pelo  $TiCl_4$  ou adicionar diretamente o  $TiCl_4$ . Os nanocompósitos obtidos, usando esse sistema catalítico, apresentaram uma resistência a tração entre 32 e 50 MPa e uma temperatura de amolecimento Vicat entre 131°C a 220°C.<sup>71</sup>

O documento US6649713, relata um processo de preparação de nanocompósitos de poliolefinas via polimerização *in situ* em que uma argila é primeiro organicamente modificada com uma amina alifática, como o brometo de hexadecil trimetil amônio e, em seguida, partículas de sílica ou dióxido de titânio nanométricas são incorporadas às lamelas da argila pelo método sol-gel. O sólido obtido é tratado com metilaluminoxano e recebe um catalisador metalocênico. De acordo com a invenção argila pode ser uma montmorilonita ou vermiculita, e o processo de preparação do sistema catalítico é bastante simples, além disso, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, com eles obtidos são boas, como, por exemplo, módulo de Young e resistência à tração que ficam nos intervalos de 700-2600 MPa e 20-55 MPa, respectivamente.<sup>72</sup>

O documento US6979718, relata a incorporação de argila em poliolefinas por um processo que envolve o tratamento de uma argila esmectita com um catalisador Ziegler-Natta, em solução de hidrocarboneto, e posterior polimerização do eteno na presença da argila tratada com o catalisador e um cocatalisador organoalumínio. A argila pode ser organofílica ou natural com intercalantes metálicos. O catalisador Ziegler-Natta pode conter metais dos grupos 4 a 8, preferencialmente titânio. O nanocompósito obtido apresentou propriedades melhoradas, tais como rigidez e propriedades de barreira, com uma diminuição na taxa de transmissão de vapor. No processo desta invenção, a argila torna-se esfoliada, melhorando assim sua dispersão, o que permite obter ganho em algumas propriedades sem perda grave de outras como a resistência ao impacto.<sup>73</sup>

O documento US7432319, relata um processo de esfoliação da argila na preparação de nanocompósitos de polietileno através da modificação de argilas com um surfactante olefínico, seguida pela fixação de precursores catalíticos nas argilas modificadas. O surfactante pode conter espécies amônio, sulfônio, fosfônio, oxônio, entre outros, em sua estrutura. A argila pode ser uma esmectita, hectorita, vermiculita, zeólita, etc, mas preferencialmente a montmorilonita sódica. Na intercalação do precursor catalítico foi incorporado à argila organofílica um catalisador Ziegler-Natta, ou um metalocênico. As reações de polimerização foram realizadas com as argilas modificadas e intercaladas com precursores catalíticos, foram também usados cocatalisadores organoalumínio, como mostra o esquema da Figura 14.<sup>74</sup>



**Figura 14:** Esquema ilustrando o processo de preparação de nanocompósito de polietileno de acordo com o método apresentado na invenção.<sup>74</sup>

Através desses processos foram obtidos nanocompósitos de polietileno com morfologia do tipo esfoliada.<sup>74</sup>

O documento WO146263, fornece um método de preparação de nanocompósito de poliolefinas e argila, apresentando morfologia do tipo esfoliada, onde a argila sofre um tratamento ácido que dissolve parcialmente o alumínio presente em sua estrutura, destruindo-a parcialmente. A argila é então combinada com um catalisador, que se torna ativo para a polimerização de olefinas em contato com o ácido

presente na argila, ou em contato com um co-catalisador alquilalumínio. Uma vantagem dessa técnica é o uso de uma menor quantidade de co-catalisador, visto que, quando catalisadores ativados por ácidos são utilizados o co-catalisador é adicionado apenas para eliminar impurezas presentes no meio reacional. Este trabalho também relata a preparação de nanocompósitos de polietileno com uma carga de 30% de argila para utilização como *masterbatch*, que pode ser misturado, via extrusão, com polietileno produzido por outros sistemas catalíticos, que podem assim, apresentar propriedades e aplicações variadas. A argila é preferencialmente a montmorilonita e o catalisador é de preferência não-metalocênico, mais preferivelmente um complexo de níquel com ligante  $\alpha$ -iminocarboxamidato.<sup>75</sup>

### 3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de sistemas catalíticos capazes de produzir nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com argila, buscando melhorar as propriedades térmicas e mecânicas deste material. Neste sentido, alguns pontos principais do projeto são:

- Estabelecer protocolo visando a preparação de nanocompósitos de PEUAPM utilizando o precursor catalítico  $Tp^{Ms*}TiCl_3$  ( $Tp^{Ms*}$  = hidridobis(3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)) ancorado no espaço interlamelar da argila organofílica Cloisite<sup>®</sup>30B (C30B).
- Desenvolver processo para obtenção de nanocompósito de PEUAPM através de um sistema simples e de baixo custo compreendido por duas etapas, a primeira utilizando um catalisador Ziegler-Natta ( $TiCl_3$ ) suportado no espaço interlamelar da argila C30B de modo a obter uma esfoliação e dispersão eficiente das lamelas da argila, e uma segunda etapa empregando um catalisador industrial da Braskem S.A., descrito na patente brasileira PI9203645-7.
- Caracterizar a argila intercalada com o precursor catalítico  $Tp^{Ms*}TiCl_3$  e a argila intercalada com o  $TiCl_3$ .
- Investigar a morfologia dos nanocompósitos obtidos, suas distribuições de massa molar, bem como suas propriedades mecânicas.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram efetuadas sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio utilizando a técnica de tubo Schlenk. O  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$  foi sintetizado como descrito na literatura.<sup>76</sup>

A argila Cloisite®30B, montmorilonita modificada com o sal quaternário de amônio cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina,  $\text{MT}_2\text{EtOH}$ , onde T representa um grupo alquila com aproximadamente 65% de  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , 30% de  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  e 5% de  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ , foi produzida pela Southem Clay Products, suas especificações estão mostradas na tabela 1.

**Tabela 1:** Especificações da Cloisite 30B®:

Modificador Orgânico	Concentração do Modificador	Perda na Ignição (% p/p)	Distância Interlamelar (nm)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90 mEq/100g argila	30%	1,85

T: (~65%  $\text{C}_{18}$ , ~30%  $\text{C}_{16}$ , 5%  $\text{C}_{14}$ ); Ânion: cloreto.

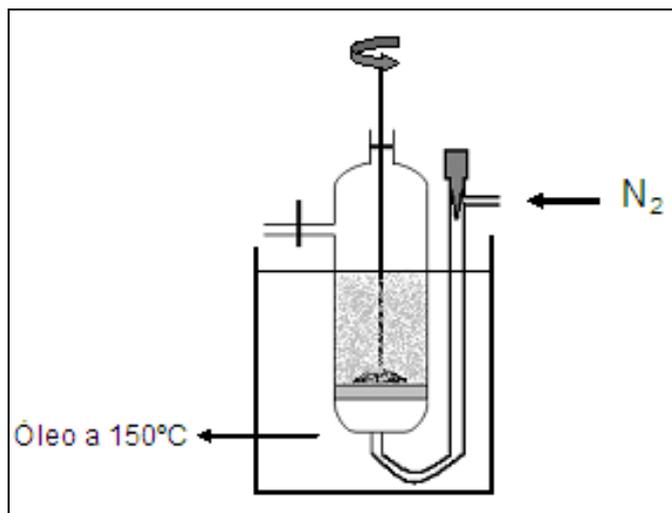
Os gases argônio e etileno, produzidos pela White Martins, foram secos e desoxigenados através de coluna BTS (BASF) com peneira molecular (3Å). O MAO, metilaluminoxano (5,21% em tolueno, contendo 20% de TMA, trimetilalumínio) e o DEAC, cloreto de dietil alumínio (100%), fornecidos pela Witco, foram usados como recebidos. Os solventes tolueno e n-hexano foram refluxados e destilados na presença de sódio e benzofenona antes do uso.

## 4.2. PROCESSOS DE ATIVAÇÃO DA CLOISITE®30B

Por ativação de argila pode-se entender a secagem da mesma, ou seja, a argila sofre um tratamento térmico com o objetivo de retirar a umidade por ela adsorvida, pois esta umidade pode levar a desativação do sistema catalítico. Essa ativação pode ser feita por meio de um de dois procedimentos: a ativação em estufa à vácuo ou utilizando a técnica de leito fluidizado sob fluxo de nitrogênio seco aquecido.

A ativação em estufa à vácuo consiste em provocar a dessorção da água presente na argila pela elevação da temperatura e redução da pressão. Nesse método uma massa de argila, de 40 a 100 gramas, é colocada em um cadinho de porcelana dentro de um dessecador de vidro ou é usado um tubo Schlenk quando a ativação é feita com uma quantidade pequena de argila, em torno de 5 gramas. Ambos o dessecador e o tubo Schlenk são levados à estufa abertos, onde permanecem sob uma pressão de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  bar durante 8 horas a 150°C. Depois de transcorrido o tempo de secagem o vácuo é substituído por uma atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio até a equalização da pressão interna da estufa com a atmosférica. A estufa é então aberta e o recipiente que contém a argila fechado o mais rapidamente possível e levado a esfriar sob vácuo ou atmosfera inerte em câmara de luvas.

Na ativação em leito fluidizado, sob fluxo de nitrogênio seco aquecido, uma massa de 40 a 60 gramas da argila é pesada em um reator de vidro com base em vidro sinterizado e sistemas de aquecimento e agitação são montados, como mostra a Figura 15.



**Figura 15:** Esquema do sistema utilizado na ativação da argila em leito fluidizado de  $N_2$  aquecido.

Neste sistema o reator é imerso em um banho de óleo a  $150^\circ\text{C}$ , com temperatura controlada por um termopar. A cânula de alimentação do fluxo de nitrogênio seco é conectada na entrada inferior do reator, que possui uma serpentina metálica imersa no banho de óleo para maximizar o aquecimento do nitrogênio antes de sua entrada no reator. Com a passagem do nitrogênio pela placa sinterizada ocorre uma distribuição uniforme desse fluxo que atravessa o leito de argila por inúmeros caminhos abertos pelo gás. A agitação desse leito destrói esses caminhos constantemente, uniformizando ainda mais a passagem do nitrogênio pela camada de argila. Essa uniformidade na passagem do fluxo e a agitação do leito facilitam a dessorção e arraste da umidade presente no filossilicato.

Em ambos os processos de secagem o aquecimento não ultrapassou a temperatura de  $150^\circ\text{C}$  para evitar a degradação térmica do íon quaternário de amônio intercalante da Cloisite®30B. Sob condições normais de pressão, a decomposição do íon intercalante inicia em temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , como pode ser observado na curva de análise termo gravimétrica (TGA) da argila Cloisite®30B do Anexo 1.

