

# POLIETILENOS MULTIMODAIS OBTIDOS ATRAVÉS DO SUPORTE DE CATALISADORES DE SÍTIO ÚNICO EM NANOLÂMINAS DE GRAFENO

PILOTTI, RENAN<sup>1</sup>; GALLAND, GRISELDA B.<sup>2</sup>

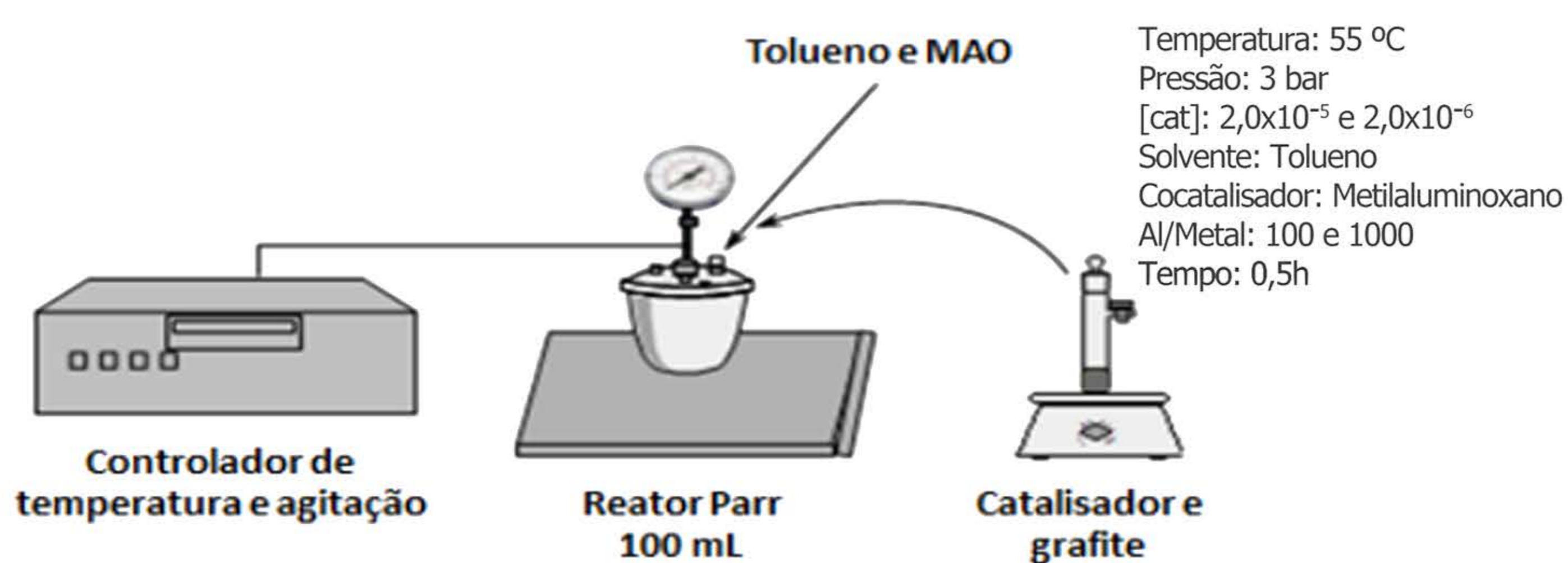
<sup>1</sup> ALUNO DE GRADUAÇÃO DO INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
<sup>2</sup> ORIENTADORA E PESQUISADORA DO INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

## I N T R O D U Ç Ã O

A polimerização do eteno, através do uso de catalisadores metalocênicos, produz polietilenos com melhor controle de massa molar e com uma distribuição de massa molar estreita. Por possuir uma polidispersão baixa, estes são difíceis de processar no estado fundido. Polímeros multimodais possuem cadeias de diferente massa molar, conferindo uma boa processabilidade e um bom controle de massa molar. Uma alternativa promissora é suportar estes catalisadores em nanolâminas de grafeno, com uma mistura de catalisadores. Tal suporte não é somente uma forma de adequação à indústria, mas também uma forma de aperfeiçoar as propriedades mecânicas do polietileno e fazê-lo apresentar condutividade elétrica.

## M E T O D O L O G I A

Neste estudo, todas as reações de polimerização foram realizadas sob atmosfera inerte, através de técnicas de schlenk. As condições reacionais foram mantidas constantes, como se observa abaixo:



Os catalisadores metalocênicos utilizados são mostrados na Figura 1, abaixo.

