



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

SARA PEREIRA DE AGRELA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR E ARGILA
PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*



SALVADOR
2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL-PEI**

SARA PEREIRA DE AGRELA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR E ARGILA
PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Salvador
2020

SARA PEREIRA DE AGRELA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR E ARGILA
PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial – PEI, da Escola Politécnica, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Salvador
2020

A277 de Agrela, Sara Pereira.

Síntese e caracterização de nanocompósitos de polietileno de alto peso molecular e argila produzidos por polimerização *in situ* / Sara Pereira de Agrela. – Salvador, 2020.

149f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2020.

1. Polietileno. 2. Nanocompósitos. 3. Polimerização. 4. Argila. 5. Catalisadores. I. de Andrade Lima, Luiz Rogério Pinho. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD.: 668.423 4

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR E ARGILA PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

SARA PEREIRA DE AGRELA

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima _____
Ph.D. Engenharia Metalúrgica, Université Laval, Canadá

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz _____
D.Sc. Engenharia Química, Universidade de São Paulo

Prof^a. Dr^a. Jania Betânia Alves da Silva _____
D.Sc. Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas _____
D.Sc. Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

Prof^a. Dr^a. Karen Valverde Pontes _____
D.Sc. Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas

Salvador, BA – BRASIL
Maio/2020

Dedico esta tese a Deus por ter me dado a motivação para desenvolver e finalizar este trabalho, aos meus pais, Luiz (*in memoriam*) e Vilma, à minha irmã Raquel pelo carinho e apoio em todos os momentos desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro a este trabalho subvenções 458098/2014-0 e 157196/2001-9.

Ao Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima, pela orientação e esclarecimentos que contribuíram na elaboração e execução do trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Zênis Novais da Rocha e ao Dr. Rosemário Cerqueira Souza pela grande ajuda na síntese e caracterizações dos polímeros e nanocompósitos.

A meu querido pai, Luiz Felipe Pereira de Agrela, pelo amor incondicional e força constante ao longo da caminhada, o qual, apesar de não se encontrar mais em nosso meio, continua presente em meu coração, e a minha querida mãe, Vilma Maria da Silva Reis, pelo constante e carinhoso apoio a mim dispensado, o qual é refletido nos momentos da trajetória percorrida e a percorrer. À minha querida irmã gêmea, Raquel Pereira de Agrela, que com sua paciência e conselhos, é capaz de manter o equilíbrio nos momentos difíceis, com quem compartilho a conquista deste trabalho. À minha família, aos amigos que estiveram ao meu lado nesta trajetória e a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta pesquisa. À minha querida e estimada avó Maria Barbosa dos Santos Reis, que com sua sabedoria me proporcionou equilíbrio e confiança de que tudo daria certo no final. À minha tia Cleuza Ferreira da Silva que com sua calma me dá forças necessárias à plenitude do cumprimento das minhas tarefas.

À Prof^a. Dr^a. Nadia Mamede José por me incentivar a ingressar no curso de Doutorado.

Às amigas Inês Cidreira e Cheuza Frutuoso Silva, pela ajuda com as análises de GPC realizadas na empresa Braskem. Como também, por sempre responderem com carinho as minhas inúmeras perguntas. Aos amigos Raildo Fiuza, Danilo Hansen, Ana Paula Bispo, Giulyane Felix, Vilberto Martins, Luiza Santana, Reiner Requião, Tatiane Reis Woytysiak e Robinson Xavier pelo apoio, pela oportunidade de aprendizado e incentivo e conselhos preciosos.

Agradeço aos membros da banca examinadora (Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, Prof^a. Dr^a. Jania Betânia Alves da Silva, Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas e Prof^a. Dr^a. Karen Valverde Pontes), pelos comentários e críticas pertinentes e oriundas de uma leitura cuidadosa que ajudaram a melhorar a apresentação desta tese.

Agradeço a Deus por sua infinita misericórdia e iluminação, e por me mostrar a importância da perseverança nos momentos mais difíceis.

“Mas agora, ó Senhor, tu és o nosso Pai. Nós somos a argila, tu és o nosso oleiro; somos todos obras das tuas mãos.”

(Isaiás 64:8)

RESUMO

Nanocompósitos de polímero/argila têm recebido considerável atenção nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de barreira e a polimerização *in situ* é o método mais eficaz na esfoliação de argila e na produção desses nanocompósitos. O presente trabalho teve como objetivo principal a produção de polietileno de alto peso molecular multimodal, nanocompósitos de polietileno com argila, grafita e talco, buscando melhorar as propriedades térmicas e de flamabilidade desses materiais e avaliar suas potencialidades na utilização como materiais com propriedades diferenciadas. As reações foram realizadas usando polimerização direta com catalisador tipo Ziegler (TiCl_4 e trietilalumínio em hexano) sem suporte inorgânico em um reator descontínuo. O polietileno de alto peso molecular multimodal produzido apresentou uma degradação térmica em atmosfera inerte em temperatura acima de 400°C . A temperatura de fusão do polímero produzido indica que ele tem um alto peso molecular e um grau de cristalização de cerca de 52%. A distribuição de pesos moleculares do polímero obtido tem uma dispersão ampla e varia de um peso molecular ($\log M$) 2 até 7.2, composta por quatro picos o que indica uma distribuição multimodal. A oxidação térmica dos nanocompósitos é deslocada e reduzida para altas temperaturas, indicando melhoria na estabilidade térmica da matriz polimérica, devido ao efeito de barreira da argila para gases e compostos. Testes de flamabilidade mostraram um efeito de redução da progressão das chamas para os nanocompósitos.

Palavras-chave: polietileno, nanocompósito, degradação térmica, argila, polimerização *in situ*, flamabilidade, catalisador Ziegler Natta.

ABSTRACT

Polymer/clay nanocomposites have received considerable attention in recent years due to their excellent mechanical and barrier properties and in situ polymerization is the most effective method for exfoliating clay and producing these nanocomposites. The main objective of the present work was the production of multimodal high molecular weight polyethylene, polyethylene nanocomposites with clay, graphite and talc, seeking to improve the thermal and flammability properties of these materials and to evaluate their potential for use as materials with differentiated properties. The reactions were carried out using direct polymerization with Ziegler type catalyst (TiCl_4 and triethyl aluminum in hexane) without inorganic support in a batch reactor. The multimodal high density polyethylene produced showed thermal degradation in an inert atmosphere at a temperature above 400°C . The melting temperature of the produced polymer indicates that it has a high molecular weight and a degree of crystallization of about 52%. The molecular weight distribution of the obtained polymer has a wide dispersion and varies from a molecular weight ($\log M$) 2 to 7.2, composed of four peaks which indicates a multimodal distribution. The thermal oxidation of the nanocomposites is displaced and reduced to high temperatures, indicating an improvement in the thermal stability of the polymeric matrix, due to the clay barrier effect for gases and compounds. Flammability tests showed an effect of reducing the flame progression for the nanocomposites.

Keywords: polyethylene, nanocomposite, thermal degradation, clay, in situ polymerization, flammability, Ziegler Natta catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fluxograma do processo para produção de polietileno, compósitos e nanocompósitos.	5
Figura 2.1 Processo simplificado de produção de PEAD e PEUAPM em suspensão.	10
Figura 2.2 Processo simplificado de produção de PEBD em massa.	12
Figura 2.3 Processo simplificado de produção de PEAD e PEBDL em fase gás.	13
Figura 2.4 Processo simplificado de produção de PEAD e PEBDL em solução.	14
Figura 2.5 Representação esquemática de uma distribuição de massa molar de polímero.	15
Figura 2.6 A estrutura da esmectita.	18
Figura 2.7 Estrutura da montmorilonita.	19
Figura 2.8 Esquema de troca de cátions em argila.	20
Figura 2.9 Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.	22
Figura 2.10 Ilustração dos diferentes estados de dispersão da argila na matriz polimérica: (a) microcompósito com fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado.	32
Figura 2.11 Representação do caminho de um gás difundindo através de uma matriz de nanocompósito.	34
Figura 2.12 Representação do mecanismo de fixação do $TiCl_4$ entre as lamelas da montmorilonita.	36
Figura 2.13 Imagens de MET do PE/argila contendo 3,9% em massa de argila.	37
Figura 2.14 Representação esquemática da reação do TIBA, $TiCl_4$ e argila.	38

Figura 2.15 Imagens de MET dos nanocompósitos polietileno/argila contendo 4% de argila. (a) Dispersão das camadas das argilas, (b) intercalação das camadas e (c) esfoliação das camadas.	40
Figura 2.16 Permeabilidade relativa do polietileno puro e nanocompósitos.	41
Figura 2.17 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos polietileno/argila.	46
Figura 2.18 Esquema de intercalação do complexo $Tp^{Ms*}TiCl_3$ na argila C30B.	69
Figure 3.1 - Polymerization system for HDPE production	72
Figure 3.2 - DSC curves of produced polymers (A1, A2 e A3)	78
Figure 3.3 - XRD pattern of produced polymers (A1 e A2)	79
Figure 3.4 - Deconvolution of the XRD pattern of produced polymers (A1 e A2)	79
Figure 3.5 - Molecular weight profiles of produced polymers	81
Figure 3.6 - Deconvolution of the molecular weight profiles of produced polymers: a) A1, b) A2 and c) A3	82
Figura 4.1 Sistema reacional para produção de polietileno e nanocompósitos	86
Figura 4.2 Padrão de difração das cargas inorgânicas (argila, grafita e talco). Minerais identificados: M-montmorilonita K-caolinita, G- grafita e T-talco	93
Figura 4.3 Imagens em elétrons secundários da argila <i>in natura</i> (fração verde macia da CBB)	94
Figura 4.4 Degradação térmica da argila organofílica: a) Análise termogravimétrica (ATG)	95
Figura 4.4 Degradação térmica da argila organofílica: b) Derivada da massa com a temperatura (DTA)	96
Figura 4.5 DSC dos nanocompósitos: a) com argila (B1)	98
Figura 4.5 DSC dos nanocompósitos: b) com grafita (G1 e G2) e talco (T1)	99

Figura 4.6 Padrão de difração: i) argila <i>in natura</i> , ii) argila tratada com Cetremide e iii) argila após a polimerização	100
Figura 4.7 Curvas de $s^2I(s)$ (em c.p.s./Å ²) versus s , onde $s=2\sin\theta/\lambda$ (em Å ⁻¹), dos nanocompósitos (B5, B6 e B7) e do polímero (PEAD PURO)	101
Figura 4.8 Degradação térmica do polímero puro e do nanocompósito com argila	102
Figura 4.9 Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: a) polietileno-argila (A)	103
Figura 4.9 Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: b) polietileno-argila (B)	104
Figura 4.9 Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: c) polietileno-grafita	105
Figura 4.9 Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: d) polietileno-talco	106
Figura 4.10 Energia de ativação aparente para degradação térmica do polímero nos nanocompósitos em função da conversão	107
Figura 5.1 Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: a) Differential scanning calorimetry	120
Figure 5.1 - Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: b) Thermogravimetric analysis	121
Figure 5.1 - Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: c) Differential thermal analysis	122
Figure 5.2 - a) SEM image in secondary electron of laboratory polymer	124

Figure 5.2 - b) SEM image in secondary electron and EDS spectra of the polymer solid residue after thermal oxidation at 900°C	124
Figure 5.3 - Thermal degradation kinetics on inert atmosphere of the laboratory (HDPE) high density polyethylene: a) Thermo gravimetric analysis for heating rate between 5 and 20°C/min	126
Figure 5.3 - Thermal degradation kinetics on inert atmosphere of the laboratory (HDPE) high density polyethylene: b) Apparent activation energy obtained by isoconversional analysis of TGA data	127
Figure 5.4 - Molecular weight distribution of the commercial and laboratory polymers ...	128
Figure 5.5 - Deconvolution of the molecular weight distribution: a) JV060U	129
Figure 5.5 - Deconvolution of the molecular weight distribution: b) BS002W	130
Figure 5.5 - Deconvolution of the molecular weight distribution: c) laboratory polymer ..	130
Figure 5.6 - XRD patterns: a) High molecular weight polyethylene and nanocomposites .	133
Figure 5.7 - Thermal degradation in an oxidant atmosphere of the polyethylene (HDPE) and the composite polyethylene and nanoclay (HDPE + Nanoclay): a) Thermogravimetric analysis	135
Figure 5.7 - Thermal degradation in an oxidant atmosphere of the polyethylene (HDPE) and the composite polyethylene and nanoclay (HDPE + Nanoclay): b) Differential thermal analysis	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação das argilas	17
Tabela 2.2 Proporções das argilas nos nanocompósitos	45
Table 3.1 Experimental conditions and properties of polymers produced	77
Table 3.2 - Crystalline Parameters from the XRD patterns	80
Tabela 4.1 - Condições experimentais usadas nas reações de polimerização	88
Tabela 4.2 - Análise química da argila <i>in natura</i> da CBB (fração verde macia)	91
Tabela 4.3 - Caracterização da argila da Companhia Brasileira de Bentonita, usada neste estudo após tratamento	92
Tabela 4.4 - Características dos nanocompósitos produzidos por polimerização <i>in situ</i>	97
Tabela 4.5 - Resultados dos tempos de queima do teste de flamabilidade	108
Table 5.1 - Experimental conditions used in the polymers production	115
Table 5.2 - Experimental conditions used in the nanocomposites production	115
Table 5.3 - <i>In situ</i> polymerization results and properties of polymers produced	123
Table 5.4 - Properties of the commercial polymers	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BOM	Butil etil magnésio
CBB	Companhia Brasileira de Bentonita
C30B	Cloisite 30B
Cp_2TiCl_2	Dicloreto de titanoceno
Cp_2ZrCl_2	Cloreto de bis (ciclopentadienil) zircônio
CPC	Cloreto de cetilpiridínio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DEAC	Cloreto de dietilalumínio
EASC	Sesquicloreto de etilalumínio,
$Et(indenil)_2ZrCl_2$	1,2-bis(3-indenil)etileno
MAO	Metilaluminoxano
MMT	Montmorilonita
MPTMS	3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato
MT_2EtOH	Sais quaternários de amônio
$(nBuCp)_2ZrCl_2$	Dicloreto de zircônio
Na-MMT	Argila montmorilonita sódica
N6	Nylon 6
ODA	Octadecilamina
OMMT	Montmorilonita organicamente modificada
PA6	Poliamida
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PMMA	Polimetilmetacrilato
PEAD	Polietileno de Alta Densidade

PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno de Baixa Densidade Linear
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
TEAL	Trietilalumínio
THF	Tetrahidrofurano
TIBA	Triisobutilalumínio
$\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{TiCl}_3$	Hidridobis 3-mesitilpirazolil 5-mesitilpirazolil
UHMWPE	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar
1,4-bis (2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina) dicloroníquel	Ni-Diimina

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
E_a	Energia de ativação de Arrhenius
m_i	Massa inicial
m_f	Massa final
mPE	Massa de polímero produzido
mTi	Quantidade de titânio usado na reação
Mv	Peso molecular viscosimétrico
R	Constante universal dos gases
rp	Atividade ou eficiência do catalisador na polimerização
tp	Tempo de reação
T	Temperatura
Ti	Temperatura para conversões definidas
Xc	Cristalinidade do polímero
α	Conversão
β	Taxa de aquecimento
$\Delta H_f^o = 293 \text{ J/g}$	Entalpia de referência o polietileno 100% de alto peso molecular cristalino
ΔH_{Sample}^o	Entalpia de fusão
η	Viscosidades da solução
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_{rel}	Viscosidade relativa
η_s	Viscosidade do solvente
η_{sp}	Viscosidade específica

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Publicações associadas à tese.

S.P. de Agrela, L.R.P. de Andrade Lima, R.C. Souza, Thermal stability of high density polyethylene-clay nanocomposites produced by solvent in situ polymerization. *Materials Research*, vol.22, n.6, pp.1-8, 2019.

S.P. de Agrela, L.R.P. de Andrade Lima, R.C. Souza, Estabilidade térmica e flamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta massa molar produzidos por polimerização *in situ*. *Tecnologia em Metalurgia Materiais Mineração*, vol.17, n.1, pp.71-79, 2020.

S.P. de Agrela, L.R.P. de Andrade Lima, R.C. Souza, Preparation of multimodal high and ultra high molecular weight polyethylene. *Artigo em avaliação*, pp.1-10, 2020.

S.P. de Agrela, L.R.P. de Andrade Lima, R.C. Souza, Produção de compósitos de polietileno de alto peso molecular e argila organofílica por polimerização *in situ*. *Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, Ceará, 25 a 29 de setembro*, pp.1-9, 2016.

SUMÁRIO

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xix
LISTA DE PUBLICAÇÕES	xx
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.2 OBJETIVOS DA TESE	4
1.3 ESTRUTURA DA TESE	6
CAPÍTULO 2	7
ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 POLIETILENO	7
2.1.1 Processos de Produção de Polietileno quanto a natureza do meio reacional	9
2.1.2 Propriedades do Polietileno	14
2.2 ARGILAS	16
2.2.1 Argilas organofílicas	19
2.3 NANOCOMPÓSITOS	22
2.3.1 Métodos de obtenção dos nanocompósitos	25
2.3.2 Morfologia dos nanocompósitos	31

2.3.3 Propriedades dos nanocompósitos poliméricos com silicatos lamelares do tipo montmorilonita	33
2.3.3.1 Estabilidade térmica	33
2.3.3.2 Propriedades de barreira	33
2.3.3.3 Resistência à chama	34
2.4 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/ARGILA POR POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i>	35
2.4.1 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com $TiCl_4$	35
2.4.2 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com níquel diimina	48
2.4.3 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com $Et(indenil)_2 ZrCl_2$	53
2.4.4 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com $MgCl_2$	64
2.4.5 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com $TpMs^*TiCl_3$	67
2.4.6 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com Cp_2TiCl_2	69
2.5 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/ARGILA POR POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> USANDO UMA ROTA POUCO EXPLORADA	69
2.5.1 Polimerização <i>in situ</i> de polietileno com $TiCl_4$ /TEAL	69
CAPÍTULO 3	70
ONE-STAGE PROCESS FOR PRODUCING MULTIMODAL HIGH DENSITY POLYETHYLENE	70
3.1 INTRODUCTION	71
3.2 MATERIALS AND METHODS	72
3.2.1 Chemical reagents	72
3.2.2 Preparation of the polymers	72
3.2.3 Characterization	74

3.2.4 Polymer characterization	76
3.3 CONCLUSIONS	81
CAPÍTULO 4	82
ESTABILIDADE TÉRMICA E FLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA MASSA MOLAR PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i>	82
4.1 INTRODUÇÃO	83
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	84
4.2.1 Materiais	84
4.2.2 Produção de polímeros e nanocompósitos	85
4.2.3 Caracterização da carga mineral e dos nanocompósitos	87
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.3.1 Caracterização da carga mineral	89
4.3.2 Caracterização dos nanocompósitos	95
4.4 CONCLUSÕES	107
CAPÍTULO 5	109
THERMAL STABILITY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE-CLAY NANOCOMPOSITES PRODUCED BY <i>IN SITU</i> SOLVENT POLYMERIZATION	109
5.1 INTRODUCTION.....	110
5.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE	111
5.2.1 Materials	111
5.2.2 Production of polymers and nanocomposites	112

5.2.3 Polymer and nanocomposite characterizations	114
5.3 RESULTS AND DISCUSSION	118
5.3.1 Characterization of the polymers	118
5.4 CONCLUSIONS	135
CAPÍTULO 6	137
CONCLUSÕES	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
ANEXOS: ARTIGOS PUBLICADOS	149

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos de polímero/argila têm recebido considerável atenção nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de barreira. Os nanocompósitos de poliolefinas e argila são um material muito promissor, mas a característica não polar desses polímeros torna a produção de nanocompósitos uma tarefa desafiadora (PAUL e ROBESON, 2008; CAMARGO *et al.* 2009). Atualmente, a intercalação por fusão e solução são os métodos mais populares para a produção de nanocompósitos usando uma matriz polimérica que contém grupos polares (ARAUJO *et al.* 2007; BARBOSA *et al.* 2012; SILVA *et al.* 2014). No entanto, para uma matriz de poliolefina, a polimerização *in situ* é o método mais eficaz na esfoliação de argila e na produção de nanocompósitos (PAUL e ROBESON, 2008). Neste estudo, é abordada a produção e a estabilidade térmica do polietileno de alta densidade produzido usando o sistema catalisador Ziegler-Natta convencional.

Os nanocompósitos poliméricos diferem dos nanocompósitos tradicionais pelo fato de apresentarem partículas dispersas com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica (≤ 100 nm). Dependendo de quantas dimensões estão na escala nanométrica, podem distinguir-se as seguintes nanopartículas: (a) Nanopartículas isodimensionais: Todas as três dimensões são nanométricas como em nanoesferas de sílica e nanopartículas metálicas; (b) Nanopartículas tubulares ou fibrilares: Duas das dimensões estão na escala nanométrica como em nanotubos de carbono e (c) Nanopartículas lamelares: Apresentam apenas uma dimensão na escala nanométrica, formando lamelas de um a poucos nanômetros de espessura

e centenas a milhares de nanômetros em extensão como em argilas, grafite e hidróxidos duplos lamelares (SANTOS, 2011).

Nanocompósitos polímero/argila podem ser obtidos por três métodos diferentes: via solução, por fusão e polimerização com a argila *in situ*. i) O método via solução baseia-se em dissolver o polímero em um determinado solvente e misturar ao mesmo a argila dispersa neste mesmo solvente. Tal método apresenta algumas dificuldades: exige a escolha de um solvente no qual o polímero seja solúvel, o que nem sempre é possível e utiliza grandes quantidades de solvente para dissolução do polímero obtido. ii) Já por fusão, mistura-se o polímero fundido à argila, o que pode causar perda nas propriedades físico-químicas do polímero. iii) Outro método é a polimerização utilizando a argila *in situ* no meio reacional, que elimina as dificuldades vistas nos métodos anteriores.

Mediante adição de pequena quantidade de argila tratada e incorporação de grupos funcionais na reação de polimerização *in situ* é possível obter nanocompósitos com propriedades diferenciadas (resistência à permeação de gases e resistência à chama), dentre outras, consideravelmente melhores do que as obtidas para o polímero puro, identificadas pelo eficaz aumento da miscibilidade entre a matriz polimérica e as camadas de silicatos de montmorilonita, conduzindo a uma melhoria significativa da estabilidade da estrutura dos materiais produzidos.

1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

A principal motivação para a produção de nanocompósitos polímero/argilas organofílicas durante o processo de polimerização (*in situ*), é que, mediante adição de pequena quantidade de argila organofílica, com no mínimo uma das dimensões na ordem de nanômetros, pode ocorrer intercalação e esfoliação da carga no polímero, gerando assim nanocompósitos de argila e polímero (ALEXANDRE *et al.* 2000).

A rota para o desenvolvimento de nanocompósitos requer a maximização dos quatro seguintes parâmetros estruturais: i) as proporções das partículas (*aspect ratio*); ii) dispersão da partícula; iii) empacotamento da partícula (ou alinhamento) e iv) transferência de força interfacial do polímero para a partícula (TIGGEMANN, 2012). Argila do tipo montmorilonita organicamente modificadas com surfactantes de amônio é uma importante classe de nanocarga utilizada na obtenção destes nanocompósitos. Os tensoativos são usados para modificar a argila, estabelecendo dessa forma, uma melhor interação entre o aluminossilicato hidrofílico e a matriz polimérica (hidrofóbica), com o objetivo de alcançar uma melhor estrutura esfoliada.

A afinidade entre a nanocarga e a matriz polimérica pode ser afetada de forma muito significativa otimizando-se a estrutura do tensoativo usado para formar a argila organofílica (FORNES *et al.* 2002) e, eventualmente, algumas características da argila, tais como a sua capacidade de troca catiônica (CTC) (CHAVARRIA *et al.* 2007). De modo geral, fatores entrópicos e entálpicos irão determinar como a argila modificada irá dispersar-se em um polímero, levando à formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas (VAIA e GIANNELIS, 1997).

Para alguns polímeros polares, como por exemplo, polimetilmetacrilato, poliuretano e nylon 6, a intercalação direta do estado fundido de alguns tipos de argilas é possível, uma vez que apresentam uma boa afinidade com a superfície desta carga inorgânica (WANG *et al.* 2001). Por outro lado, matrizes poliméricas apolares apresentam uma baixa atração pela superfície polar do silicato. Nesse caso, a organofilização da argila com íons alquilamônio de cadeias longas simples torna-se necessária para oferecer suficiente excesso de entalpia e assim, promover a melhor dispersão da carga no polímero, levando à obtenção do nanocompósito.

1.2 OBJETIVOS DA TESE

O presente trabalho teve como objetivo principal a produção de polímeros de alto peso molecular multimodais utilizando polimerização com catalisador não suportado e a produção de nanocompósitos de polietileno com carga mineral (argila, talco e grafita), buscando melhorar as propriedades térmicas e de flamabilidade deste material e avaliar suas potencialidades na utilização como materiais com propriedades diferenciadas.

Os objetivos específicos desta pesquisa foram:

1. Produzir polietileno multimodal.
2. Caracterizar os materiais e avaliar o efeito das propriedades térmicas no polímero em estudo.

Este trabalho foi dividido em quatro etapas. Na primeira e segunda etapas foram feitas as reações de polimerizações e as caracterizações dos polímeros obtidos. Posteriormente foram realizadas as produções de nanocompósitos e as caracterizações dos materiais. O esquema da Figura 1.1 mostra as etapas que foram executadas neste trabalho.