#### 4.3. PROCESSO DE INTERCALAÇÃO DO $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{TiCl}_3$ NA C30B

Nesse processo foi utilizada a argila C30B ativada em estufa à vácuo, utilizando um tubo Schlenk. Uma solução do precursor catalítico  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{TiCl}_3$  (20  $\mu\text{mol}$ ), em 10 mL de tolueno seco, foi transferida por cânula sobre 1 grama da argila previamente suspensa em 10 mL de tolueno, em um tubo Schlenk. A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente durante 24 horas e posteriormente foi filtrada. O sólido obtido foi lavado com 10 mL de tolueno cinco vezes, para a remoção de um possível excesso de precursor catalítico não impregnado, e seco sob vácuo até peso constante.

#### 4.4. PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO E REDUÇÃO DO $\text{TiCl}_4$ NA C30B

A argila C30B foi pesada e transferida para um reator de vidro com base em vidro sinterizado e agitação mecânica acoplada, e suspensa em n-hexano seco na proporção de 100 gramas de argila por litro de n-hexano. Adicionou-se à suspensão 1500  $\mu\text{mol}$  de  $\text{TiCl}_4$  por grama de argila. A mistura foi agitada durante 2 horas a temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo a argila foi filtrada e lavada com n-hexano cinco vezes para retirar o excesso de  $\text{TiCl}_4$  não reagido. Após a lavagem, a argila é novamente suspensa em n-hexano e recebe o agente redutor do Ti. A redução do complexo  $\text{TiCl}_4$  ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ) a  $\text{TiCl}_3$  ( $\text{Ti}^{\text{III}}$ ) é realizada com a adição de cloreto de dietil alumínio (DEAC) na relação  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 10$ , que correspondem a 15 mmol de DEAC por grama de argila, seguida de agitação constante a temperatura ambiente durante 4 horas. Após a redução, a argila é novamente filtrada e lavada com n-hexano, o produto é então seco a  $60^\circ\text{C}$  sob fluxo de nitrogênio durante 12 horas, obtendo-se o sistema catalítico CAT-1.

#### 4.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerizações efetuadas em reator Fisher-Porter foram realizadas no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS. Esse reator é composto por um recipiente de vidro com volume máximo de 100 mL e é equipado com agitação magnética. O recipiente de vidro é seco em estufa a 150°C, no momento do uso o reator é montado ainda quente e deixado esfriar sob vácuo. O solvente da reação, n-hexano (40 mL), é introduzido no reator sob atmosfera de etileno e na seqüência o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) é adicionado, também em atmosfera de etileno e com o sistema de agitação já acionado.

Depois de atingida a temperatura desejada uma suspensão da argila C30B intercalada com o  $Tp^{Ms*}TiCl_3$  é adicionada ao reator. A pressão é mantida constante, em 2 atm, pela alimentação contínua de etileno. A reação de polimerização é interrompida pela adição de etanol acidificado, o polímero obtido é filtrado e lavado com água e etanol e seco sob vácuo a 60°C durante 12 horas.

As reações de polimerização realizadas em reator autoclave de aço com agitação mecânica foram realizadas no Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem S.A. em Triunfo-RS. Nestas reações é necessário purgar previamente o reator com fluxo de nitrogênio à temperatura de 80°C durante 2 horas, para a retirada de umidade e oxigênio. Após a este procedimento o solvente da reação, n-hexano (2 L), é introduzido no reator sob atmosfera de etileno e na seqüência o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) é adicionado, também em atmosfera de etileno e com o sistema de agitação já acionado. Pro último 126  $\mu$ mol do complexo  $Tp^{Ms*}TiCl_3$ , em meio homogêneo ou intercalado na argila são introduzidos no reator. A pressão de eteno é mantida em 6 bar a 60°C durante 10 minutos.

As reações de polimerização utilizando o catalisador industrial CAT-2 e o sistema argila/ $TiCl_4$ (CAT-1) foram todas realizadas reator autoclave de aço com agitação mecânica do Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem S.A. Nessas reações após purgar o reator para retirada de umidade é adicionado o solvente n-hexano (2 L) seguido por 80 mL de uma solução do co-catalisador cloreto de dietilalumínio (DEAC) em n-hexano na concentração 10%. Em seguida, são introduzidas 10 g do sistema catalítico argila/ $TiCl_4$  (CAT-1) suspenso em aproximadamente 10 mL de n-hexano. O

reator é então pressurizado com etileno e a pressão é mantida em 6 bar à temperatura de 60°C, durante o tempo escolhido. Nesta etapa ocorre a esfoliação da argila provocada pelo crescimento das cadeias de polietileno no interior de suas galerias.

Para iniciar a segunda etapa de polimerização despressuriza-se o reator, mantendo a temperatura de 60°C e adiciona-se 20 mg do catalisador industrial da Braskem S.A. descrito na patente brasileira PI9203645-7, que neste trabalho será chamado de CAT-2. O reator é então novamente pressurizado com etileno a 6 bar e a reação de polimerização continua por um período de até 2 horas. Ao final da reação o polímero obtido é filtrado e lavado com água e etanol e seco em estufa à vácuo até peso constante.

## **4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS INTERCALADAS**

### ***4.6.1 Quantificação do Teor de Titânio na argila***

A técnica conhecida como Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente, o ICP-OES, é uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura (7.000 - 10.000 K) para produzir, em uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 125 a 950 nm, característicos dos elementos presentes na amostra.

As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meios de detectores de radiação específicos e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de padrões de referência.

Um espectrofotômetro de plasma (ICP-OES) da Perkin Elmer (Optima™ 2000 DV), com sistema de introdução da amostra composto por uma câmara de nebulização Scott e um nebulizador GemCone®, foi usado para mensurar o teor de titânio na argila intercalada com o  $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{TiCl}_3$ . A digestão da argila, que oxida todo o titânio presente levando-o a  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , foi feita utilizando ácido sulfúrico e ácido nítrico na proporção 3:1, em

cápsula de Teflon<sup>®</sup>, a temperatura de 160°C durante 8 horas. A amostra e o “branco” foram analisados em duplicata.

A espectroscopia no ultravioleta visível é um método utilizado para determinar, de um modo quantitativo, a concentração de substâncias que absorvem radiação quando em solução, para isso é utilizada a Lei de Lambert-Beer e radiação na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. Na espectroscopia UV/VIS a amostra é inserida no caminho óptico do espectrofotômetro, onde a luz UV e/ou visível emitida, em um certo comprimento de onda, passa através de uma coluna da amostra com 1 cm de espessura, em cubeta de quartzo. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida por essa solução, e partir dessa informação, a absorvância da amostra é determinada para esse comprimento de onda.

Foram realizadas análises de Ti<sup>IV</sup>, através de espectrofotometria no UV visível para quantificar o teor de Ti suportado nas argilas intercaladas com TiCl<sub>3</sub>. Foi usado um método interno da Braskem S.A., que utiliza a digestão parcial da amostra com ácido sulfúrico e ácido nítrico e uma curva de calibração pré-definida.

#### ***4.6.2 Difração de Raios X***

Nessa análise se utiliza a incidência de um feixe de raios X, gerado pelo bombardeamento de uma fonte com elétrons de alta energia, sobre a amostra. Ao incidir sobre a fonte, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependentes da fonte que está sendo bombardeada. Como o feixe de elétrons que atinge a fonte emissora de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se de um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daqueles elétrons. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X.

Ao incidir sobre um plano cristalino da amostra, a radiação X é espalhada pelos átomos deste, sem que seu comprimento de onda seja afetado. Este fato, somado à regularidade da distribuição dos átomos no cristal, permite tratar um cristal como uma rede de difração tridimensional. A difração, ou interferência construtiva, ocorre somente quando a diferença percorrida por duas ondas difratadas for um número inteiro de

comprimento de onda, de modo que as duas ondas estejam em fase. A diferença total de caminho entre os dois raios é definida através da Lei de Bragg, dada pela equação:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Nela,  $n$  pode ser qualquer número inteiro;  $\theta$  o ângulo de difração;  $\lambda$  o comprimento de onda, e  $d$  a distância entre os planos. No caso de difração de raios x em argilas,  $d$  é a distância entre duas lamelas adjacentes, ou seja, o tamanho do espaço interlamelar.

Neste trabalho os difratogramas de raios x foram obtidos em um difratômetro Siemens D-500, usando uma radiação incidente de raios X de  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de  $1,542 \text{ \AA}$  e um tamanho de passo de  $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$  de  $2\theta = 1^\circ$  à  $2\theta = 45^\circ$ .

## 4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS

### 4.7.1 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

A viscosidade intrínseca traduz o comportamento das macromoléculas em solução, em particular seu tamanho ou volume hidrodinâmico. Assumindo que as moléculas de polímero, com um dado peso molecular, estão completamente separadas umas das outras pelo solvente em uma solução diluída, o volume hidrodinâmico dependerá de uma série de fatores como temperatura e interações polímero-solvente e polímero-polímero. Devido à grande diferença de tamanho entre as moléculas de polímero e as de solvente, a viscosidade das soluções diluídas é consideravelmente maior que a do solvente puro e aumenta à medida que o volume hidrodinâmico aumenta.

A viscosidade intrínseca é definida como o valor da viscosidade reduzida, razão entre a viscosidade específica e concentração da solução, a uma diluição infinita. O peso molecular de um polímero pode ser relacionado com a viscosidade intrínseca através da equação de Mark-Howink:

$$[\eta] = k(Mv)^\alpha$$

Nela  $k$  e  $\alpha$  são parâmetros tabelados, dependentes do solvente, da temperatura e do tipo de polímero.

A viscosidade intrínseca do polietileno (PE) puro e do polietileno nanocompósito (PE-MMT) foram medidas através de um procedimento modificado em que o polímero foi primeiro dissolvido em decalina ( $0,02 \text{ g dL}^{-1}$ ) a  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ , filtrado por um filtro de  $0,2 \text{ mm}$ , a fim de remover a argila, em seguida, a solução de PE foi transferido rapidamente para um viscosímetro Ubelohde a  $135^\circ\text{C}$ . Com base nos valores encontrados de viscosidade intrínseca ( $\eta$ ), foi possível calcular a massa molar viscosimétrica de acordo com a fórmula  $[\eta] = k(Mv)^\alpha$ , onde  $k = 6,7 \times 10^{-4} \text{ dLg}^{-1}$  e  $\alpha = 0,67$ .<sup>77</sup>

#### **4.7.2 Análise Termo Gravimétrica (TGA)**

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto essa substância é submetida a uma rampa de aquecimento controlada. O termograma traça o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando assim, informações sobre a estabilidade térmica da amostra. A análise de TGA foi utilizada para determinar a concentração de argila nas amostras de nanocompósitos.