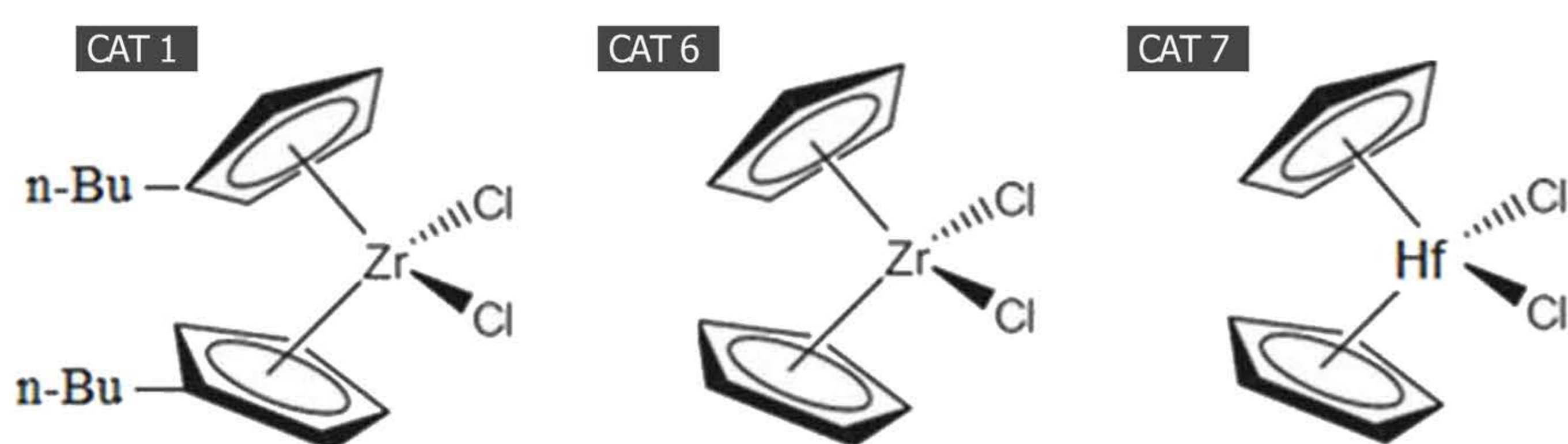


Figura 1. Estrutura molecular do  $n\text{-BuCp}_2\text{ZrCl}_2$  (catalisador 1),  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (catalisador 6),  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  (catalisador 7).

As etapas que seguem uma polimerização suportada com dois catalisadores podem ser esquematizadas:

- Tolueno e grafite no ultrassom por 8 horas;
- Adição de MAO por 30 minutos no ultrassom;
- Adição do primeiro catalisador a ser suportado, 30 minutos no ultrassom com aquecimento (55°C);
- Adição do segundo catalisador a ser suportado, 30 minutos no ultrassom com aquecimento (55°C);
- Lavagens e retirada do sobrenadante;
- Polimerização em um reator Parr de 50 mL.

## R E S U L T A D O S E D I S C U S S Õ E S

Inicialmente, foram realizadas polimerizações homogêneas com o objetivo de verificar a atividade dos catalisadores. Conforme esperado pela literatura, o catalisador 1 mostrou-se mais ativo, sendo o catalisador 7 o com menor atividade. Observe a Tabela 1.

Tabela 1. Resultado das reações homogêneas.

Catalisador	Massa (g)	Atividade ( $\text{kg bar}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
$n\text{-BuCp}_2\text{ZrCl}_2$	8,330	2780
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	6,061	2020
$\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$	3,393	1131

Após, foram realizadas reações suportando apenas um único catalisador. Os catalisadores também se mostraram ativos. Com isso, iniciaram-se as reações com mistura de catalisadores, visando à bimodalidade. Efetuou-se uma mistura do catalisador 7 com os demais catalisadores.

Os polímeros obtidos apresentaram uma boa homogeneidade, assim como uma boa morfologia. O polímero com mistura dos catalisadores 1 e 7 é mostrado na Figura 2.