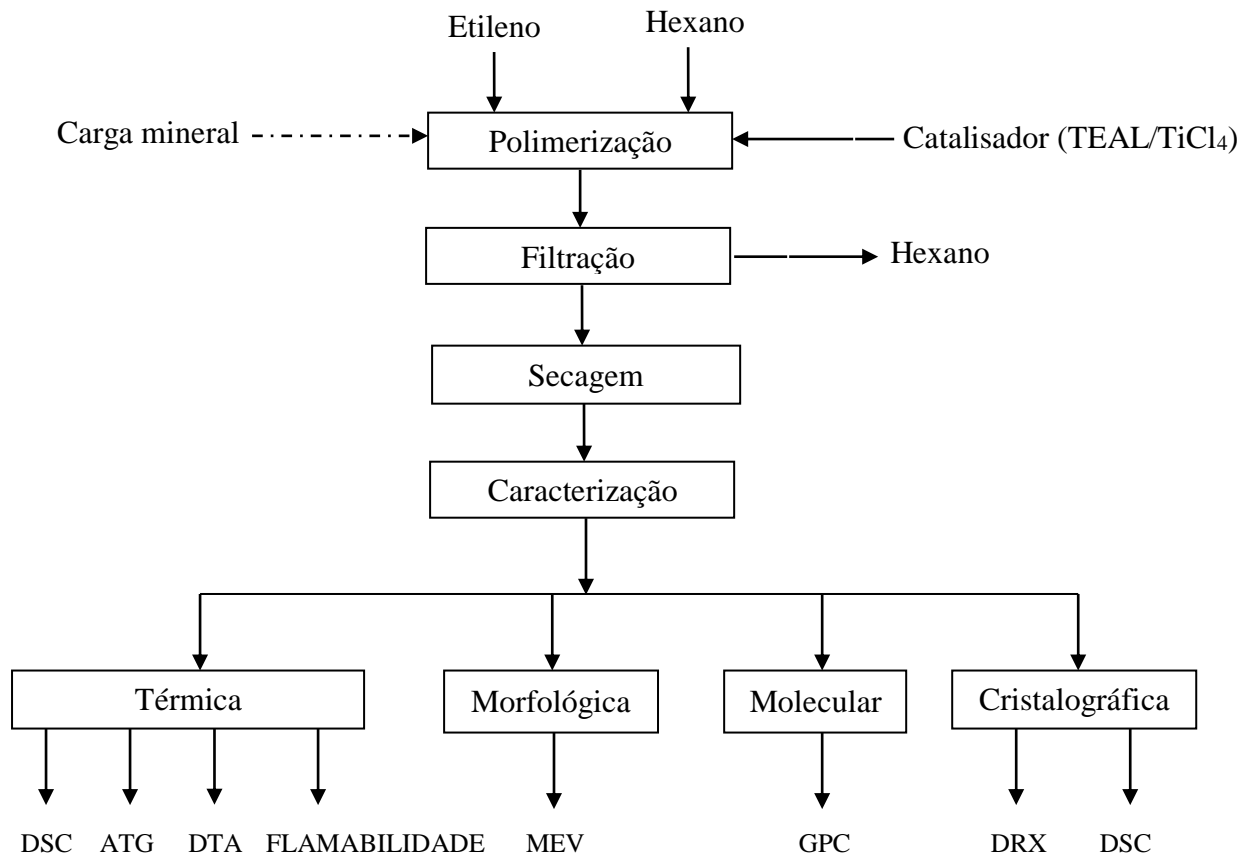


Figura 1.1 - Fluxograma do processo para produção de polietileno.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A apresentação dessa tese está estruturada em seis capítulos, incluindo a presente introdução. No capítulo 2 são apresentados os aspectos teóricos e revisão da literatura sobre polietileno, obtenção de poliolefinas, descrevendo os diversos tipos de processo que podem ser empregados, argila, nanocompósitos, propriedades de nanocompósitos poliméricos com montmorilonita, métodos de obtenção dos nanocompósitos, catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores não-metalcênicos e processos de polimerização de olefinas. O capítulo 3 mostra os resultados do processo de uma etapa para a produção de polietileno multimodal de alta densidade em formato de artigo. O capítulo 4 mostra os resultados da estabilidade térmica e flamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta massa molar produzidos por polimerização *in situ* em formato de artigo. O capítulo 5 tem como objetivo mostrar os resultados da estabilidade térmica de nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila produzidos por polimerização *in situ* em formato de artigo. No capítulo 6 com a apresentação das conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

O objetivo deste capítulo é fornecer uma visão geral dos principais conceitos sobre o polietileno e seus processos de produção, e uma visão mais específica do polietileno de alto peso molecular, envolvendo o seu processo de produção a baixas pressões, como também é apresentada uma revisão bibliográfica sobre argilas organofílicas e nanocompósitos poliméricos.

2.1 POLIETILENO

O polietileno é um dos polímeros termoplásticos mais usados do mundo. Isto se deve à vasta aplicabilidade deste material, que pode ser transparente, translúcido, rígido ou flexível, é atóxico e não-higroscópico. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade (PEBD), densidade entre 0,915 e 0,935 g/cm³, polietileno de alta densidade, densidade igual ou maior que 0,941 g/cm³, polietileno linear de baixa densidade (PELBD), densidade entre 0,90 e 0,93 g/cm³, polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), com densidade aproximadamente igual a 0,865 g/cm³ (COUTINHO *et al.* 2003).

O polietileno de alta densidade tem um baixo teor de ramificações, o que o torna um polímero altamente cristalino (> 90%). Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal. A massa molar numérica média fica de

50.000 a 250.000 g/mol. A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, as forças intermoleculares (van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta.

O polietileno é utilizado na fabricação de embalagens para alimento, cosméticos, brinquedos, frascos para produtos químicos, sacolas de supermercado, tubulações, para rampas de esqui e até para colete a prova de balas. É produzido através da polimerização de eteno em reatores agitados dos tipos autoclave, tubular e outros, sob pressões na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80°C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos (iniciadores) são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100°C.

Existem processos de polimerização de etileno sob baixa e alta pressão e a principal diferença entre esses processos está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores (catalisadores) utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta quando investigavam 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 (KOGA *et al.* 1995). Em 1954, Giulio Natta, na Itália, relatou a habilidade do mesmo tipo de catalisador na produção de polímeros isotáticos com α -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 (SOGA e SHIONO, 1997).

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 TiCl_4 suportado em MgCl_2 e trialquilalumínio como co-catalisador (SOGA e SHIONO, 1997).

Na quarta geração, o catalisador é suportado em partículas esféricas de MgCl_2 ou SiO_2 , sendo assim, possível controlar a morfologia do polímero pela morfologia do suporte, que é repassada pelo catalisador pelo fenômeno da réplica (SOGA e SHIONO, 1997).

2.1.1 Processos de Produção de Polietileno quanto a natureza do meio reacional

Em escala industrial os principais processos de polimerização do eteno para obtenção do polietileno, em função da natureza do meio reacional, são suspensão, massa, fase gás e solução. Quando combinado com comonômeros e catalisadores específicos, esses processos geram produtos com propriedades e densidade específicas (CMAI, 2013).

A seguir serão descritas as principais características destes processos.

Polimerização em suspensão: Este processo, também conhecido como processo *slurry*. É responsável pela produção do PEAD e do PEUAPM. São utilizados solventes como

meio reacional e os reatores são do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) ou *Loop*. Na Figura 2.1 está mostrado um diagrama de blocos simplificado de um processo típico de polimerização em suspensão.

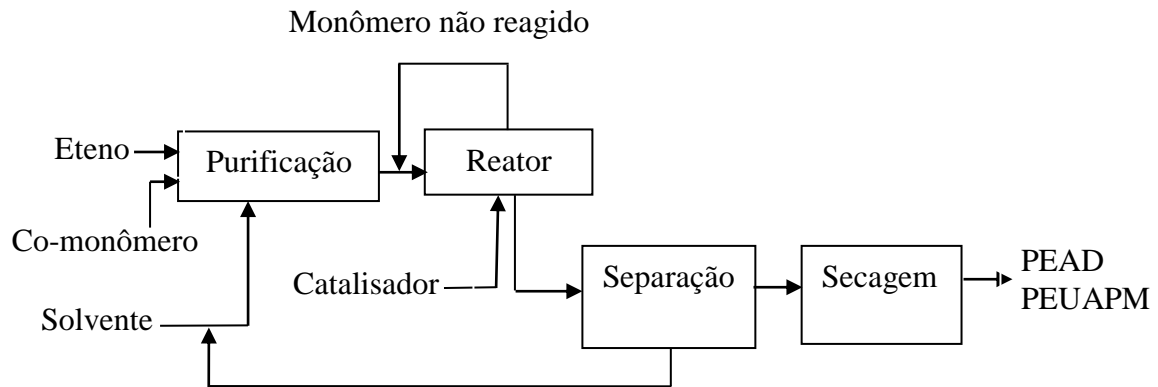


Figura 2.1 – Processo simplificado de produção de PEAD e PEUAPM em suspensão. (Fonte: Adaptado de CMAI, 2013).

Conforme pode-se observar na Figura 2.1, inicialmente o monômero eteno, o comonômero e o solvente são direcionados para uma unidade de purificação sendo em seguida continuamente alimentados no reator juntamente com o catalisador. A reação ocorre em suspensão no solvente com temperaturas geralmente entre 80 e 110°C e pressões abaixo de 5 MPa, onde o monômero não reagido é novamente alimentado no reator para maximizar a conversão (CMAI, 2013). Em seguida, a lama reacional oriunda do reator é direcionada para a unidade de separação do solvente. Nesta etapa o solvente é separado do pó de polímero, sendo direcionado novamente para o processo através da unidade de purificação. O pó de polietileno é enviado para a unidade de secagem, pois ainda contém um residual de solvente. Após seco, o pó é transferido para uma extrusora para a incorporação de aditivos e peletização. O polímero peletizado é enviado para silos de armazenamento onde posteriormente é ensacado e transportado para os clientes.

No processo de polimerização em suspensão, podem ser empregados mais de um reator em série para produzir resinas de polietileno de alto peso molecular bimodal. Esta configuração permite o ajuste das propriedades separadamente em cada reator, resultando assim em um material especializado com distribuição de peso molecular sob medida. Essas resinas são utilizadas principalmente em aplicações do segmento de filme (CMAI, 2013). O processo de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, ao mesmo tempo que procura eliminar algumas de suas desvantagens. Entretanto, este processo tem como desvantagem o alto custo de operação e a baixa taxa de polimerização, devido ao inchamento do polímero com solvente.

Polimerização em massa (*Bulk*): Este é o método mais simples e direto de polimerização, que consiste basicamente em alimentar o monômero aquecido em um reator e injetar um iniciador. A principal vantagem deste método é a obtenção de um polímero com elevado grau de pureza, uma vez que somente monômero e iniciador são inseridos no reator. As principais desvantagens são a necessidade de operação do reator em altas pressões e a elevada viscosidade do meio reacional com o progresso da reação, a qual leva a problemas difusionais que impossibilitam a obtenção de conversões mais elevadas e dificulta o controle de temperatura, visto que a polimerização é altamente exotérmica e os polímeros possuem coeficientes de transferência de calor baixos. Exemplo: reatores autoclave e tubular de alta pressão para a produção de polietileno de baixa densidade. Na Figura 2.2 está mostrado um diagrama de blocos simplificado de um processo típico de polimerização em massa.

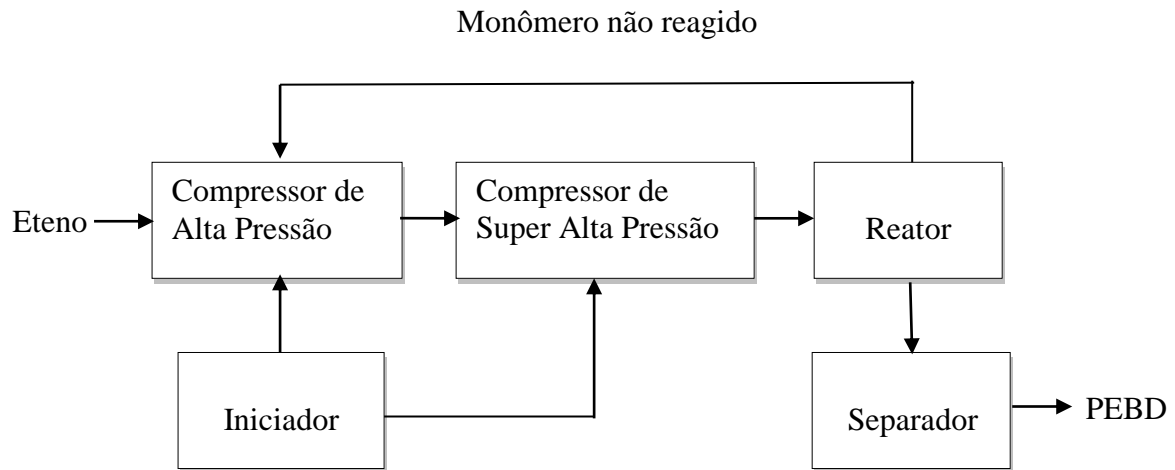


Figura 2.2 – Processo simplificado de produção de PEBD em massa. (Fonte: Adaptado de CMAI, 2013).

Polimerização em fase gás: Neste método, monômero na fase gasosa e catalisador na fase sólida são alimentados em um reator de leito fluidizado. As principais vantagens deste método são a obtenção de um polímero com elevado grau de pureza, uma vez que não é utilizado um solvente, a possibilidade de operação do reator em baixas pressões e a simplicidade de projeto, ausente de hidrocarbonetos líquidos, que permite a construção de plantas de elevada produtividade. As principais desvantagens deste método são a troca térmica mais limitada, uma vez que o coeficiente de transferência de calor do sistema é menor, podendo levar à formação de grumos, e os elevados tempos de residência em reator. Exemplo: reatores fase gasosa da tecnologia UNIPOL®, da empresa Univation, para a produção de polietileno de baixa densidade linear e polietileno de alta densidade. Na Figura 2.3 está mostrado um diagrama de blocos simplificado de um processo típico de polimerização em fase gás.