As análises foram realizadas sob ar seco em um Q500 Termogravimetric Analyzer com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , a partir da temperatura ambiente até  $900^\circ\text{C}$ . A porcentagem de cinzas residuais foi tomada como o valor reportado em  $600^\circ\text{C}$ . Esse valor corresponde ao teor de carga inorgânica presente na amostra e deve ser corrigido para se obter o valor de argila organofílica presente no nanocompósito, visto que a argila C30B possui 30% em massa de intercalante orgânico, que se decompõem a temperaturas bem inferiores a  $600^\circ\text{C}$ .

#### **4.7.3 Análise Termodinâmico-mecânica (DMA)**

A análise dinâmico-mecânica relaciona propriedades macroscópicas dos polímeros às relaxações geradas a partir de rearranjos moleculares. As propriedades

mecânicas são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou aplicação de tensão, com o monitoramento da resposta do material a essa solicitação. A análise consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão/deformação oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude, medindo a deformação sofrida pelo material ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou temperatura.

A análise termodinâmico-mecânica (DMA) foi realizada utilizando um TA Instruments 2980 operando no modo de tração. As dimensões da amostra foram 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram tomadas a 1Hz, e a temperatura foi elevada de -150 a 150°C, a uma taxa de varredura de 2°C min<sup>-1</sup>.

#### ***4.7.4 Ensaio de Flexão***

O ensaio de flexão é uma análise mecânica utilizada para medir a força necessária para efetuar uma determinada deformação no material, obtendo-se assim um indicativo da rigidez deste, através do módulo de flexão.

O módulo de flexão é medido através da curva obtida quando o material, em forma de barra, é sujeito a uma deformação (deflexão) a uma taxa definida. Neste ensaio, uma barra de seção transversal retangular repousa sobre dois suportes e a deformação é aplicada no ponto central, equidistantes aos suportes. Durante a flexão, o corpo de prova é submetido a dois tipos de esforços, tração e compressão. O ensaio é terminado quando ocorre o rompimento das fibras externas ou quando se atinge 5% de deformação. A resposta a essa deformação é indicada pela célula de carga do equipamento.

O módulo de flexão do nanocompósito foi avaliado utilizando uma máquina universal de ensaio (Instron 4204) segundo a norma ASTM D-790. Os corpos de prova de PE puro e PE-MMT, a 23°C, foram submetidos a uma força de deformação a uma taxa de deslocamento de 13 mm.min<sup>-1</sup>, as dimensões da amostra foram 13 x 57 x 19 mm.

#### ***4.7.5 Temperatura de Amolecimento Vicat***

A temperatura de amolecimento Vicat é definida como a temperatura onde uma agulha, de ponta achatada com 1 mm<sup>2</sup> de área circular, consegue penetrar 1 mm em uma amostra de resina termoplástica sob ação de uma força específica a uma taxa de aquecimento controlada.

Neste ensaio, um corpo-de-prova é apoiado diretamente na plataforma de teste do equipamento na posição horizontal e centralizado com a ponteira de teste Vicat. Uma força conhecida é então aplicada sobre o corpo-de-prova, através da agulha, acompanhada de uma taxa de aquecimento controlada de 50°C/hora. O teste é finalizado quando ocorre a penetração da agulha em 1 mm ± 0,25 mm no corpo-de-prova, a temperatura medida nesse momento é a temperatura de amolecimento Vicat.

A temperatura de amolecimento foi medida utilizando uma máquina EAST Vicat Auto modelo P/N 6970.000 segundo a norma ASTM D-648. A tensão aplicada na superfície da amostra foi de 1,82 MPa. Óleo de silicone foi usado para facilitar a transferência de calor para a amostra.

#### ***4.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

O microscópio eletrônico de varredura foi usado para o estudo da morfologia dos grãos dos materiais poliméricos obtidos. O MEV gera imagens de alta resolução e alta ampliação através de um sistema que consiste em uma fonte de elétrons acelerados que ao irradiarem a amostra provocam a emissão de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Elétrons secundários são formados a partir de elétrons primários que perdem energia durante sua trajetória no interior da amostra ou excitação de elétrons da banda de valência ou banda de condução de metais. O retroespalhamento ocorre devido a interações eletrostáticas entre o feixe primário e o núcleo de um átomo da amostra, alterando sua trajetória sem alterar sua energia cinética. Com detectores desses dois tipos de sinais, produzidos pela interação dos elétrons com a amostra, é gerado um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Esse sinal passa através da tela de um tubo de raios catódicos e é modulado por um amplificador de corrente, a ampliação da imagem é obtida pela razão entre o comprimento da varredura do sinal gerado no tubo de raios catódicos e o comprimento da varredura do feixe de elétrons sobre a amostra.

Para a realização dessa análise a amostra em pó é fixada sobre um suporte metálico utilizando adesivos condutivos, como fitas de carbono, e é feito o revestimento da amostra por um filme condutor que tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa que ocorre quando a amostra é formada por um material não condutor, como polímeros. O equipamento usado neste trabalho foi um JOEL JSM – 6060, as amostras foram previamente revestidas por um filme de ouro e a tensão de aceleração utilizada variou de 5 a 10 kV.

#### ***4.7.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)***

Esta técnica foi utilizada para avaliar o grau de esfoliação da argila e sua dispersão na matriz polimérica. A análise consiste basicamente de um feixe de elétrons que é acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra. Ao atingir a amostra, uma parte dos elétrons do feixe é transmitida, enquanto outra é difratada. A parcela de elétrons transmitidos é focada por uma lente objetiva em uma imagem, a imagem percorre uma parte inferior da coluna através de lentes projetoras, sendo ampliadas durante esse percurso. Na imagem formada as partes escuras correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos através da amostra, são regiões mais espessas e mais densas ou que difratam o feixe incidente, no caso das amostras de nanocompósitos estes pontos correspondem às lamelas da argila ou outra nanocarga.

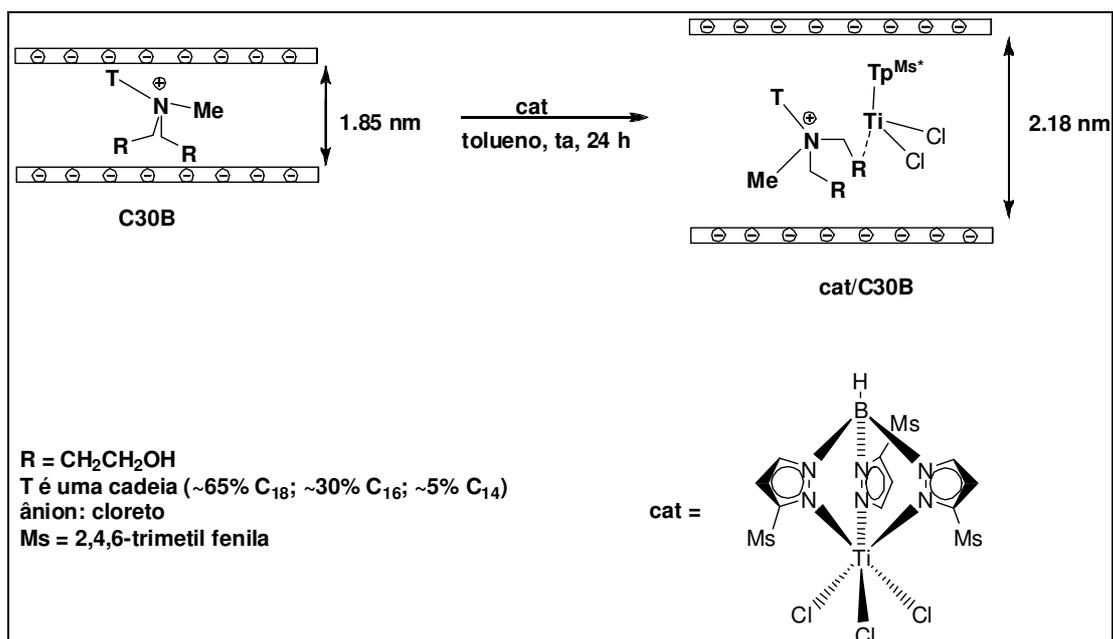
A preparação da amostra consiste na etapa mais crítica da análise, a principal exigência para seu sucesso é a transparência do filme ao feixe de elétrons. A técnica de preparação utilizada neste trabalho foi a ultramicrotomia. Nesta técnica uma pequena região da amostra de aproximadamente três milímetros é desbastada na forma trapezoidal, isto facilita o corte da amostra e produz filmes mais homogêneos. A operação de corte consiste no avanço controlado da amostra, fixada em um braço mecânico, contra uma faca de vidro ou diamante, é necessário que o procedimento de corte ocorra em temperaturas criogênicas para evitar deformações do material durante o processo de corte, para isto é utilizado nitrogênio líquido. Os filmes de aproximadamente 80 nm de espessura foram coletados em telas de cobre de 300 msh e analisados em um microscópio JEOL JEM-120 EXII TEM operando a uma tensão de aceleração de 80 kV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE PEUAPM UTILIZANDO O PRECURSOR CATALÍTICO $Tp^{Ms^*}TiCl_3$ INTERCALADO NA ARGILA C30B.

#### 5.1.1 Intercalação do $Tp^{Ms^*}TiCl_3$ na Cloisite®30B

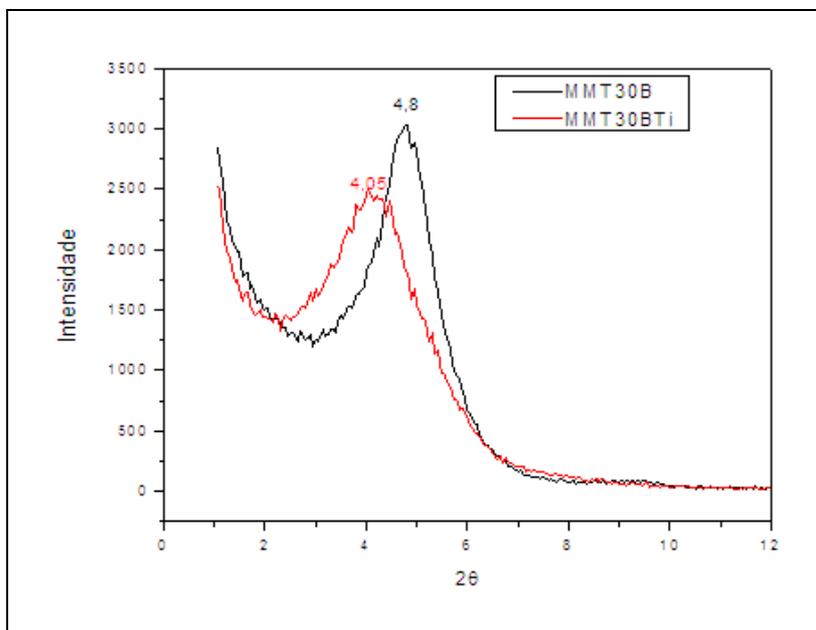
A argila organofílica Cloisite®30B foi selecionada considerando os grupos hidroxila ligados ao cátion alquilamônio presentes no espaço interlamelar da argila, que podem atuar como potenciais locais de coordenação do complexo de titânio. Assim, a C30B ativada em estufa à vácuo, para retirar a umidade adsorvida, reagiu com o  $Tp^{Ms^*}TiCl_3$  em tolueno para gerar a espécie C30B/ $Tp^{Ms^*}TiCl_2$  com o precursor catalítico intercalado, como mostra a Figura 16.