Figura 2. Fotografia do polímero suportado com dois catalisadores (1+7)

Na Figura 3, observa-se a bimodalidade do polímero com mistura de catalisadores 7 e 6, nesta ordem. Esta figura pode ser obtida através da Análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

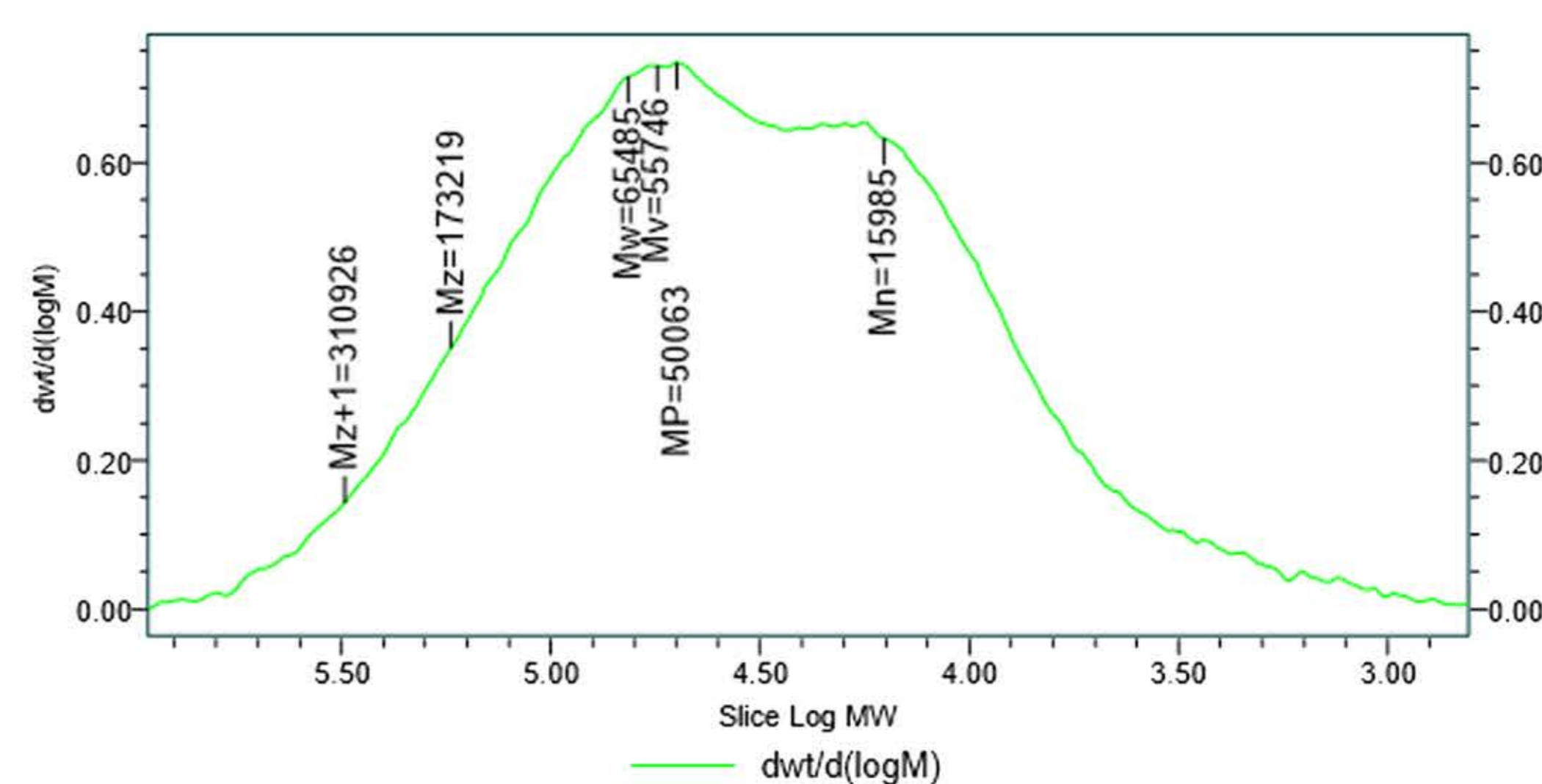


Figura 3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) do polímero 7+6

## C O N C L U S Ã O

A bimodalidade foi atingida somente com os catalisadores 7 e 6, nesta ordem. Outros métodos de suporte serão testados para obtê-la com os catalisadores restantes. Para o cálculo da atividade dos polímeros suportado, a análise por Espectrometria de Emissão por Plasma Acoplado (ICP) será feita. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também serão realizadas, a fim de verificar se o catalisador ficou suportado no nanocompósito.

## REFERÊNCIAS

- Milani, M. A.; González, D.; Quijada, R.; Benavente, R.; Arranz-Andrés, J.; Galland, G. B. *Polymer* 2015, 65, 134.  
Milani, M. A.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Galland, G. B. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2012, 50, 3598.  
Kurek, A.; Mark, E.; Kristen, M. O.; Mülhaupt, R. *Macrom. Journ.* 2010, 31, 1359.