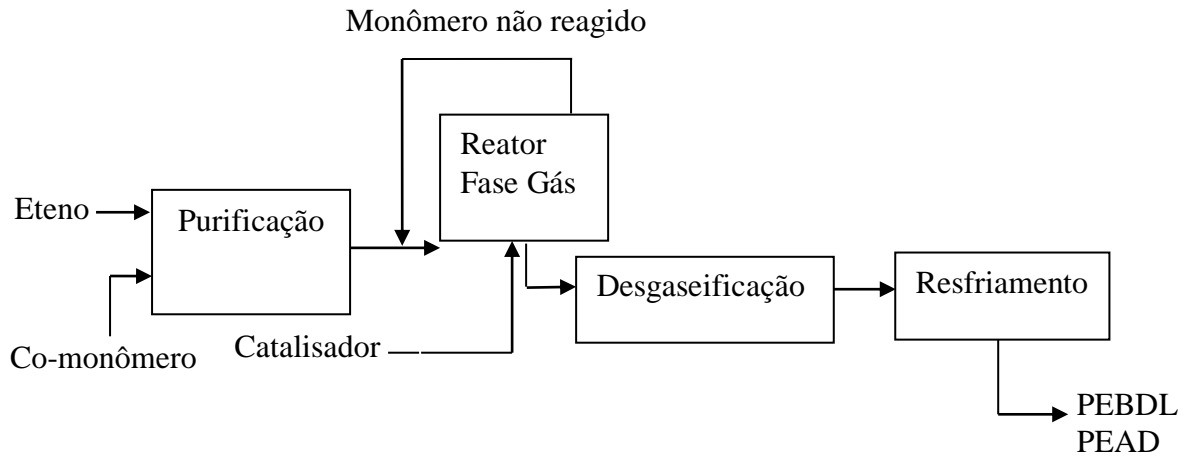


Figura 2.3 – Processo simplificado de produção de PEAD e PEBDL em fase gás. (Fonte: Adaptado de CMAI, 2013).

Polimerização em solução: Neste método, além do monômero e do iniciador ou catalisador, é alimentado um solvente ao reator, no qual o monômero e o polímero sejam solúveis. As principais vantagens deste método são uma menor viscosidade do meio reacional, reduzindo os problemas difusionais, e uma melhor remoção do calor de reação, uma vez que o coeficiente de transferência de calor do sistema aumenta com a presença do solvente. As principais desvantagens advindas da inclusão de um solvente são a necessidade de etapas adicionais de separação no processo produtivo e a restrição do uso do produto final para determinadas aplicações devido ao seu menor grau de pureza. Exemplo: reatores autoclave e tubular da tecnologia SCLAIRTECHR®, da empresa NOVA Chemicals®, para a produção de polietileno de baixa densidade linear e polietileno de alta densidade. Na Figura 2.4 está mostrado um diagrama de blocos simplificado de um processo típico de polimerização em solução.

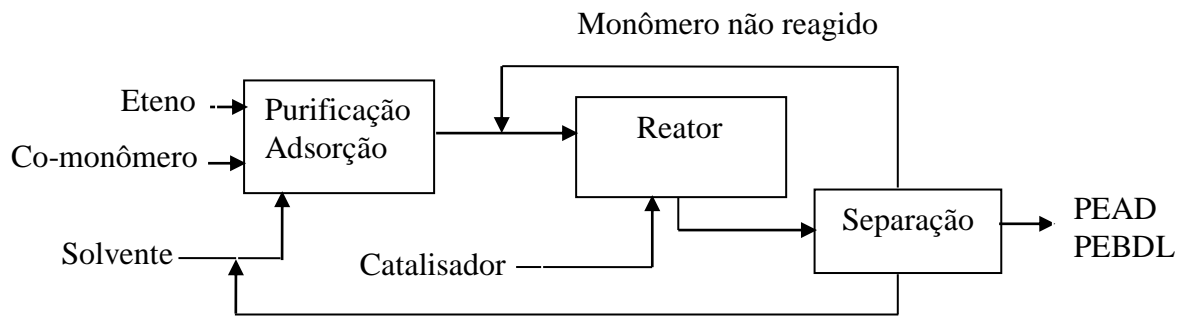


Figura 2.4 – Processo simplificado de produção de PEAD e PEBDL em solução. (Fonte: Adaptado de CMAI, 2013).

2.1.2 Propriedades do Polietileno

As propriedades mecânicas do polietileno, assim como a sua facilidade de processamento a altas temperaturas, estão fortemente relacionadas ao tamanho médio e à distribuição de tamanhos de moléculas. Este é o principal motivo que leva as empresas produtoras de polietileno a possuírem uma gama de diferentes tipos de resinas, destinadas a diversas aplicações.

A Figura 2.5 mostra uma representação esquemática de uma distribuição de massa molar de polímero. O formato da curva de distribuição varia essencialmente com o tipo de processo produtivo e com as condições de operação do reator.

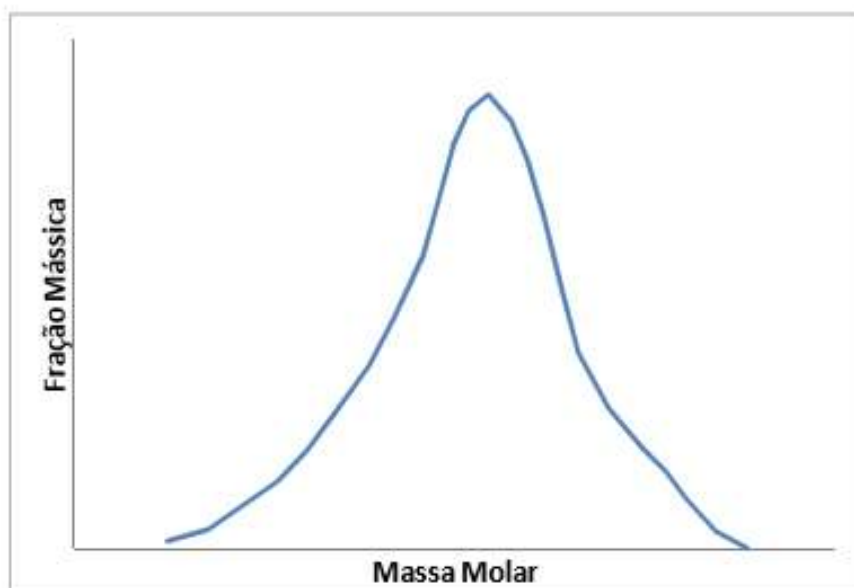


Figura 2.5 – Representação esquemática de uma distribuição de massa molar de polímero.

(Fonte: Adaptado de ROXO *et al.* 2006).

Um dos parâmetros característicos da distribuição de massa molar é a sua tendência central, ou média, que constitui uma informação fundamental na caracterização de materiais poliméricos. As principais medidas de massa molar média são: massa molar média em número, massa molar média em massa e massa molar média Z. As resinas multimodais têm massas molares muito altas ($M_w > 400 \text{ kg/mol}$) e distribuições de massa molar excepcionalmente amplas ($M_w/M_n > 50$). Topologicamente, essas resinas foram encontradas como tendo distribuições uniformes de ramificação de cadeia curta em toda a distribuição de massa molar; como nos polímeros feitos a partir de catalisadores metallocenos de local único e níveis significativamente reduzidos (10 vezes menos) de ramificação de cadeia longa quando comparados com resinas produzidas usando catalisadores de cromo em suportes convencionais. Além disso, os resultados de estudos reológicos, de processamento de tubos fabricados e de desempenho sugerem que essas resinas devem ser especialmente adequadas para aplicações de tubos de alto desempenho. As amostras de tubos feitas com essas resinas

foram encontradas para atender aos requisitos do PE-100, incluindo propriedades de impacto de baixa temperatura (DESLAURIERS *et al.* 2005).

2.2 ARGILAS

Argilas são definidas como sendo um grupo dos filossilicatos (formam folhas paralelas de tetraedros de silicato). Argilas são formadas pela alteração de silicatos componentes de rochas, constituídas por aluminossilicatos hidratados (argilominerais), com traços de feldspato e quartzo (SOUZA SANTOS, 1989). As propriedades naturais das argilas como capacidade de troca catiônica (CTC), cátions trocáveis, área superficial específica elevada (AE) proporcionam diversas aplicações às argilas naturais. A bentonita é uma rocha com argilominerais do grupo da esmectita, onde o principal argilomineral é a montmorilonita, composta de camadas individuais ligadas por forças de van der Waals e força eletrostáticas. Para manter estável a estrutura interlamelar das argilas, os cátions (Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+}) são trocados por água ou moléculas polares, penetrando no espaço interlamelar até completa esfoliação e aumento do espaçamento basal, satisfazendo assim a condição de eletroneutralidade necessária para manter estável a estrutura interlamelar das argilas.

O grupo das esmectitas é essencialmente constituído de minerais argilosos cristalinos e impurezas. Os argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita, beidelita, nontronita, entre outros) são constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (estrutura do tipo 2:1) conforme mostra a Figura 2.6. A nontronita, a beidelita e a saponita são integrantes desta família, como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificação das argilas (SOUZA SANTOS, 1989).

Tipo	Grupo^a	Sub-Grupo^b	Espécies
2 : 1	Pirofilite –	Tri	Talco $Mg_3Si_6O_{10}(OH)_2$
	Talco (x~0)	Di	Pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Esmectitas (0,2 < x < 0,6)			Saponita
		Tri	$E^*_{0,33}Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(Oh)_2.nH_2O$
			Hectonita
			$E^*_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(Oh)_2.nH_2O$
			Stevensita $2 E^*_{2x}Mg_{3-x}Si_4O_{10}(Oh)_2$
			Montmorilonita
		Di	$E^*_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33}Li_{0,33})Si_4O_{10}(Oh)_2.nH_2O$
			Beidelita
			$E^*_{0,33}(Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(Oh)_2.nH_2O$
			Nontronita
	$E^*_{0,33}Fe^{3+}_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(Oh)_2.nH_2O$		
Vermiculite s (0,3 < x < 0,9)	Tri	Vermiculita	
		$E^*_{0,86}(Mg,Fe^{2+},Al_3)(SiAl)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$	
	Di	Vermiculita	
		$E^*_{0,86}Al_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_{2c}.nH_2O$	
Micas (x~1)	Tri	Flogopita	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_{2c}$
		Biotita	$K(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Mn)_3(SiAl)O_{10}(OH)_2$
		Lepidolia	$K_x(Al,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Di	Moscovita	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Paragonita	$NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Ilita	$K_x(Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$
2: 1 : 1	Clorites (x variável)	Tri	Mg-Clorita (clinocloro) $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
			Fe-Clorita (chamosite) $(Fe^{2+}_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
		Di	Al-Clorita (sudoite) $(Mg_{3-x}Al_{2+x})(Si_{6-x}Al)O_{10}(OH)_8$
			Al li-Clorita (cookeite) $(Al_4Li)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$

1 : 1	Caulinite – Serpentina (x~0)	Tri	Mg-Serpentina (antigorite, crisórite) $Mg_3Si_2 O_5(OH)_4$ Mg-Al serpentina (amesite) $(Mg_2Al) (SiAl) O_5(OH)_4$ Fe-serpentina (cronstedite) $(Fe^{2+}_2Fe^{3+}) (SiFe^{3+}) O_5(OH)_4$
		Di	Caulinita, diguita, nacrita $Al_2Si_2 O_5(OH)_4$ Haloisita (7A) $Al_2Si_2 O_5(OH)_4$ Haloisita (10A) $Al_2Si_2 O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
		(B) Estrutura em pseudo-camadas (fitas)	
			Sepiolita $Mg_8Si_{12}O_{30} (OH)_4 (OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ Palignorskita $Mg_8Si_8O_{20} (OH)_2 (OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
II – MINERAIS NÃO CRISTALINOS OU FRACAMENTE CRISTALINOS			
			Alotana 1~2 $SiO_2-Al_2O_3-nH_2O$ Imogolita 1~1 $SiO_2-Al_2O_3-2\sim 3H_2O$

^a x = carga elétrica por fórmula unitária

^b Tri-trioctaédrico, Di-dioctaédrico

A Figura 2.6 mostra a estrutura cristalina das esmectitas.

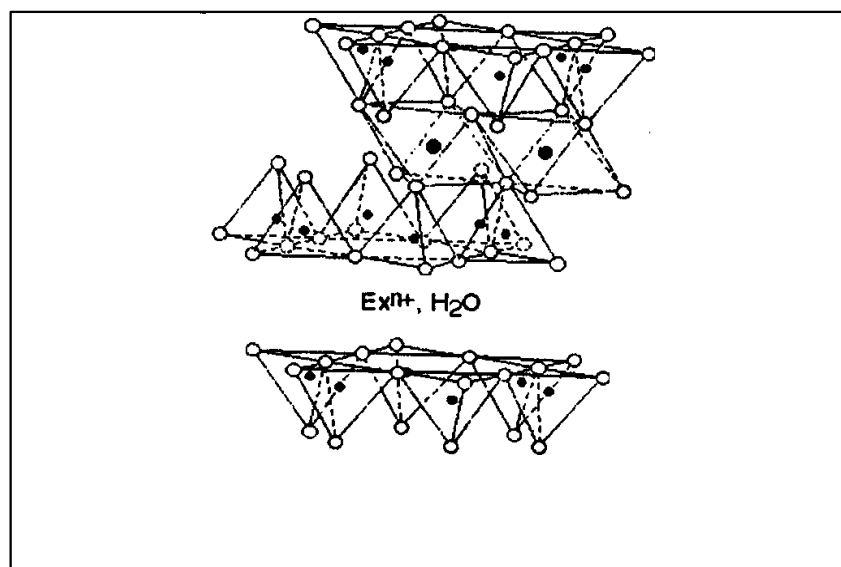


Figura 2.6 - A estrutura cristalina da esmectita. Os símbolos representam: ●, Si(IV); ●, Al(III) ou Mg(II); ○, átomos de oxigênio; Exn+, cátion trocáveis. Fonte: Adaptado de SOUZA SANTOS, 1989.

A Figura 2.7 mostra esquematicamente a estrutura da montmorilonita.