**Figura 16:** Esquema de intercalação do complexo  $TP^{Ms^*}TiCl_3$  na argila C30B.

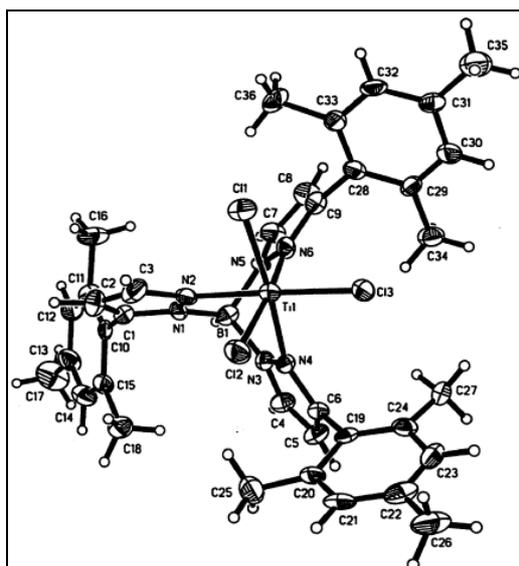
O teor resultante de titânio sobre a argila determinado por ICP-OES foi de 20  $\mu$ mol de Ti por grama de argila, demonstrando que apesar das lavagens realizadas, todo o complexo de Ti adicionado ficou impregnado na argila.

Através da análise de difração de raios x das argilas ativada e intercalada, foi observado que o espaçamento basal da C30B aumentou de 1,85 nm ( $2\theta = 4,8$ ) para 2,18 nm ( $2\theta = 4,0$ ), conforme pode ser visto na Figura 17.



**Figura 17:** Difratograma de raios-X da C30B ativada e C30B intercalada com o  $\text{TP}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$ .

Este aumento indica que houve a intercalação efetiva do complexo de titânio na galeria da argila, visto que o aumento de espaçamento observado é coerente com as dimensões moleculares do complexo de titânio. Através dos dados cristalográficos do  $\text{TP}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$  foi observado que suas dimensões nos eixos x e y são aproximadamente 16,56 Å e 18,20 Å, quando sua estrutura cristalina está representada no espaço como na Figura 18.



**Figura 18:** Estrutura cristalina e molecular do  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$ .<sup>78</sup>

Esses resultados demonstram que o processo de intercalação do precursor catalítico,  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$ , entre as lamelas da argila Cloisite 30B foi eficiente.

### 5.1.2 Reações de Polimerização

O comportamento do catalisador intercalado na argila durante a polimerização do etileno foi avaliado utilizando MAO como co-catalisador. As reações foram realizadas em triplicata e como critério de reprodutibilidade foi aceito uma variação de atividade de até 15%, os resultados representativos estão mostrados na Tabela 2. Nas reações de polimerização realizadas a 60°C com o MAO na razão  $[\text{Al}/\text{Ti}] = 500$  e a argila intercalada com  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$  foi possível obter uma atividade de 300 kg de PE por mol Ti por hora (entrada 3). Como esperado, o catalisador intercalado apresentou uma menor atividade do que a apresentada pelo sistema homogêneo equivalente (entrada 1, com 1739 kgPE/(molTi.h)) em consequência da menor quantidade de centros potencialmente ativos na galeria da argila e da dificuldade de difusão do etileno nos espaços interlamelares.

**Tabela 2:** Reações de polimerização com  $\text{TP}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$  em meio homogêneo e intercalado na C30B.

Entrada	T (°C)	[Al/Ti]	t (min)	$m_{\text{argila}}$ (g)	$m_{\text{pol}}$ (g)	$A^b$	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (mJ mg <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)	Argila <sup>e</sup> (%)
---------	-----------	---------	---------	----------------------------	-------------------------	-------	---------------	---------------	--	---------------	----------------------------

<b>1<sup>a</sup></b>	60	500	30	-	1,700	1739	119	136	200	70	-
<b>2</b>	30	500	60	0,103	0,183	40	113	136	117	41	56
<b>3</b>	60	500	60	0,100	0,700	300	116	136	166	58	14
<b>4</b>	80	500	60	0,105	0,499	197	113	137	149	52	21
<b>5<sup>c,d</sup></b>	60	2500	10	-	184,0	8762	119	135	177	62	-
<b>6<sup>d</sup></b>	60	2500	10	6,300	126,0	6000	121	135	189	66	5

<sup>a</sup>Condições de polimerização: Reator Fischer-Porter, [Ti] = 2 μmol, 70 mL de hexano, P<sub>eteno</sub> = 2 atm; <sup>b</sup>kgPE/(mol[Ti] h); <sup>c</sup>Polimerização em meio homogêneo utilizando o TP<sup>Ms\*</sup>TiCl<sub>3</sub>; <sup>d</sup>Condições de polimerização: Reator Autoclave, [Ti] = 126 μmol, 2L de hexano, P<sub>eteno</sub> = 6 atm; <sup>e</sup>Porcentagem determinada por TGA.

A influência da temperatura de polimerização sobre a atividade foi avaliada no intervalo de 30-80°C, com razão [Al/Ti] = 500. A temperatura de funcionamento ideal para o catalisador intercalado foi de 60°C, uma atividade muito baixa foi encontrada para esse sistema a 30°C, enquanto a 80°C foi observada a desativação parcial do catalisador.

Algumas reações adicionais foram realizadas a fim de diminuir a quantidade de argila na matriz polimérica. Para isso, as reações de polimerizações de etileno foram realizadas em um reator autoclave de 4 L utilizando n-hexano como solvente com uma maior pressão de etileno (6 atm). Sob estas condições de polimerização as atividades apresentaram aumento significativo, a atividade do sistema homogêneo alcançou 8762 kg de PE por mol de Ti por hora, enquanto o catalisador intercalado exibiu uma atividade de 6000 kg de PE por mol de Ti por hora (entradas 5 e 6). Para este último caso, obteve-se uma menor quantidade de argila dispersa na matriz polimérica (~5%).

### 5.1.3. Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos

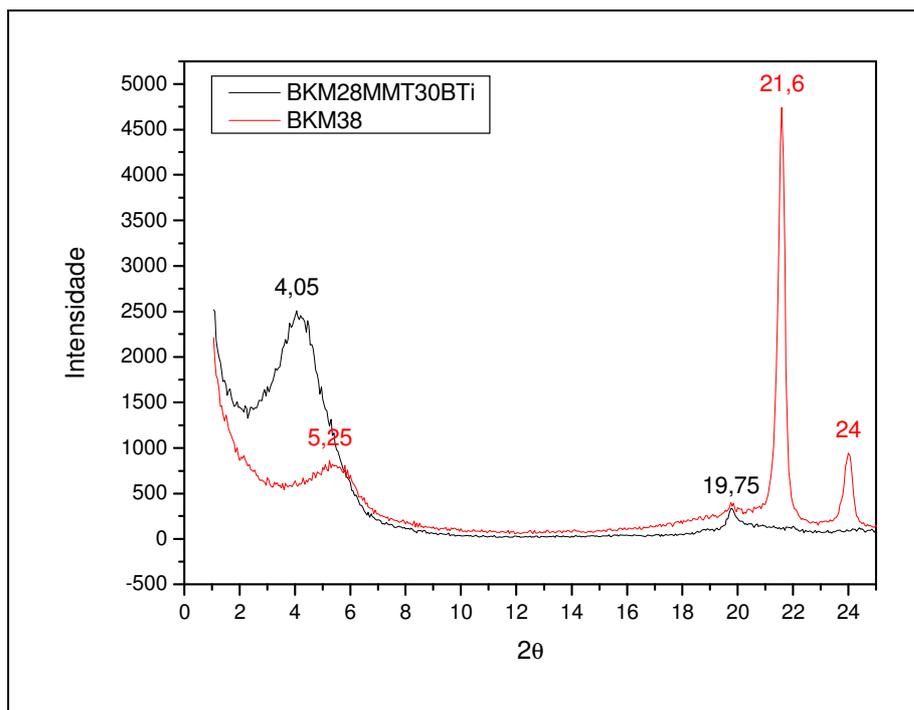
A temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) dos nanocompósitos (PE-MMT) não foi afetada pela presença da argila, ficando estas entre 135-136°C. Para os nanocompósitos contendo altos teores de carga (entradas 2-4) observa-se menores valores da temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) e cristalinidade (χ) sugerindo que a presença de grandes quantidades de argila na matriz de PE (14-56 %) dificulta o processo de cristalização. Por outro lado, para o nanocompósito PE-MMT contendo 5% de argila (entrada 6), observou-se um leve aumento na temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) de PE-MMT

(121°C), em comparação com o polietileno puro (119°C) (entrada 5). Além disso, para o nanocompósito PE-MMT foi observado um leve aumento na cristalinidade ( $\Delta H_m = 189 \text{ mJ}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) comparado ao PE puro ( $\Delta H_m = 177 \text{ mJ}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) o que pode ser associado ao efeito de nucleação da argila sobre o PE.

As demais análises foram realizadas apenas nos produtos das entradas 5 e 6, produzidas em reator autoclave, as reações de polimerização realizadas em reator Fischer-Porter não produziram quantidade suficiente de amostra para a realização destas análises, devido a pequena capacidade deste reator.

O peso molecular médio, calculado através da viscosidade intrínseca, indica que o polietileno formado pode ser caracterizado como sendo de ultra alto peso molecular, porém, a presença de partículas de argila leva a formação de polietileno com peso molecular inferior ( $2,94 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), entrada 6, em comparação com o polietileno puro ( $4,85 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), entrada 5. Esses resultados sugerem que a presença de argila bem dispersa na matriz de PE pode retardar a difusão do etileno e, conseqüentemente, diminuir a probabilidade de propagação da cadeia polimérica. Por outro lado, não se pode descartar a possibilidade de ter havido um fracionamento do polímero durante o processo de remoção de argila.