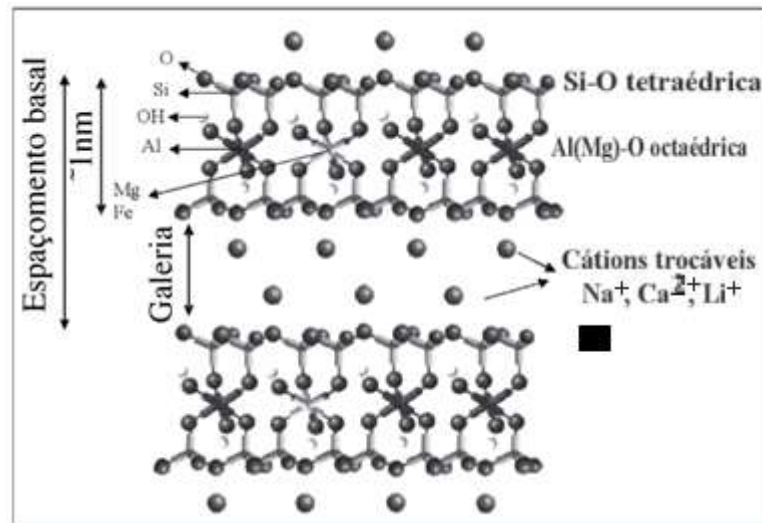


Figura 2.7 - Estrutura da montmorilonita (Fonte: Adaptado de DE PAIVA *et al.* 2008).

2.2.1 Argilas organofílicas

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 deve 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 cations quaternários de amônio 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) (RAY e OKAMOTO, 2003).

Alguns sais utilizados na modificação de argilas possuem grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos 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 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, e melhorando a interação das lamelas com a matriz polimérica (BOTELHO, 2006). Além disso, cátions alquilamônio podem fornecer grupos funcionais, como hidroxilas, que podem fixar precursores catalíticos ou monômeros para melhorar a força de interação entre as lamelas da argila e o polímero.

As argilas organofílicas são sintetizadas a partir dos chamados surfactantes orgânicos, sendo os mais comuns os sais quaternários de amônio. No processo de ativação ocorre a substituição de íons inorgânicos por íons de alquilamônio (moléculas do surfactante orgânico), a Figura 2.8 mostra esquematicamente o que ocorre no espaço interlamelar das argilas organofílicas.

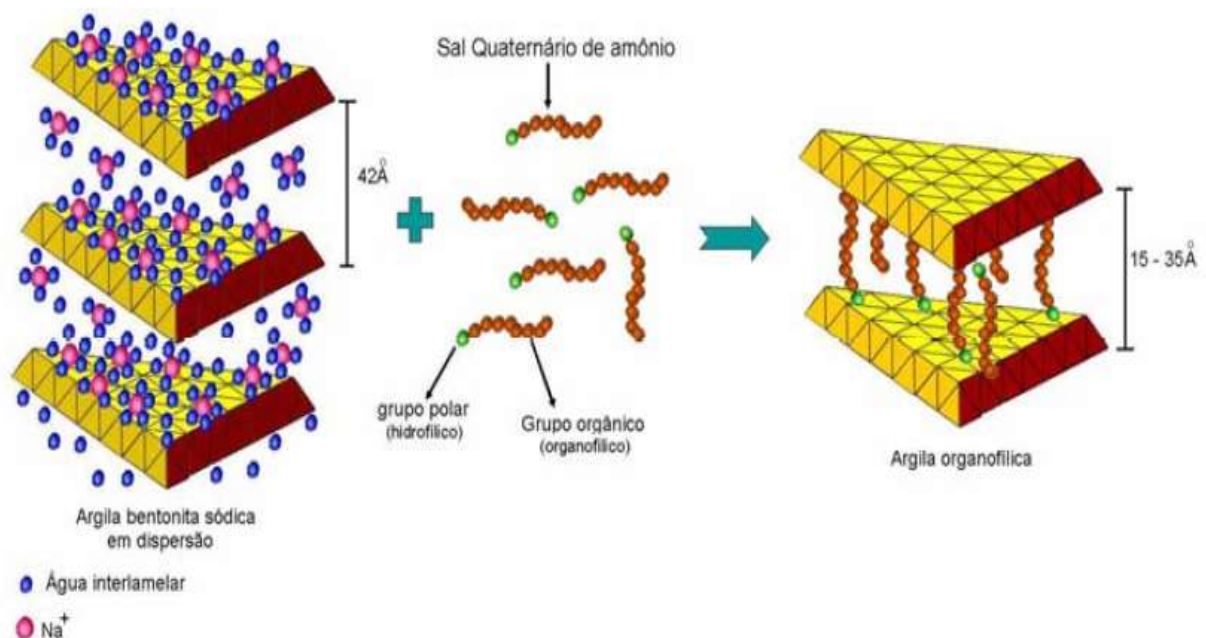


Figura 2.8 - Esquema de troca de cátions em argila. (Fonte: Adaptado de MARTINS *et al.* 2007).

É muito comum o uso do termo bentonita para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita ou por materiais com alto teor de esmectitas. Para uso industrial, existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante, e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante. As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos característicos e exclusivos. As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa: o inchamento de suas partículas é pequeno e elas precipitam rapidamente. As bentonitas produzidas no Brasil são cálcicas e o país não tem reservas de bentonitas sódicas. Toda bentonita sódica disponível no país ou é importada ou é produzida a partir da bentonita cálcica, em um processo de beneficiamento (ativação), usando carbonato de sódio (TEIXEIRA-NETO, 2009).

Uma etapa anterior ao processo de produção de argila organofílica é a sodificação, esta modificação por substituição de cátions trocáveis por sódio (Na^+) é justificada porque estes íons são mais facilmente substituídos por surfactantes catiônicos, promovendo mais substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos (VALENZUELA DIAZ, 1994).

A limitação para este mecanismo é a capacidade de troca catiônica que é característica de cada argila (VALENZUELA DIAZ, 1994). Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica cada arranjo confere um espaçamento basal característico, a Figura 2.9 apresenta os diferentes arranjos.

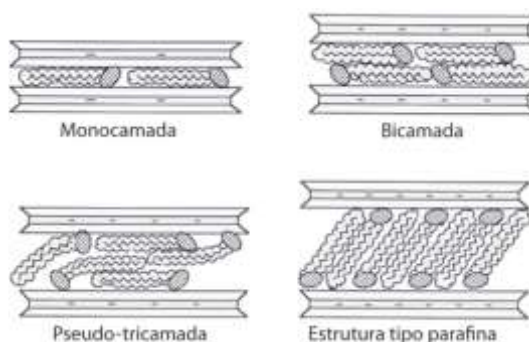


Figura 2.9 - Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila. (Fonte: Adaptado de ALEXANDRE *et al.* 2000).

A argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente (dependendo do sal quaternário, do solvente e da argila) seletivo em substâncias orgânicas como: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, hexana, ciclohexana, fenol e outras esta capacidade de absorção e retenção de compostos orgânicos favorece o uso desta matriz para remediação ambiental onde o contaminante é um composto orgânico (ALEXANDRE *et al.* 2000).

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos uma das fases tem ao menos uma das dimensões em escala nanométrica (WORK *et al.* 2007). Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, em que as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes do nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. A incorporação de cargas inorgânicas de escala nanométrica em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétrica superiores. As cargas tendo dimensões nanométricas (1 - 500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz

polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. As propriedades dos materiais nanocompósitos dependem não somente das propriedades individuais dos seus componentes, mas também das suas morfologias e características interfaciais (ESTEVEZ *et al.* 2004).

Os nanocompósitos poliméricos são uma parte especial e importante da nanotecnologia produzida a partir da mistura de fases orgânica e inorgânica em nanoescala, o que resulta na melhoria de várias propriedades do polímero (ALVI *et al.* 2014). As fases inorgânicas mais amplamente utilizadas são argila minerais que desempenham papel espetacular. Consequentemente, o mais amplamente investigado minerais para esse fim são filossilicatos, especialmente as esmectitas (ZAHRA *et al.* 2014). Incorporação nanoclay na matriz orgânica é o fator máximo que leva à produção de materiais nanocompósitos (ALVI, *et al.* 2013). A síntese e caracterização de compostos poliméricos nanocompósitos é comercialmente um campo importante em nanociência. Estes nanocompósitos representam coletivamente uma classe de novos materiais estruturais que são substituição rápida de polímeros convencionais devido a melhores condições térmicas e mecânicas propriedades em comparação com polímeros intocados. Esse aprimoramento nas propriedades do polímero é atribuído às nanopartículas de adição que atuam como agente de reforço. Tipos diferentes de fases de dispersão na forma de polímeros e uma variedade de *nanofillers* tem sido praticada ao longo dos anos para atingir as características necessárias. Por exemplo nanocompósitos de epóxi argila atraíram a atenção mundial por causa de seu tremendo aprimoramento nas propriedades elásticas, retardantes de chamas e térmicas. Além disso, eles mostraram redução permeabilidade para pequenas moléculas durante a absorção de solvente em comparação com as matrizes poliméricas (AZEEZ *et al.* 2013). Não é apenas a concentração de carga que afeta as propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos resultante, mas outros fatores como o peso do polímero e as condições de processamento também desempenham papel

relevante na melhoria das propriedades. Uma dessas investigações foi elaborada para a preparação de nylon 6/nanocompósitos organocalmente com peso molecular variável do polímero, designado baixo peso molecular (BPM), médio peso molecular (MPM) e alto peso molecular (APM). Contudo, a maioria das conquistas em relação à melhoria das propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros foram investigadas usando *nanoclay* como agente de reforço (NIGAM *et al.* 2004).

As excepcionais propriedades que podem ser alcançadas pelos nanocompósitos obtidos a partir da adição de argilas organicamente modificadas em matrizes poliméricas atraíram, e continuam atraindo, a atenção de diversas empresas e grupos de pesquisa (USUKI *et al.* 2005). Dentre as vantagens apresentadas pelas propriedades destes materiais em relação aos polímeros puros, estão suas melhores propriedades mecânicas, boa estabilidade térmica, baixa permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos, elevada resistência química, propriedade retardante de chamas e maior transparência (comparados a compósitos convencionais) e o fato de poderem ser reciclados. Este conjunto de atrativos implica na crescente utilização de nanocompósitos poliméricos em diferentes aplicações industriais, como: componentes mais leves e resistentes para a indústria automotiva, embalagens alimentícias mais eficazes, tanques de combustível resistentes a ataques químicos, cabos elétricos revestidos com material retardante de chama, entre outras.

A invenção de nanocompósitos de nylon/montmorilonita por pesquisadores da Toyota, nos anos 90 (KAWASUMI, 2004), impulsionou o estudo de materiais nanocompósitos de polímero reforçado com montmorilonita (RAY e OKAMOTO, 2003). A principal motivação é que, mediante adição de pequena quantidade de argila com no mínimo uma das dimensões na ordem de nanômetros, durante o processo de polimerização (*in situ*), pode ocorrer intercalação e esfoliação do polímero na argila, gerando assim nanocompósitos de argila e polímero, com alteração nas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas do

material resultante, tais como resistência à flamabilidade, barreira para passagem de gases, cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000), todas propriedades de grande interesse comercial.

Além da obtenção de materiais com propriedades melhoradas e aplicações vantajosas, o grande desafio na área de nanocompósitos encontra-se no desenvolvimento de novas e mais simples técnicas de obtenção ou processamento desses materiais.

A seguir, os métodos de obtenção, os tipos de morfologia e propriedades dos nanocompósitos serão discutidos.

2.3.1 Métodos de obtenção dos nanocompósitos

Nanocompósitos polímero/argila podem ser obtidos por três métodos diferentes: via solução, por fusão e polimerização com a argila *in situ*.

- **Mistura por dissolução:** Consiste na dispersão das partículas em uma solução orgânica contendo o polímero, seguido da evaporação do solvente ou precipitação do polímero (JIMENEZ *et al.* 1997). 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 deseagregação 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 (VAIA *et al.* 1993; BURNSIDE e GIANNELIS, 1995; HASEGAWA *et al.* 1998; LIU *et al.* 1999).

- **Polimerização *in situ*:** Neste processo, a nanocarga, o iniciador de polimerização/catalisador e o monômero são colocados diretamente no reator de polimerização (CASAGRANDE E CASAGRANDE Jr, 2008). 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) (MARIOTT e CHEN, 2003) poli(caprolactona) (PAUL *et al.* 2003), e poliestireno (ZENG *et al.* 2002; AKELAH *et al.* 2006). 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 tem sido realizados no que se diz respeito à produção de nanocompósitos de polipropileno (HE *et al.* 2004; DU *et al.* 2007) polietileno linear de baixa densidade (JONGSOMJIT *et al.* 2007; QIAN *et al.* 2007) polietileno de alta densidade, (BERGMAN *et al.* 1999; SHIN *et al.* 2003; HE *et al.* 2007) e polietileno linear de ultra-alto peso molecular (ALEXANDRE *et al.* 2002).

MARIOTT e CHEN, 2003 produziram complexos representativos de metalloceno C_{2v}-, C₂- e C_s-simétricos que foram efetivamente ancorados dentro das galerias de silicatos por meio de uma abordagem de troca não-cátion envolvendo protonólise. Esses cátions de metalloceno foram ancorados nas galerias e inter-galerias dos silicatos e permitiram a primeira síntese de nanocompósitos polimerizados *in situ*, compreendendo *nanoplatelets* de silicato

esfoliados dispersos homoganeamente nas matrizes de poli(metilmetacrilato) PMMA atática, isotática ou sindiotática.

ZENG *et al.* 2002 sintetizaram dois nanocompósitos de polímero-montmorilonita por polimerização intercalativa *in situ*. O monômero de estireno foi intercalado no espaço entre camadas da montmorilonita organicamente modificada, um mineral de argila em camadas. Após a intercalação, o complexo foi subsequentemente polimerizado no ambiente de confinamento do espaço entre camadas com um iniciador de radicais livres, 2,2-azobis isobutironitrila. O monômero de anilina também foi intercalado e depois polimerizado no espaço entre camadas de montmorilonita de sódio e cobre tratado com peroxodissulfato de amônio e cátions de cobre entre camadas, respectivamente. A difração de raios X indicou que as camadas de montmorilonita foram completamente dispersas na matriz de poliestireno e foi obtida uma estrutura esfoliada. Os nanocompósitos de polianilina- montmorilonita resultantes mostraram uma estrutura altamente ordenada de uma única camada de polianilina empilhada com as camadas de montmorilonita. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmaram ainda mais a intercalação e a formação de ambos os nanocompósitos polímero- montmorilonita.

AKELAH *et al.* 2006 produziram nanocompósitos de polímero-argila de estireno e metacrilato de metila por polimerização em solução, suspensão e emulsão, bem como por mistura por fusão. Duas modificações orgânicas diferentes da montmorilonita foram usadas, uma contendo um monômero de estiril no íon amônio, enquanto a outra não possui ligação dupla. A modificação orgânica, bem como o modo de preparação, determinou se o material foi esfoliado ou intercalado. O mais provável é que a esfoliação ocorra se o íon amônio contiver uma ligação dupla ocasionando assim a reação de polimerização, mas a mera presença dessa ligação dupla não é suficiente para sempre produzir um sistema esfoliado. A polimerização em solução produz sistemas intercalados. A análise termogravimétrica e o

módulo de tração não puderam ser realizados para avaliarem o tipo de nanocompósito que foi formado.

HE *et al.* 2004 produziram nanocompósitos de montmorilonita modificada com polipropileno/monoalquilimidazólio (PP/IMMT) por polimerização intercalativa *in situ* de propileno com catalisador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{MMT}$. O polipropileno sintetizado possuía alta isotaticidade e peso molecular. A difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a formação de nanocompósitos com montmorilonita esfoliado homogeneamente distribuído na matriz polipropileno. O estudo de estabilidade térmica revelou que os nanocompósitos possuíam boa estabilidade térmica.

JONGSOMJIT *et al.* 2007 utilizaram nanopartículas de sílica e de zircônio como cargas para nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade. De fato, os nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade foram sintetizados via polimerização *in situ* de etileno/1-octeno com um catalisador de zirconoceno/ metilaluminoxano na presença de cargas. Os nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade foram ainda caracterizados por meio de microscopia eletrônica de transmissão, calorimetria diferencial de varredura (DSC), ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ^{13}C) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Verificou-se que a produtividade teve um aumento maior quando a carga de nanopartículas de zircônio foi aplicada. A microscopia eletrônica de transmissão demonstrou que a distribuição das nanopartículas apresentou semelhança para as nanocargas. Com base nos resultados da ressonância magnética nuclear de carbono-13, observou-se que os nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade obtidos a partir de ambos os enchimentos foram copolímeros aleatórios. A temperatura de fusão obtida pelo DSC mostrou apenas uma pequena diferença na temperatura de fusão das amostras polietileno linear de baixa densidade – nanopartículas de sílica e polietileno linear de baixa densidade – nanopartículas de zircônio. As imagens de microscopia

eletrônica de transmissão indicaram que as nanopartículas foram bem distribuídas no interior da matriz polimérica, mas de alguma forma foram pouco dispersas devido à aglomeração. Não houve diferença significativa com base nas imagens TEM para o polietileno linear de baixa densidade – nanopartículas de sílica e polietileno linear de baixa densidade – nanopartículas de zircônio. A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X indicou apenas uma interação ligeiramente diferente para os nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade. Verificou-se que as nanocargas promoveram o deslocamento da energia de ligação carbono-carbono na cadeia de polímero.

QIAN *et al.* 2007 sintetizaram um catalisador de oligomerização de etileno à base de ferro, $\{[(2\text{-ArN} = \text{C}(\text{Me}))_2 \text{C}_5\text{H}_3\text{N}] \text{FeCl}_2\}$ (Ar = 2-CH₃-4-OCH₃(C₆H₄)) (Fe-Cat.), e prepararam nanocompósitos polietileno/montmorilonita com sucesso, empregando o catalisador obtido suportado em montmorilonita e rac-Et (Ind)₂ZrCl₂ (Zr-Cat.) com etileno como monômero único e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador. O catalisador à base de ferro poderia oligomerizar etileno em α -olefinas e copolimerizaram com etileno ao mesmo tempo para formar nanocompósitos polietileno/montmorilonita sob rac-Et(Ind)₂ZrCl₂. O sistema catalítico apresentou altas atividades poliméricas na copolimerização do etileno e produziu matriz de polietileno ramificada. As caracterizações dos nanocompósitos de polietileno/montmorilonita resultantes foram realizadas com ressonância magnética nuclear de carbono-13, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica (TGA) e as propriedades mecânicas de resistência à tração dos nanocompósitos de polietileno/montmorilonita foram investigadas. O espaçamento entre camadas (d001) da montmorilonita aumentou de 1,3 nm ($2\theta = 6,41$ graus) para 2,0 nm ($2\theta = 4,44$ graus) após o catalisador de oligomerização do etileno ser fixado no espaçamento entre camadas da montmorilonita, indicando que a modificação do MAO na montmorilonita juntamente com o suporte do catalisador da oligomerização tornaram as

camadas de montmorilonita intercaladas, o que promoveu a delaminação. Com a introdução do monômero de etileno no Fe-Cat. suportado pela montmorilonita houve a intensificação e a intercalação nas camadas de montmorilonita e o pico de difração característico da montmorilonita foi reduzido para um ângulo muito mais baixo, assumindo o valor de $2\theta = 2,22$ graus ($d_{001} = 4,0$ nm). Eventualmente, a estrutura do nanocompósito de polietileno/montmorilonita esfoliado foi formada após a formação da copolimerização *in situ* do etileno e de oleína. A microscopia eletrônica de transmissão dos materiais resultantes de polietileno/montmorilonita mostrou que as camadas de montmorilonita foram bem dispersas na matriz de polietileno o que induziu uma esfoliação completa da nanocarga na matriz polimérica, formando nanocompósitos esfoliados. As propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos foram aprimoradas quando comparadas com o polietileno linear de baixa densidade. A temperatura inicial de decomposição térmica (T_{onset}) do nanocompósito polietileno/montmorilonita aumentou 36°C em comparação com o polietileno puro, incorporando os efeitos de melhoria das camadas montmorilonita na estabilidade térmica das matrizes de polietileno resultantes. A razão para isso é que as folhas de montmorilonita em camadas dispersas formam um caminho tortuoso para o oxigênio e produtos de degradação volátil permearem através dele. A resistência à tração do nanocompósito de polietileno/montmorilonita em comparação com $22,3$ MPa de polietileno linear de baixa densidade, aumenta cerca de 50% com o incremento de montmorilonita e tende a aumentar à medida que o conteúdo do montmorilonita aumenta. Também foi aprimorado o módulo de Young dos nanocompósitos de polietileno/montmorilonita, que aumentou de $0,68$ GPa de polietileno para $1,21$ GPa dos nanocompósitos de polímero-montmorilonita fabricados, exibindo completamente os efeitos de reforço das camadas montmorilonita nano-dispersas na matriz polimérica.

HE *et al.* 2007 desenvolveram uma nova estratégia para polimerização *in situ* no preparo de nanocompósitos de polietileno, nos quais foi adotado um catalisador de metal de transição de níquel α -diimina suportado na argila ativada por trietilalumínio para iniciar a polimerização do etileno e fornecer os materiais de reforço após a polimerização. Verificou-se que as condições de polimerização como tempo de reação, razão molar Al/Ni e temperatura da reação afetaram a atividade de polimerização e a carga de argila. A dispersão em nanoescala das camadas de argila na matriz de polietileno foi caracterizada por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. A partir das análises termogravimétricas, verificou-se que a temperatura de decomposição do nanocompósito com a argila orgânica de 11,91% em peso poderia ser 46,8°C superior à do polietileno puro quando a perda de peso de 30% foi selecionada como medida pontual, mostrando maior estabilidade à oxidação térmica desse tipo de nanocompósitos de poliolefina.

2.3.2 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 2.10 (DUBOIS e ALEXANDRE, 2000).

- **Microcompósitos:** onde as partículas do filossilicato encontram-se aglomerados 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 nanocompósitos ocorre a destruição da ordem estrutural multicamadas do filossilicato. Nele as lamelas individuais com 1 nm de espessura estão separadas e dispersas na matriz polimérica.

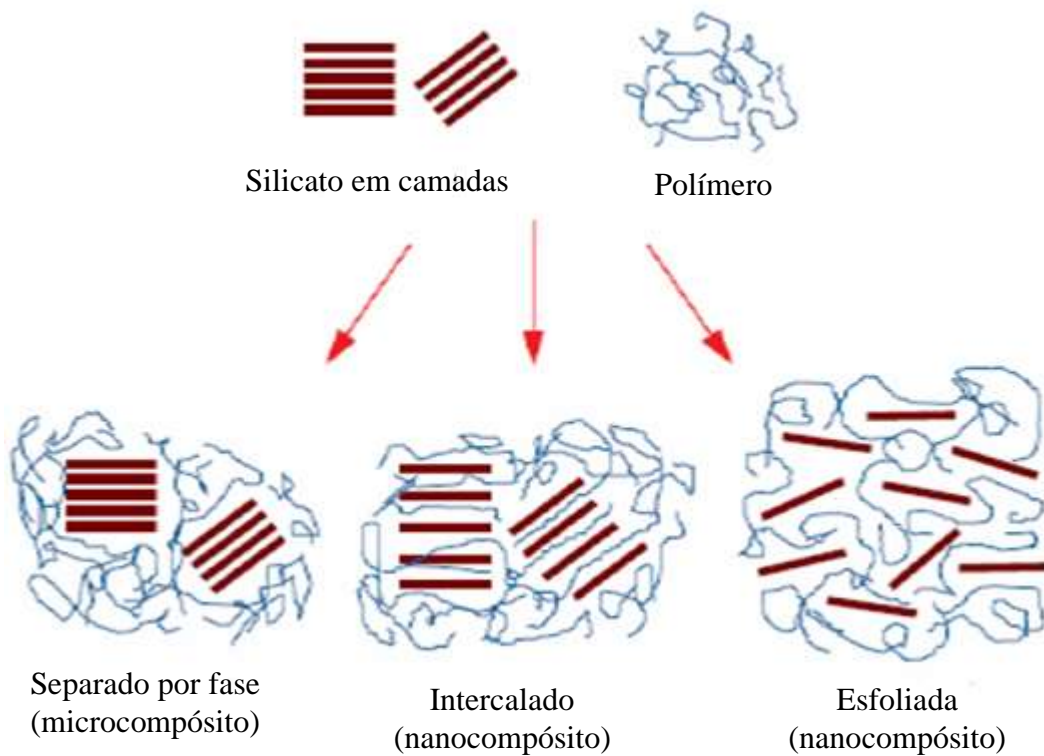


Figura 2.10 - Estados de dispersão da argila na matriz polimérica: (a) microcompósito com fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado. (Fonte: Adaptado de DUBOIS e ALEXANDRE, 2000).

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.

2.3.3 Propriedades dos nanocompósitos poliméricos com silicatos lamelares do tipo montmorilonita

Nanocompósitos poliméricos contendo silicatos lamelares do tipo montmorilonita como nanocargas apresentam em geral um aumento de algumas propriedades, tais como, propriedades mecânicas, estabilidade térmica, propriedades de barreira e resistência à chama.

2.3.3.1 Estabilidade térmica

O aumento da estabilidade térmica de nanocompósitos poliméricos devido à presença da argila é geralmente atribuído à formação de cinzas de argila, as quais atuam como barreiras no transporte de massa e permanecem como isolantes entre a massa de polímero e a superfície, onde a combustão do polímero acontece (GREESH *et al.* 2009). Além disso, a presença da argila dificulta a difusão de produtos voláteis de decomposição, no interior dos nanocompósitos.

Gresh e colaboradores, demonstraram em recente trabalho que nanocompósitos de poliestireno e argila montmorilonita sódica funcionalizada com 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato, em diferentes concentrações de argila, apresentaram maior estabilidade térmica que o poliestireno puro (GREESH *et al.* 2009). Além disso, a temperatura inicial de decomposição aumentou em função do aumento do teor de argila funcionalizada.

2.3.3.2 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 (LEBARON *et al.* 1999). 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 2.11, onde d' é o caminho percorrido na difusão através de um nanocompósito e d o caminho percorrido em uma matriz sem nanocarga.

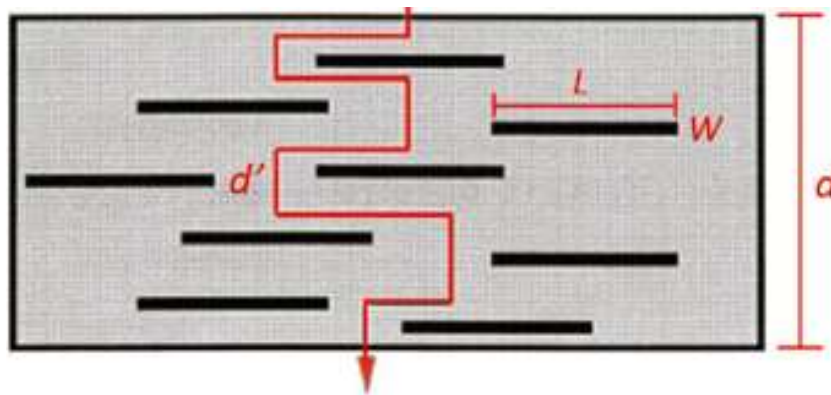


Figura 2.11 – Representação do caminho de um gás difundindo através de uma matriz de nanocompósito. (Fonte: Adaptado de YANO *et al.* 1993).