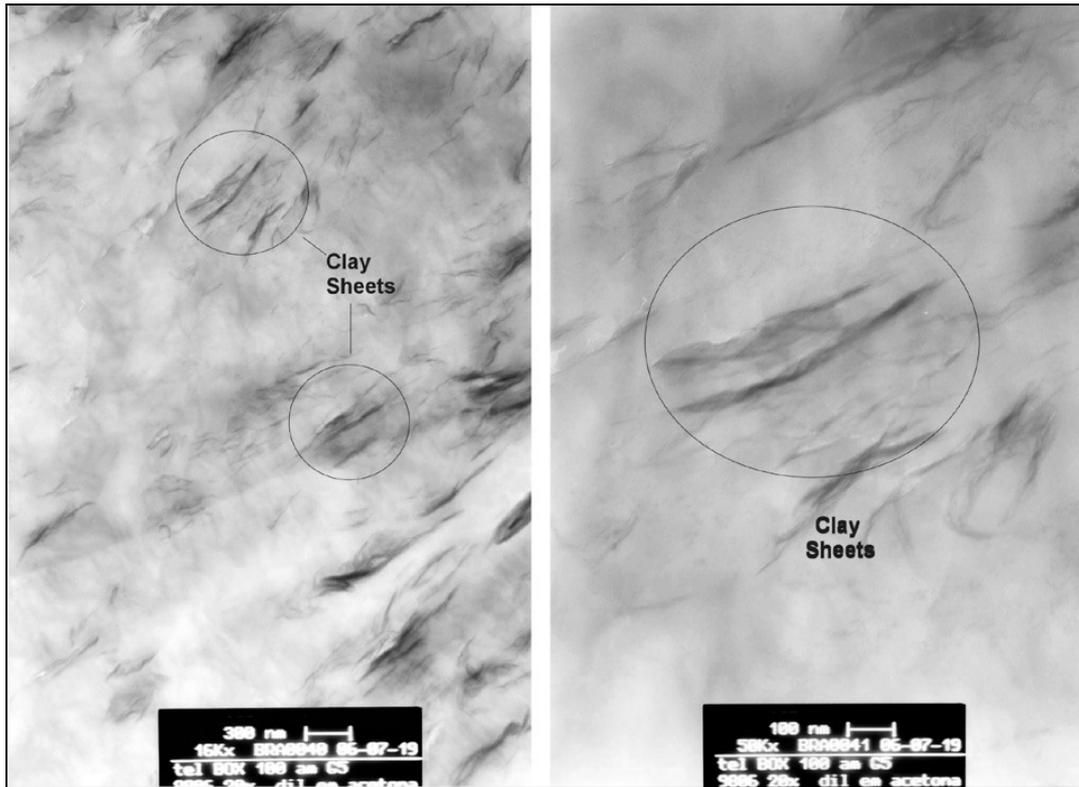
A esfoliação e dispersão da argila montmorilonita na matriz de polietileno foram analisadas tanto pela difração de raios X (DRX) como pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A DRX do nanocompósito PE-MMT mostrou a ausência do pico de difração em  $2\theta = 4,05$  correspondente a distância interlamelar da Cloisite<sup>®</sup>30B intercalada com o  $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{TiCl}_3$  como mostra a Figura 19.



**Figura 19:** Difratoograma da Cloisite®30B intercalada com o  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{TiCl}_3$  e do nanocompósito que corresponde a entrada 6.

Além disso, o aparecimento de fraca intensidade do pico de difração em  $2\theta = 5,25$  sugere a ocorrência de argila não esfoliada, com menor espaçamento basal (1,64 nm) que pode ser associada à presença de montmorilonita natural, sem o modificador orgânico.

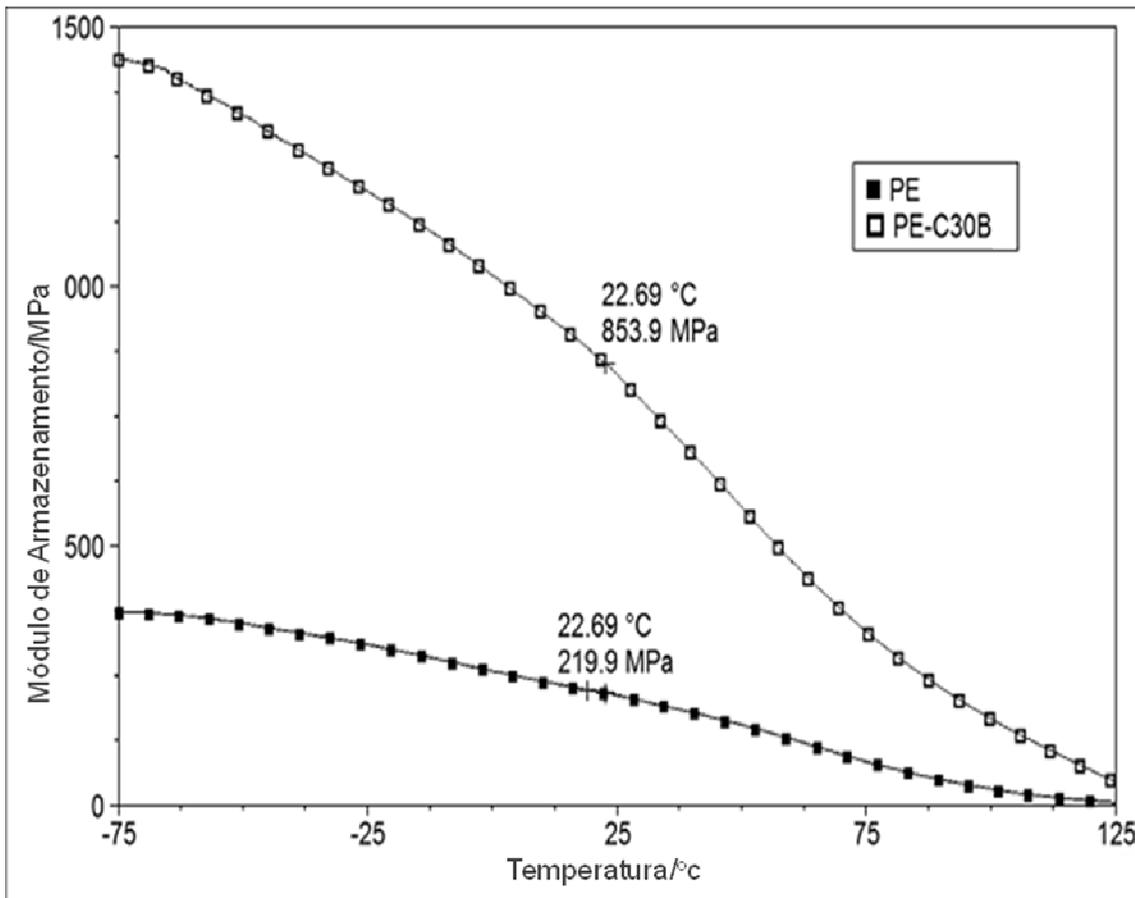
A microscopia eletrônica de transmissão confirmou a uniformidade da distribuição da argila na matriz do polímero. A boa dispersão da argila é importante, pois a presença de agregados de argila provocaria uma concentração de tensões em torno destes agregados, resultando na iniciação de quebra e sua mais fácil propagação, e conseqüente falha prematura do material. Além disso, a Figura 20 mostra que houve uma boa esfoliação da argila, com a presença de poucos tactóides de pequena espessura.



**Figura 20:** Imagens de TEM do PE-MMT contendo 5% de argila (entrada 6).

As propriedades mecânicas do nanocompósito melhoraram quando comparadas as apresentadas pelo polímero puro. Por exemplo, para o PE-MMT com 5% em massa de argila foi observado um aumento do módulo de flexão de 1050 MPa (PE puro) para 1300 MPa, melhoria de 24%. Além disso, foi observado um aumento de 10% na temperatura de amolecimento Vicat, de 43 a 48°C.

A partir dos resultados de DMA pode-se verificar que a incorporação da argila aumenta significativamente o módulo de armazenamento ( $E'$ ) do polietileno. A presença de argila na matriz de polímero aumentou o módulo de armazenamento de 219,9 MPa (PE puro, entrada 5) para 853,9 MPa, entrada 6, como pode ser visto na Figura 21.



**Figura 21:** Módulo de armazenamento do PE puro e PE-C30B.

## 5.2 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE PEUAPM UTILIZANDO O CATALISADOR $TiCl_3$ SUPOSTO NA ARGILA C30B E UM CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE PEUAPM.

### 5.2.1 Estudos Relacionados aos Processos de Ativação da Cloisite®30B

Inicialmente, alguns testes foram realizados para avaliação dos efeitos gerados pelos dois procedimentos propostos para ativação da argila na eficiência da intercalação do catalisador  $TiCl_4$ . Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 3.

O teste identificado como branco corresponde à intercalação direta do  $TiCl_4$  na argila, sem a realização de um pré-tratamento na mesma (ativação) e posterior redução do  $Ti^{IV}$  a  $Ti^{III}$  com cloreto de dietil alumínio (DEAC). Tomou-se estes sistemas como referência para avaliar a necessidade de tratamento prévio da argila e a eficiência das ativações realizadas. Os procedimentos de ativação da argila foram conduzidos sob vácuo ou leito fluidizado com nitrogênio seco aquecido, por 8 horas, a  $150^\circ C$ .

**Tabela 3:** Avaliação dos procedimentos de ativação da argila.

Ativação	Ti (%) <sup>a</sup>	Rendimento de Fixação do Ti (%) <sup>b</sup>
-	3,9	50
vácuo/ $150^\circ C$	1,7	22
$N_2$ / $150^\circ C$	1,2	15

<sup>a</sup> Calculado via Espectrofotometria de UV visível. <sup>b</sup> Obtido a partir da razão entre o número de mols adicionados inicialmente e obtidos pela análise de UV.