2.3.3.3 Resistência à chama

Os nanocompósitos polímero-argila podem exibir 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 (GILMAN, 1999). 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 (DIETSCHE e MUÈLHAUPT, 1999). 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 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/ARGILA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Neste tópico, são apresentados os mais importantes catalisadores empregados na formulação de nanocompósitos polietileno/argila. Para uma melhor compreensão, constam divididos em catalisadores: tetracloreto de titânio, hidridobis 3-mesitilpirazolil 5-mesitilpirazolil ($\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$), dicloreto de titanoceno (Cp_2TiCl_2), 1,2-bis(3-indenil)etileno ($\text{Et}(\text{indenil})_2 \text{ZrCl}_2$), níquel diimina (onde diimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina) e cloreto de magnésio.

2.4.1 Polimerização *in situ* de polietileno com TiCl_4

JIN *et al.* (2002) produziram com êxito nanocompósito de polietileno através de polimerização *in situ* usando a montmorilonita intercalada com o catalisador Ziegler-Natta tetracloreto de titânio. Neste estudo o tetracloreto de titânio reage com os grupos hidroxila presentes no modificador da argila, como ilustra a Figura 2.12, e é ativado com trietilalumínio, a polimerização subsequente produz a esfoliação completa da argila.

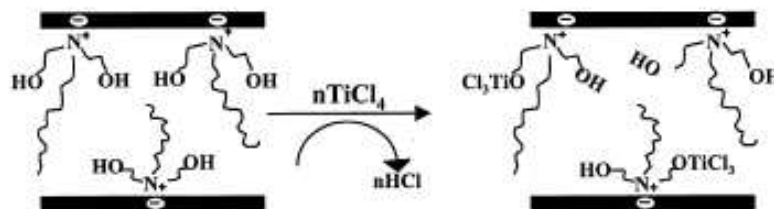


Figura 2.12 - Representação do mecanismo de fixação do TiCl_4 entre as lamelas da montmorilonita. (Fonte: Adaptado de JIN *et al.* 2002).

O tratamento da montmorilonita foi realizado utilizando sais quaternários de amônio, sebo de metil di-hidroxietil amônio (MT₂EtOH). O tetracloreto de titânio e o trietilalumínio em tolueno foram utilizados na reação de polimerização como catalisador e co-catalisador. A fixação do catalisador sobre a superfície da montmorilonita e a polimerização do etileno foram realizados consecutivamente em um reator de vidro equipado com uma unidade de agitação magnética. Cinco gramas de montmorilonita seca foram inseridas no reator paralelamente a 200 mL de tolueno juntamente com o catalisador tetracloreto de titânio e gás etileno. A temperatura da reação de polimerização variou entre 30 e 50°C e a pressão foi ajustada em 4 bar. Após a finalização da reação uma solução de ácido clorídrico em metanol foi adicionada e o polímero foi filtrado e seco. As caracterizações dos nanocompósitos foram realizadas por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram que as camadas de silicato foram bem dispersas na matriz de polietileno, como detectaram a presença da fixação do TiCl₄/TEAL nas camadas interlamelares da argila e, subsequente polimerização induziu uma esfoliação completa da nanocarga na matriz polimérica.

CUI *et al.* (2007) produziram nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ* com a intercalação do catalisador titânio/montmorilonita (Ti-MMT). As caracterizações dos materiais foram realizadas por meio de difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão, calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica. Os nanocompósitos apresentaram uma maior estabilidade térmica quando comparados com o polietileno puro. Os resultados das análises de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que a argila foi esfoliada em tamanho nanométrico e dispersa desordenadamente na matriz polimérica, como ilustra a Figura 2.13. Foi verificado que a cristalinidade dos nanocompósitos diminuiu de 30 para 15% quando comparados com a matriz polimérica pura.

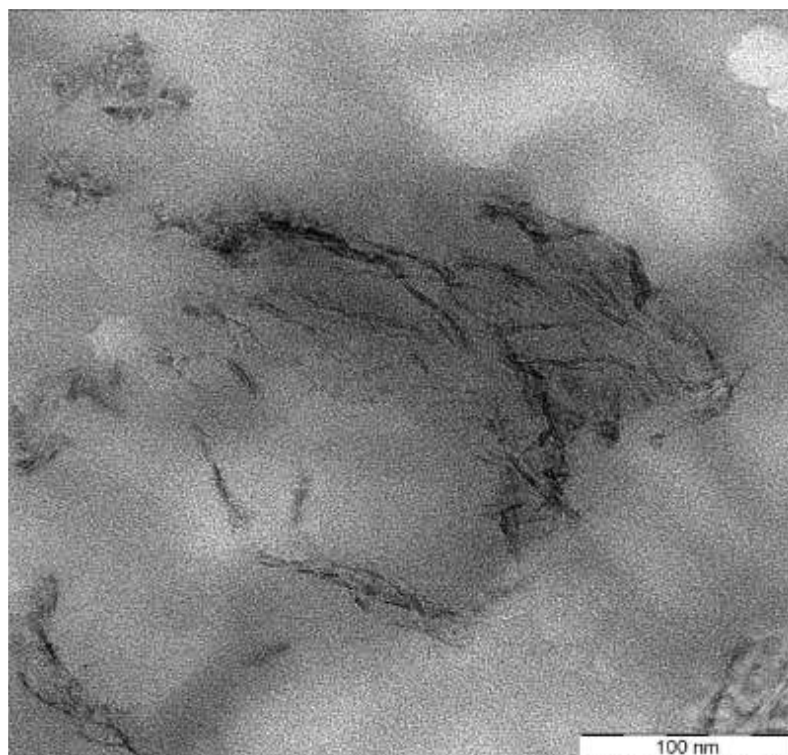


Figura 2.13 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do PE/argila contendo 3,9% em massa de argila. (Fonte: Adaptado de CUI *et al.* 2007).

RAMAZANI *et al.* (2009) sintetizaram nanocompósitos polietileno/argila utilizando catalisadores Ziegler-Natta através da polimerização *in situ*. O catalisador foi preparado através do apoio do co-catalisador na montmorilonita e, em seguida, o complexo ativo para a reação de polimerização foi formado pela reação do TiCl_4 e o composto de óxido de alumínio. O principal objetivo desse trabalho foi apresentar um método eficiente que fosse capaz de produzir nanocompósitos polietileno/argila por meio do uso de um catalisador Ziegler-Natta. Para alcançar esse objetivo foi utilizado um método de tratamento ácido para melhorar a estrutura da argila, na qual as nanocargas foram tratadas com ácido sulfúrico. O catalisador Ziegler-Natta foi suportado em montmorilonita e, em seguida, a reação de polimerização foi realizada. Os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e análises

da permeabilidade a gases/vapores. Os resultados mostraram que as camadas de silicato do mineral foram intercaladas e esfoliadas na matriz polimérica. O co-catalisador de alquilalumínio desempenha um papel importante na atividade da reação de polimerização e pode ser usado com agente para controlar o ajuste de concentração de argila no nanocompósito produzido. A ativação da argila para a polimerização do etileno pode ser feita através da reação do triisobutilalumínio, que atua como co-catalisador, com os grupos de hidroxila da superfície da camada da argila e, subsequente reação de TiCl_4 com grupos de aluminoxano, como ilustra a Figura 2.14.

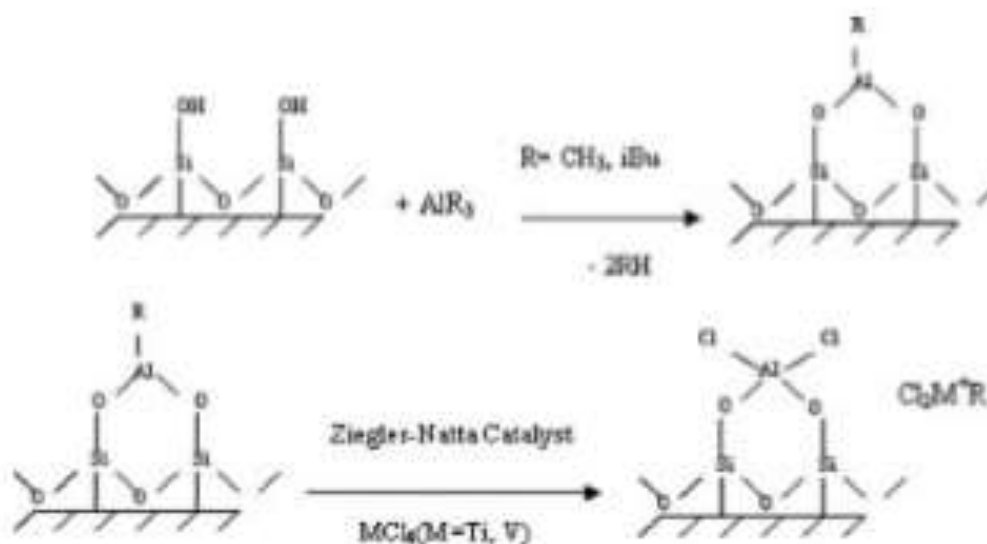


Figura 2.14 – Representação esquemática da reação do TIBA, TiCl_4 e argila. (Fonte: Adaptado de RAMAZANI *et al.* 2009).

RAMAZANI *et al.* 2009 demonstraram que o tratamento da argila com ácido sulfúrico e ácido clorídrico é bastante eficaz, o que facilita a reação do co-catalisador com os grupos hidroxilas presentes na montmorilonita. Realizaram reações de polimerização em um reator Buchi em fase de suspensão, na qual o hexano foi utilizado com diluente em todos os experimentos. O reator foi desgaseificado com árgon antes de carregar o hexano e, em seguida, foi inserido o triisobutilalumínio e o gás etileno a uma pressão de $1,013 \times 10^6$ Pa (10

atm) para iniciar a polimerização. Após o tempo de reação pré-determinada, a polimerização foi finalizada com uma solução diluída de ácido clorídrico em etanol. O compósito foi seco em um forno à vácuo a 60°C durante 5 horas. O polietileno puro também foi preparado usando um catalisador Ziegler-Natta nas mesmas condições de polimerização. A temperatura da reação de polimerização variou entre 45 e 70°C limitada pelo ponto de ebulição do solvente. A atividade do catalisador atinge o seu valor máximo na temperatura de 60°C. Assim, essa temperatura poderia ser considerada como a melhor para a reação de polimerização de monômeros de etileno. A diminuição da atividade do catalisador (acima de 60°C) pode ser atribuída ao aumento das reações colaterais de terminação e também de redução de solubilidade do monômero no hexano. Foi detectado que o aumento da pressão até $7,09 \times 10^5$ Pa (7 atm) maximiza o efeito da atividade do catalisador, enquanto que pressões acima desse valor não alteram a atividade do catalisador. As nanoestruturas dos compostos foram investigadas por meio das análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos demonstraram que as camadas de sílica do argilomineral foram dispersas e esfoliadas na matriz polimérica, como mostra a Figura 2.15, mesmo com uma concentração elevada da carga. A justificativa para tal evidencia está relacionada com a fixação de $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ no espaço interlamelar das camadas de silicato, e subsequente polimerização induzida. As análises de microscopia eletrônica de transmissão demonstraram a esfoliação e intercalação de partículas de argila em tamanhos nanométricos e a sua dispersão uniforme na matriz polimérica.

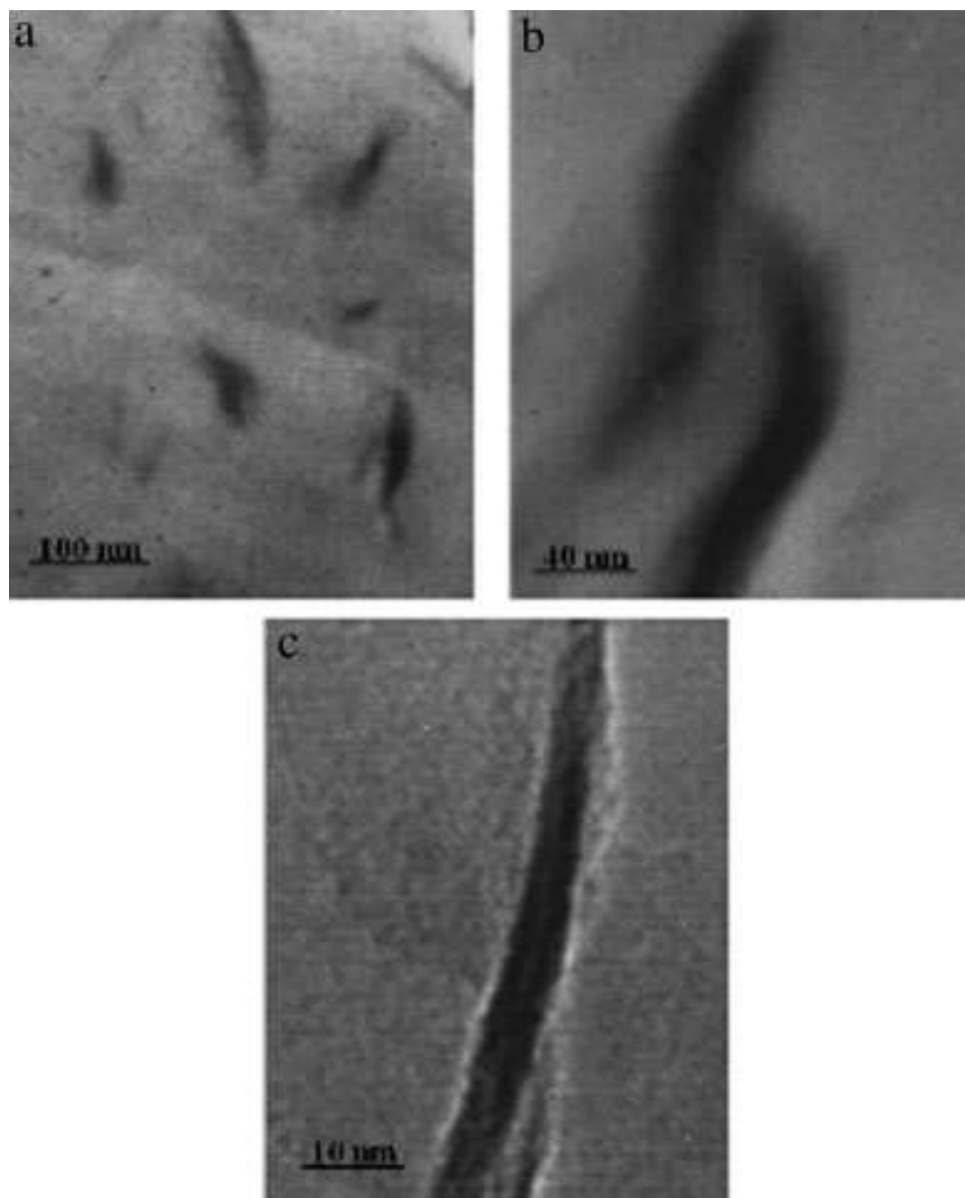


Figura 2.15 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos polietileno/argila contendo 4% de argila. (a) Dispersão das camadas das argilas, (b) intercalação das camadas e (c) esfoliação das camadas. (Fonte: Adaptado de RAMAZANI *et al.* 2009).