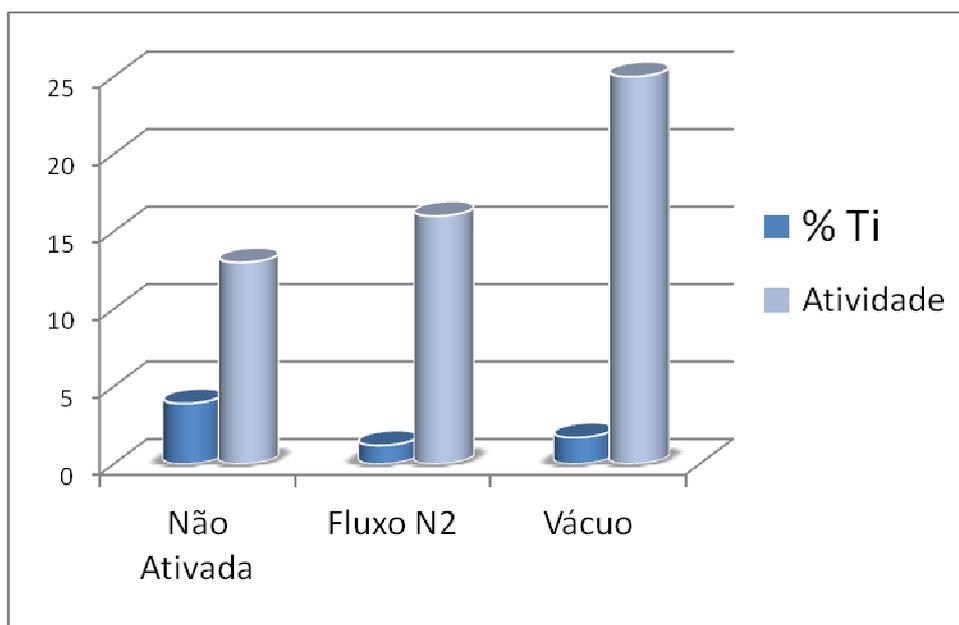
Após a intercalação e redução do  $TiCl_4$  nas argilas não ativada, ativada à vácuo e ativada em leito fluidizado, foram realizados testes de polimerização do etileno a fim de avaliar a influência do procedimento de ativação da argila na atividade do sistema catalítico. Os resultados respectivos são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Resultados das polimerizações:

Ativação	Ti (%) <sup>a</sup>	m <sub>polímero</sub> (g)	Atividade Catalítica <sup>b</sup>
Não ativada	3,9	103	13
Vácuo/150 °C	1,7	85	25
N <sub>2</sub> /150 °C	1,2	40	16

<sup>a</sup> Calculado via Espectrofotometria de UV visível. <sup>b</sup> kg de PE/g cat.h

Os resultados de polimerização comprovam a importância da ativação prévia da argila, uma vez que uma menor atividade catalítica (13 kg PE/g cat.h) foi observada no catalisador preparado a partir da argila não ativada, embora essa apresentasse maior número de mols de Ti remanescentes após o processo de intercalação e lavagem. Esse comportamento pode ser melhor observado no gráfico da Figura 22.



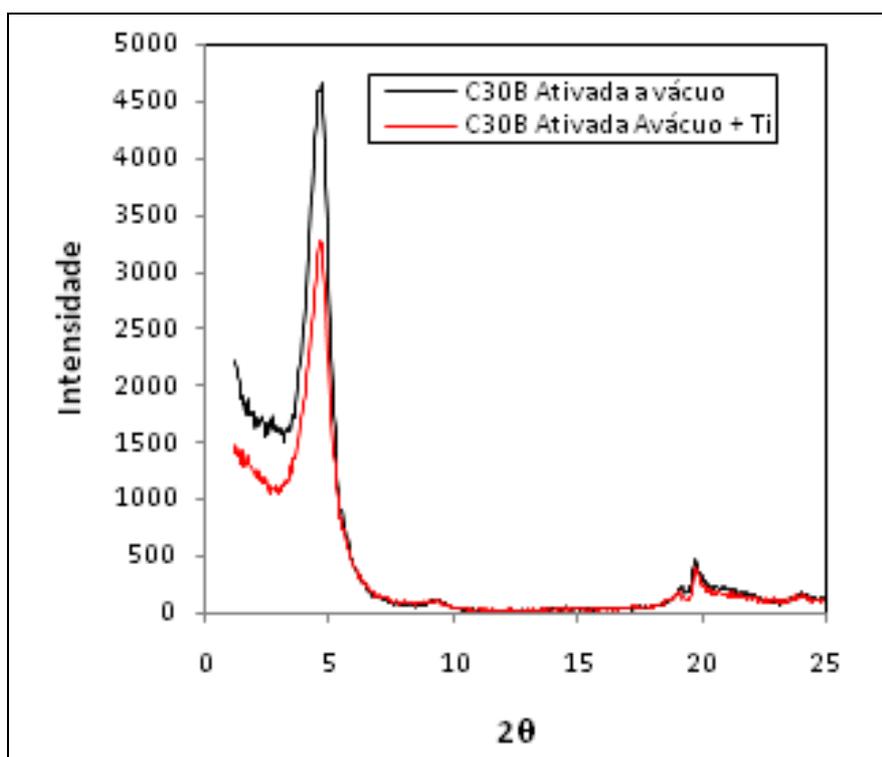
**Figura 22:** Gráfico da atividade e concentração de Ti fixado nas argilas não ativada, ativada sob fluxo de N<sub>2</sub> e ativada à vácuo.

Esse comportamento pode ser explicado pela reação entre o TiCl<sub>4</sub> e a umidade presente na argila não-tratada que resultaria em dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o qual, por não ser solúvel no solvente de lavagem, permanece como uma impureza no produto final. Desta forma, apenas uma pequena parte do metal presente no sistema catalítico está ativo para polimerização.

Comparando-se os diferentes procedimentos empregados para a ativação das argilas, observou-se maior eficiência da ativação em estufa à vácuo, tendo em vista a atividade catalítica observada, 25 kg PE/g cat.h, frente a 16 kg PE/g cat.h, obtida com a argila ativada em leito fluidizado. Por esse motivo a ativação em estufa à vácuo foi adotada como etapa preparatória da argila utilizada na preparação do sistema catalítico CAT-1, usado na produção de nanocompósitos de PEUAPM.

### 5.2.2 Análise de Difração de Raios-X das argilas

As análises de difração de raios X demonstraram não ter havido variações expressivas no espaçamento interlamelar das argilas após a intercalação do precursor catalítico, como é visto no difratograma da figura 23.



**Figura 23:** Difratograma das argilas ativada em estufa à vácuo e ativada em estufa à vácuo intercalada com  $\text{TiCl}_4$ .

Este comportamento pode ser explicado pelo reduzido tamanho do  $\text{TiCl}_4$ , que possui diâmetro de aproximadamente  $0,64 \text{ nm}^{79}$  o que corresponde a menos da metade da distância entre as lamelas da argila, sendo assim, ele pode difundir nas galerias sem

a necessidade de se utilizar solventes polares que “incham” a argila, como o tolueno, mais tóxico do que o n-hexano utilizado neste trabalho.

### 5.2.3 Reações de Polimerização

Foram conduzidos diferentes ensaios variando o tempo de reação da segunda etapa da polimerização, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 5, objetivando a obtenção de polietileno de ultra alto peso molecular.

Na reação de polimerização utilizando apenas o sistema catalítico CAT-1, observou-se a formação de um nanocompósito de polietileno com menor peso molecular ( $2,7 \times 10^6$  g/mol), quando comparado aqueles obtidos utilizando CAT-2 ( $5,1 \times 10^6$  g/mol), ou CAT-1/CAT-2 ( $3,5-4,7 \times 10^6$  g/mol). Este resultado pode estar associado à dificuldade de acesso do etileno na galeria da argila onde está localizado o catalisador, como já foi observado para o sistema empregando  $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{TiCl}_3$ .

**Tabela 5:** Reações de polimerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos CAT-1 e CAT-2 separadamente, bem como a combinação dos mesmos:

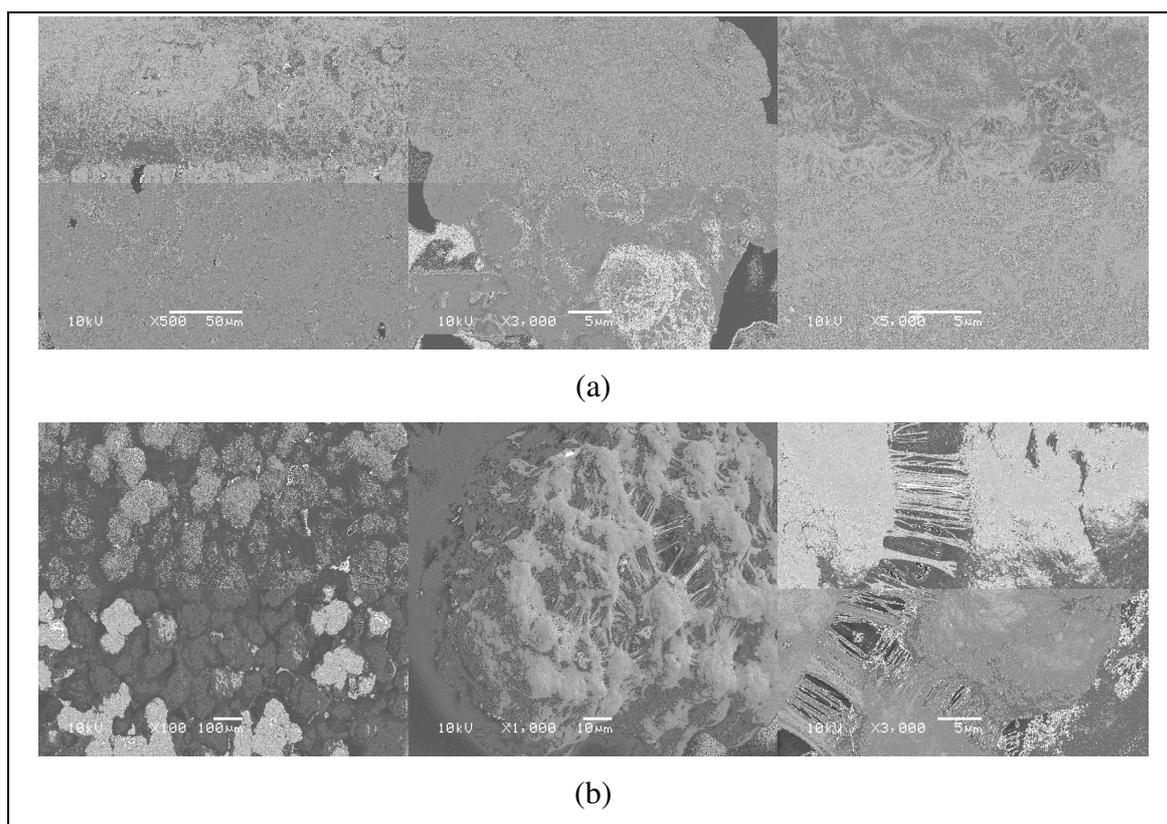
Entrada	Catalisador (Tempo de polimerização)	Rendimento (g)	Argila (%)	Viscosidade Intrínseca (dL/g)	Peso Mol. ( $\times 10^6$ g/mol)
1	CAT-1 (2h)	103	4,6	13,7	2,7
2	CAT-2 (2h)	87	-	21,1	5,1
3	CAT-1 (15min) CAT-2 (2h)	230	3,5	19,5	4,7
4	CAT-1 (15min) CAT-2 (1h 45min)	213	4,7	18,7	4,3
5	CAT-1 (15min) CAT-2 (1h 30min)	130	7,5	17,0	3,5
6	CAT-1 (15min) CAT-2 (1h)	90	11,4	17,6	3,9

Nas entradas 3 a 6 foram realizadas de forma a produzir nanocompósitos de ultra alto peso molecular. A primeira etapa de polimerização, utilizando somente CAT-1, foi conduzida por 15 minutos, esse tempo de reação foi escolhido por ser considerado suficiente para a esfoliação das lamelas da argila pelo crescimento das cadeias

poliméricas no interior de suas galerias. Diferentes tempos de reação, utilizando CAT-2, foram empregados na segunda etapa de polimerização, resultando na formação de produtos diferenciados.

#### 5.2.4 Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos

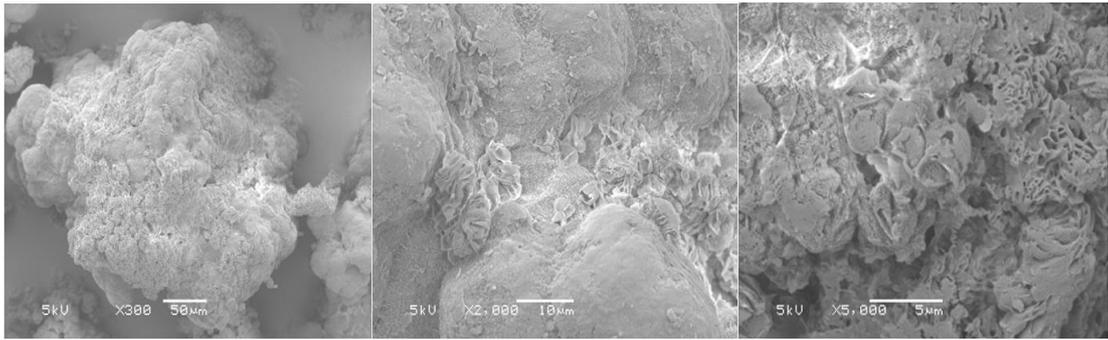
Para a caracterização dos nanocompósitos de PE-MMT produzidos pelo sistema catalítico CAT-1/CAT-2, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) objetivando verificar a ocorrência ou não de segregação dos polímeros formados pelos dois sistemas catalíticos, CAT-1 e CAT-2. Para isso foram geradas imagens dos polímeros obtidos através do emprego dos dois sistemas isolados (entradas 1-2). As diferentes morfologias apresentadas por esses materiais poliméricos podem ser visto na Figura 24.



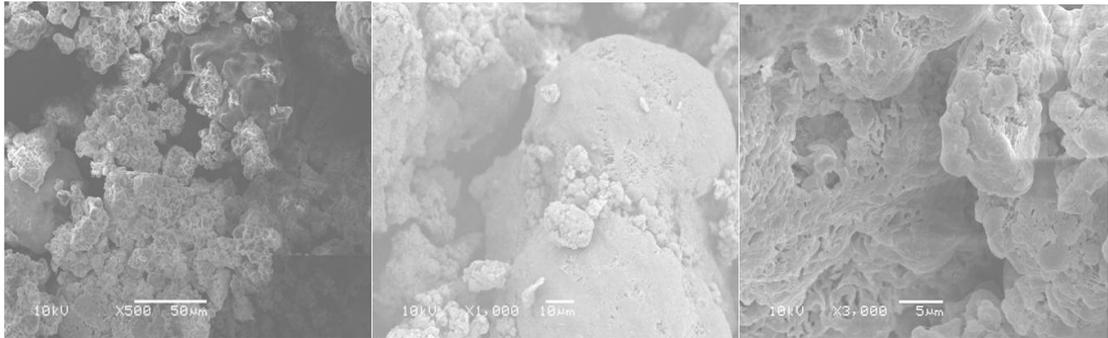
**Figura 24:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (a) produto do CAT-1, entrada 1, (b) produto do CAT-2, entrada 2.

Através destas imagens é possível observar a grande diferença existente entre as morfologias dos dois produtos, o polietileno produzido pelo sistema CAT-2 apresenta partículas densas unidas por fibrilas formando partículas maiores. No polietileno nanocompósito, formado a partir do sistema CAT-1, as partículas são formadas por estruturas lamelares expandidas.

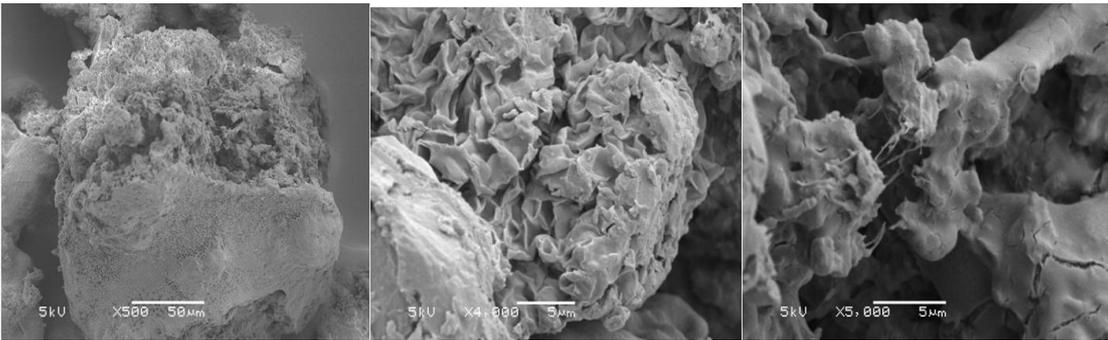
Para os nanocompósitos de polietileno produzidos pela combinação dos sistemas catalíticos (CAT-1 e CAT-2) (entradas 3-6), as imagens de MEV podem evidenciar se esses materiais apresentam uma mistura das morfologias dos polímeros gerados pelos dois sistemas, o que caracterizaria uma segregação das fases, ou se esses polímeros formados pelos dois sistemas são miscíveis e conseguem gerar um material homogêneo com uma morfologia diferente daquelas apresentadas pelos materiais isolados. Como pode ser visualizado nas imagens da Figura 25 os nanocompósitos apresentam sim uma morfologia diferente indicando que os polímeros formados são miscíveis.



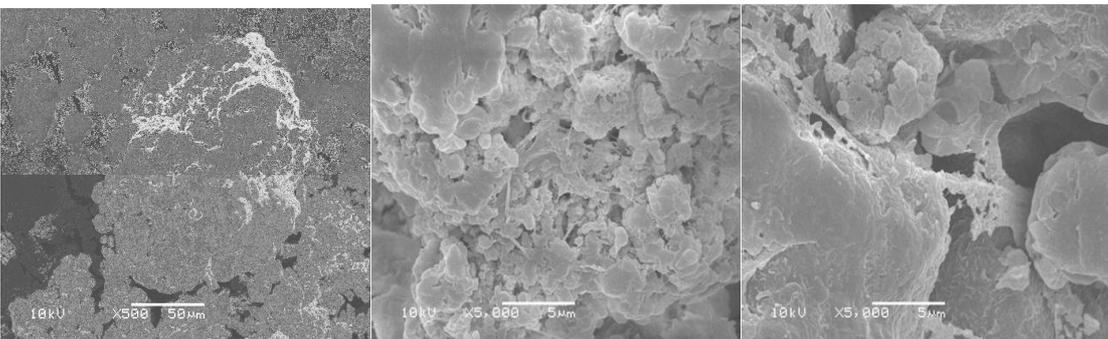
(c)



(d)



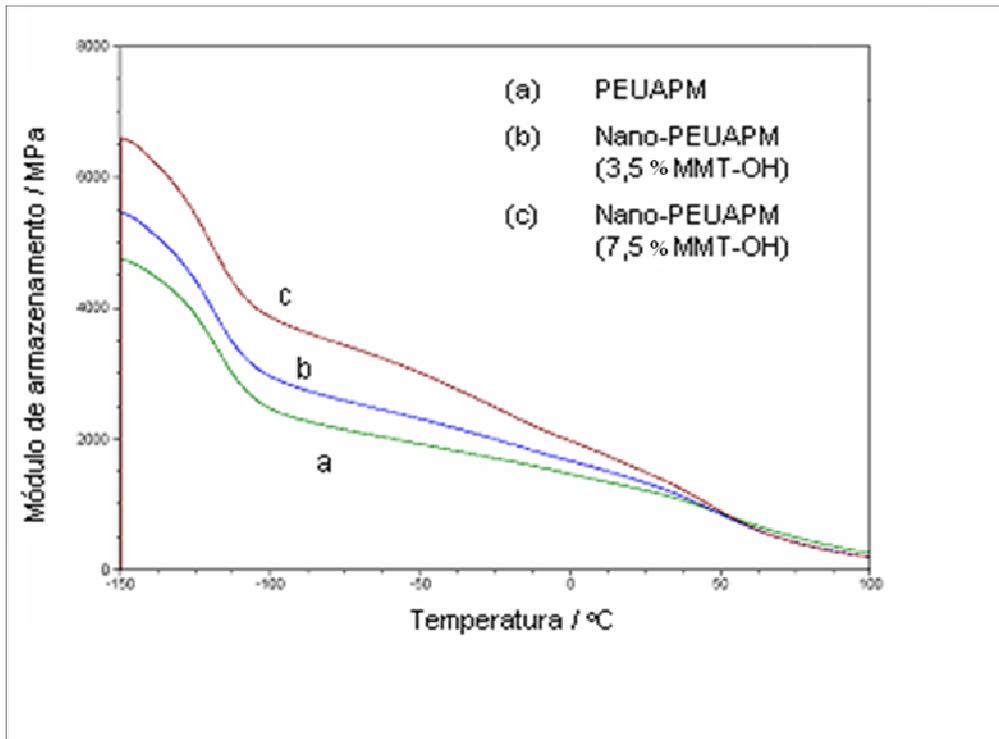
(e)



(f)

**Figura 25:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (c) entrada 3; (d) entrada 4; (e) entrada 5; (f) entrada 6.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PE produzidos através da combinação dos dois sistemas catalíticos foram obtidas através da análise dinâmico-mecânica (DMA). Nos resultados de DMA observou-se que os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, especificamente um melhor módulo de armazenamento, como pode ser observado pela Figura 26.



**Figura 26:** Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para os materiais poliméricos: (a) PEUAPM (sistema CAT-2, entrada 2); (b) Nanocompósito de PEUAPM (sistema CAT-1 + CAT-2, entrada 3); (c) Nanocompósito de PEUAPM (sistema CAT-1 + CAT-2, entrada 5).

Comparando-se, por exemplo, o valor de módulo de armazenamento obtido a 23°C para a amostra de PEUAPM puro (1231 MPa, entrada 2) com aquele obtido para o nanocompósito de polietileno contendo 3,5% em massa de argila (1355 MPa, entrada 3), observa-se um aumento de 10%. Este aumento é mais significativo para o nanocompósito de PEUAPM contendo 7,5% em massa de argila (entrada 4) onde se observa o valor de módulo de armazenamento igual a 1528 MPa. Para este caso o incremento do módulo de armazenamento chega a 25% quando comparado ao valor obtido para a amostra de PEUAPM puro.

## 6. CONCLUSÕES

Na preparação de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular, utilizando o precursor catalítico  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{TiCl}_3$ , a intercalação do complexo no espaço interlamelar da argila Cloisite<sup>®</sup>30B foi realizado com sucesso e o sistema intercalado foi capaz de polimerizar o etileno para a produção de um polietileno de ultra alto peso molecular.

O resultado de microscopia eletrônica de transmissão confirmou a distribuição uniforme da argila na matriz de polímero e a esfoliação de suas lamelas, formação de um nanocompósito de morfologia esfoliada. Algumas propriedades mecânicas como módulo de flexão e módulo de armazenamento do PE-MMT mostraram algumas melhorias quando comparado com os resultados apresentados pelo PE puro produzido pelo catalisador  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{TiCl}_3$  em meio homogêneo.

Na preparação de nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular, utilizando o catalisador Ziegler-Natta intercalado na argila Cloisite<sup>®</sup>30B seguida por uma segunda etapa de polimerização, foi comprovada a necessidade de ativação prévia da argila para retirada de umidade, sendo a ativação à vácuo a mais eficiente.

O percentual de argila mostrou-se dependente do tempo empregado na segunda etapa de polimerização, de modo que reduzindo-se o tempo de polimerização obteve-se um produto com maior teor de argila, embora com menor peso molecular. O teor de argila incorporado ao nanocompósito polimérico, contudo, determinou as propriedades finais dos produtos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Komori, Y.; Kuroda, K.; Polymer-Clay Nanocomposites, Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W., eds.: John Wiley and Sons Ltd.: New York, 2001, pp. 3-18.
- [2] Harrats, C.; Groeninckx, G.; *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 14.
- [3] Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Kaempfer, D.; Mülhaupt, R. *Polymer* 2003, 44, 3679.
- [4] Casagrande, O. L. Jr.; Casagrande, A. C. A.; Junges, F.; Beuavalet, M. S.; Barbosa, C. A. S.; Mauler, R. S.; Mota, F. F.; Oviedo, M. A. S.; Br Patent 0602894-2, 2006.
- [5] Okada, O. Kawasumi, M. Usuki, A. Kojima, Y. Kurauchi, T. Kamigaito, O.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 171 (1990) 45.
- [6] Brito, G. F.; Oliveira, A. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 170-177, 2008.
- [7] Coutinho, F. M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- [8] Dvorsak, G.; Heil, T.; *Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas*, 2005.
- [9] Dubois, P.; Alexandre, M. *Materials Science and Engineering*, 28 (2000) 1-63.
- [10] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzani, G.; Moraglio, G.; *J. Am. Chem. Soc.* , 1955, 77, 1708.
- [11] Lan, T.; Pinnavaia, T.J.; Clay-reinforced epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.*, 6, 2216-2219 (1994).
- [12] Lee, D. C.; Jang, L. W.; Characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization; *J. Appl. Polymer Sci.*, 61, 1117-1122 (1996).
- [13] Zilg, C. Thomann, R. Mülhaupt, R. Finter, J. *Adv. Mater.*, 11, 49-51 (1999).
- [14] Blumstein, A. J. *Polym. Sci. A3* (1965) 2665.
- [15] Blumstein, A. J. *Polym. Sci. A3* (1965) 2665.
- [16] Gilman, J.W.; *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 31-49.
- [17] Dietsche, F.; Mülhaupt, R.; *Polym. Bull.* 43 (1999) 395-402.
- [18] Jimenez, G.; Ogata, N.; Kawai, H.; Ogihara, T.; *J Appl Polym Sci* 1997, 64, 2211.
- [19] Liu, L.M.; Qi, Z.N.; Zhu, X.G.; *Appl Polym Sci* 1999, 71, 1133.
- [20] Burnside, S.D.; Giannelis, E.P.; *Chem Mater* 1995, 7, 1597.
- [21] Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P.; *Chem Mater* 1993, 5, 1694.

- 
- [22] Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A.; *J Appl Polym Sci* 1998, 67, 87.
- [23] A.C.A. Casagrande, O.L. Casagrande Jr. Nanocompósitos de Polietileno via Polimerização in situ. In: Naira Maria Balzaretti, Adriana Raffin Pohlmann, Carlos Otávio Petter, Sílvia Staniscuaski Guterres. (Org.). *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*. 01 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008, v. 01, p. 217-240.
- [24] Mariott, W. R.; Chen, E. Y.-X.; *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 15726.
- [25] Paul, M.-A.; Alexandre, M.; Degée, P.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Dubois, P.; *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 561.
- [26] Zeng, Q. H.; Wang, D. Z.; Yu, A. B.; Lu, G. Q.; *Nanotechnology* 2002, 13, 549.
- [27] Akelah, A.; Rehab, A.; Agag, T.; Betiha, M.; *Polymer Science*, 2006, 103, 3739.
- [28] Du, K.; He, A. H.; Liu, X.; Han, C.; *Macromol Rapid Commun.* 2007, 28, 2294.
- [29] He, A.; Wang, L.; Li, J.; Dong, J.; Han, C.; *Polymer* 2006, 47, 1767.
- [30] He, A. H.; Hu, H.; Huang, Q. Y. J.; Dong, J.; Han, C.; *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 2008.
- [31] Jongsomjit, B.; Panpranot, J.; Praserttham, P.; *Materials Letters* 2007, 61, 1376.
- [32] Qian, J.; Guo, C.-Y.; Wang, H.; Hu, Y.; *J. Mate. Sci.* 2007, 42, 4350.
- [33] Bergman; J. S.; Chen; H.; Giannelis; E. P., Tomas; M. G.; Coates, G. W.; *Chem. Commun.* 1999, 2179.
- [34] He, F.-A.; Zhang, L.-M.; Jiang, H.-L.; Chen, L.-S.; Wu, Q.; Wang, H.-H.; *Composites Science and Technology* 2007, 67, 1727.
- [35] Shin, S-Y. Simon, L. C. Soares, J.B.P. Scholz, G., *Polymer* 44 (2003) 5317–5321.
- [36] Ray, S.; Galagali, G.; Lele, A.; Sivaram, S.; Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 43: 304–318, 2005.
- [37] Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J. M.; Jérôme, R.; *Polymer* 2002, 43, 2123.
- [38] Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brintzinger, H.;
- [39] Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* 1997, 22, 1503.
- [40] Trofimenko, S.; *Chem. Rev.*; 1993, 93, 943.
- [41] Parkin, G.; *Adv. Inorg. Chem.* 1995, 42, 291.
- [42] Iijima, S.; *Nature* 1991, 354, 56.

- 
- [43] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D.; *Science* 1994, 265, 1212.
- [44] Cooper, C. A.; Young, R. J.; Halsall, M.; *Composites, Part A* 2001, 32A, 401.
- [45] Gao, G.; Cagin, T.; III. Goddard, *Nanotechnology* 1998, 9, 184.
- [46] Uchida, T.; Kumar, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 985.
- [47] Walt, D. H.; *A. MRS Bull.* 2004, 29, 281.
- [48] Ruelle, B.; Peeterbroeck, S.; Gouttebaron, R.; Godfroid, T.; Monteverde, F.; Dauchot, J.-P.; Alexandre, M.; Hecq, M.; Dubois, P.; *J. Mater. Chem.* 2007, 2, 157.
- [49] Bonduel, D.; Mainil, M.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P.; *Chem. Commun.* 2005, 781.
- [50] Funck, A.; Kaminsky, W.; *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67, 906.
- [51] Tamashuasky, A. V.; In National Lubricating Grease Institute 72nd Annual Meeting, San Antonio, TX, 2005.
- [52] Chung, D. L.; *J. Mater. Sci.* 1987, 22, 4190.
- [53] Drzal, L.T.; Fukushima, H.; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 2001, 42.
- [54] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T.; *Composites: Part A* 2007, 38, 1675.
- [55] She, Y.; Chen, G.; Wu, D.; *Polym. Int.* 2007, 56, 679.
- [56] Vieira, F.; Cisneros, I.; Sansiviero, M. T. C.; Miranda, M.; Rosa, N. G.; Lima, U. B.; Mohallem, N. D. S.; *J. of Phys. Chem. Sol.* 2006, 67, 1208.
- [57] Zheng, G.; Wu, J.; Wang, W.; Pan, C.; *Carbon* 2004, 42, 2839.
- [58] Fabris, I. L.; *Processamento Químico do Minério de Ferro Talco-silicatos de Magnésio Visando Redução dos Compostos de Ferro. Dissertação de Mestrado UFSC*, 2006.
- [59] Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.
- [60] Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
- [61] Botelho, K. T.; *Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno. Dissertação de mestrado UFSV*, 2006.
- [62] Y.-H. Jin, H.-J. Park, S.-S. Im, S.-Y. Kwak, S. Kwak. *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 135-140.

- 
- [63] Yang, F.; Zhang, X.; Zhao, H.; Chen, B.; Huang, B.; Feng, Z.; Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 89: 3680–3684, 2003.
- [64] Wang, Q.; Zhou, Z.; Song, L.; Xu, H.; Wang, L.; Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 42: 38–43, 2004.
- [65] Lee, D-h. Kim, H. Yoon, K-b. Min, K. Seo, K. Noh, S. *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 457–462.
- [66] He, F-A.; Zhang, L-M.; Jiang, H-L.; Chen, L-S.; Wu, Q.; Wang, H-H.; *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1727–1733.
- [67] Cui, L.; Woo, S. I.; *Polymer Bulletin* 61, 453–460; 2008.
- [68] Zapata, P.; Quijada, R.; Retuert, J.; Moncada, E.; *J. Chil. Chem. Soc.*, 53, 2008.
- [69] Choi, Y.; Shin, S. Y. A.; Soares, J. B. P.; *Macromol. Chem. Phys.*; 2010, 211, 1026–1034 .
- [70] Alexandre, M.; Dubois, P.; Garcia-Marti, M.; Garces, J.; Kuperman, A.; Patent WO 047598, 1999.
- [71] Zhang, X.; Yang, F.; Zhao, H.; Patent WO 6613711, 2003.
- [72] Tang, T.; Wei, L.; Huang, B.; Patent US 6649713, 2003.
- [73] Klendworth, D.; Reinking, M.; Patent US 6979718, 2005.
- [74] Lu, H.; Liu, Z.; Chen, C-J.; Hu, H.; Lu, Y.; Ke, Y.; Gou, C.; Patent US 7432319, 2008.
- [75] Scott, S.; Peoples, B.; Rojas, R.; Tanna, A.; Shimizu, F.; Patent WO 146263, 2007.
- [76] Casagrande, A. C. A.; Gil, M. P. ; Casagrande, O. L. Jr., *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 16, No. 6A, 1283-1289, 2005.
- [77] Chiang, R.; *J. Polym. Sci.* 1959, 36, 91.
- [78] Gil, M.P.; *Homo e Copolimerização do Etileno Utilizando Compostos de Ti(IV) Contendo Ligantes Trispirazoliborato*; Dissertação de Mestrado; 1999.
- [79] Aarik, J.; MaËndar, H.; Uustare, T.; *Applied Surface Science* 172 (2001) 148-158.