A análise termogravimétrica demonstrou que a incorporação da argila no polietileno aumentou a estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados com a matriz de polietileno pura. Comparando a temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos de polietileno/argila com a do polietileno puro, a temperatura no início da

decomposição térmica do nanocompósitos apresentou um acréscimo em torno de 130°C. O aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila é atribuído à baixa permeabilidade de oxigênio causados pela esfoliação das argilas nos compósitos. A Figura 2.16 mostra a permeabilidade relativa a gases/vapores do polietileno puro e nanocompósitos. Pode ser observado que a permeabilidade diminuiu drasticamente com o aumento do teor de argila (acima de 4%). Os fatores que influenciam a permeabilidade dos nanocompósitos são a fração de volume das nanolamelas e suas orientações relativas à direção da difusão.

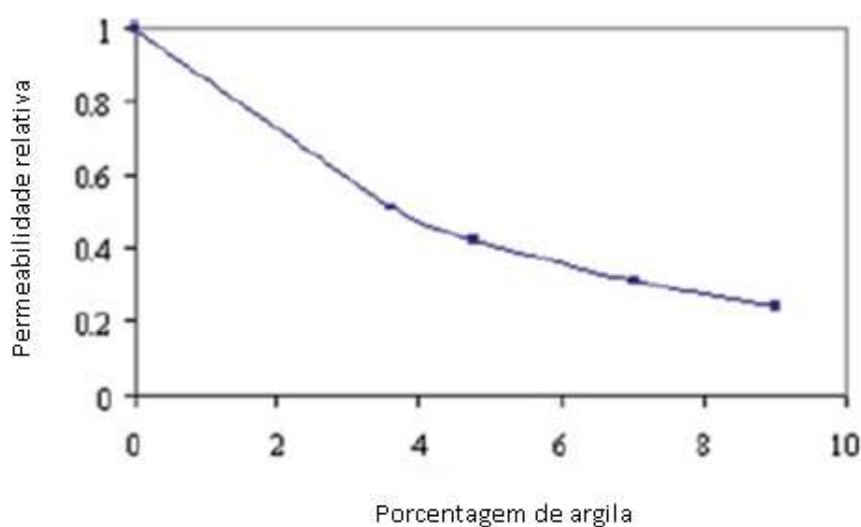


Figura 2.16 – Permeabilidade relativa do polietileno puro e nanocompósitos. (Fonte: Adaptado de RAMAZANI *et al.* 2009).

A interação da montmorilonita e da matriz polimérica promovem mudanças nas temperaturas de cristalização e nos graus de cristalinidade dos nanocompósitos. As análises de calorimetria exploratória diferencial evidenciaram uma considerável redução da fase cristalina das amostras de nanocompósitos. A comparação das curvas de DSC das amostras obtidas a partir da polimerização de etileno com magnésio e catalisador suportado em argila mostraram que a temperatura de fusão de nanocompósitos preparados tem uma alteração mínima quando comparados com a matriz polimérica pura.

NIKKHAH *et al.* (2009) investigaram as propriedades dos nanocompósitos polietileno/argila bentonita utilizando o método da polimerização *in situ*. A reação de polimerização foi realizada em um reator do tipo Buchi à pressão e temperatura de 7×10^5 Pa (7 atm) e 60°C , respectivamente. O triisobutilalumínio foi utilizado como co-catalisador. No final do período de polimerização (uma hora) o polímero foi lavado várias vezes com etanol. Em seguida, foi filtrado e seco em um forno a 70°C durante 24 horas. As amostras foram submetidas a testes de tração e impacto. A dispersão e esfoliação da argila na matriz polimérica durante a polimerização resultou no aumento da resistência à tração e do módulo de Young dos nanocompósitos quando comparados à matriz polimérica pura. O alongamento na ruptura cai de 700 para 260%, quando a carga de argila aumenta para 5%. Os valores de resistência ao impacto de nanocompósitos diminuíram com o aumento do teor de argila incorporado ao polietileno, devido a um comportamento de falha mais frágil, justificada pela diminuição dos níveis de energia de dissipação. Dessa forma, os valores de resistência ao impacto dos nanocompósitos são inferiores aos do polietileno puro. Os materiais produzidos foram analisados por meio das análises de permeabilidade de oxigênio, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Verificou-se que os valores de permeabilidade ao oxigênio das amostras de nanocompósitos preparados com o método de polimerização *in situ* caíram mais de 200%, introduzindo apenas 1% em peso de argila na matriz polimérica. As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão obtidas a partir de nanocompósitos de polietileno/argila preparados contendo 3% em peso de argila apresentaram uma dispersão razoavelmente boa da argila no polímero. A imagem de alta ampliação indicou um empilhamento das camadas de silicato, em que o tamanho médio do tactóide empilhado inclui duas ou três camadas e o espaçamento da camada da argila em cerca de 2 nm, indicando que a argila foi esfoliada na matriz polimérica. As camadas da argila possuem de 100 - 300 nm de comprimento e 1 nm de espessura. Esses resultados concordam bem com as análises de

difração de raios X. Pode-se concluir a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X que os nanocompósitos de polietileno/argila esfoliados foram preparados pelo método de polimerização *in situ* e que a dispersão completamente homogênea de nanopartículas na matriz polietileno foi fundamental para o aprimoramento do desempenho dos nanocompósitos de polietileno/argila. Os resultados da calorimetria exploratória diferencial indicaram que as temperaturas de cristalização dos nanocompósitos foram significativamente mais elevadas do que a do polietileno puro. Houve uma melhoria na estabilidade térmica dos materiais produzidos confirmada pela análise termogravimétrica. Os nanocompósitos contendo 1 e 3% de argila mostraram uma temperatura inicial superior à do próprio polietileno justificada pelo aumento de carga de argila na amostra, o que significa que o efeito da barreira começou a influenciar a degradação térmica. Quando a carga de argila atinge 5%, a temperatura de início é diminuída, sugerindo que o efeito do aumento da carga influencia a estabilidade térmica. A boa dispersão e esfoliação da argila durante a polimerização foram responsáveis pela obtenção das melhorias nas propriedades de reforço da argila na matriz polimérica.

ABEDI *et al.* (2013) produziram nanocompósitos de polietileno/argila via polimerização *in situ* utilizando como catalisador o TiCl_4 , co-catalisador o trietilalumínio e como modificador organometálico o butil etil magnésio (BOM). O n-heptano foi utilizado como solvente. Verificou-se que o sistema catalítico empregado se mostrou bastante eficiente para a produção de nanocompósitos polietileno/argila através da polimerização *in situ*. O sistema catalítico argila/butil (etil) magnésio/clorofórmio/etanol/tetracloro de titânio/trietilalumínio foi utilizado na produção dos materiais. A microestrutura dos nanocompósitos foi caracterizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas de raios X mostraram o completo desaparecimento do pico basal, indicando que as camadas de silicato de argila

foram completamente esfoliadas no polietileno. As análises de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a efetiva esfoliação da argila na matriz polimérica. As propriedades térmicas dos nanocompósitos produzidos foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica. As análises indicaram uma melhor estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados com o polietileno puro. Além disso, as análises mecânicas foram avaliadas pelos testes de impacto e tração. A adição de cerca de 1 a 2% em peso de argila resultou em um melhor desempenho mecânico dos nanocompósitos, no entanto, cargas adicionais de argila levaram a efeitos adversos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, além disso, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos mostraram-se quase similares ao polietileno puro. O alongamento dos nanocompósitos produzidos mostrou uma diminuição gradual com o aumento das cargas da argila, reduzindo de 515,2 para 417,3% em PE1 e PE5, respectivamente. A resistência ao impacto dos nanocompósitos apresentou um aumento com o acréscimo do teor de argila nas amostras, passando de 771,3 J/m em PE1 para 1239,3 J/m em PE2. Em seguida, houve um declínio na resistência ao impacto dos nanocompósitos, apresentando o valor de 1007,4 J/m em PE5, justificada pela quantidade excessiva de argila (4,47% de argila). No geral, os nanocompósitos produzidos apresentaram alta resistência à tração e ao impacto, além disso, essas propriedades mecânicas são comparáveis às do polietileno de ultra-alto peso molecular ($M_w > 2 \times 10^6$ g / mol), no entanto, os nanocompósitos produzidos apresentaram um peso molecular muito menor quando comparados ao polietileno de ultra-alto peso molecular. Os resultados obtidos confirmaram o bom desempenho do catalisador na produção dos materiais. A análise de microscopia eletrônica de transmissão indicou esfoliação do silicato na matriz polimérica. A presença de partículas de argila em nanoescala influenciou visivelmente o grau de cristalização e densidade do polietileno, no entanto, não houve efeito significativo sobre os pontos de fusão e cristalização quando comparadas à matriz polimérica pura.

As proporções das partículas nos nanocompósitos estão especificadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Proporções das argilas nos nanocompósitos (ABEDI *et al.* 2013).

Amostras	Tempo de polim. (min)	Conteúdo de argila (%)	Temp. inicial degr. térm. (°C)	Temp. final degr. térmica (°C)
PE1	120	0,24	480	440
PE2	60	1,22	500	450
PE3	30	2,76	500	450
PE4	15	3,45	500	450
PE5	7	4,47	480	440

A estabilidade térmica dos nanocompósitos aumentou com a adição de baixos teores de argila, mas mostrou uma redução significativa quando foram adicionados teores elevados de argila, como mostra a Figura 2.17. As temperaturas de decomposição térmica para PE1, PE2, PE3, PE4 e PE5 foram encontradas em cerca de 471, 478, 477, 476 e 469°C, respectivamente; considerando que a temperatura de decomposição térmica do PE puro é de cerca de 415°C. Conclui-se que as camadas de argila desempenham um papel importante na melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos. De fato, a ação de barreira das camadas de argila aumenta a estabilidade térmica dos nanocompósitos. No entanto, a temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos muda para uma temperatura mais baixa com o aumento do teor de argila porque a argila também pode catalisar a degradação da matriz polimérica. Com um alto teor de argila (4,47 % de argila) na matriz de polietileno foi

observado uma redução da estabilidade térmica do nanocompósito PE5 quando comparado com os nanocompósitos PE3 e PE4.

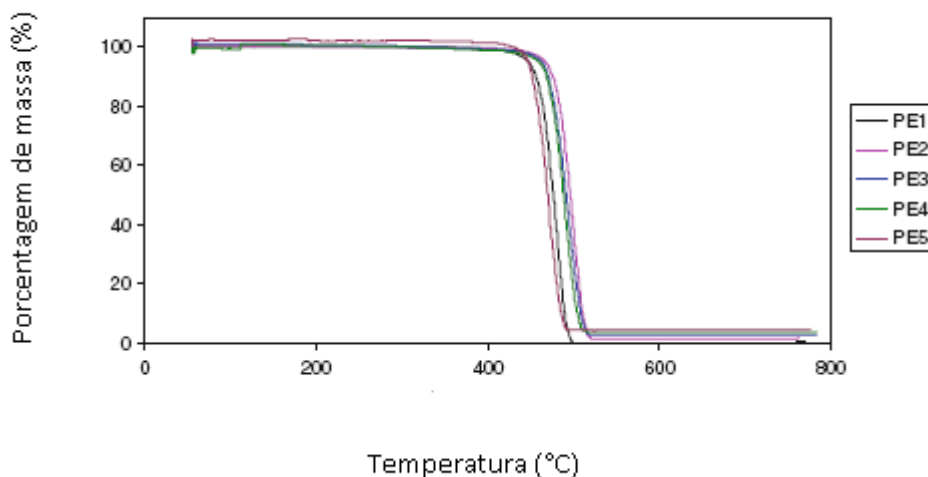


Figura 2.17 – Análise termogravimétrica dos nanocompósitos polietileno/argila. (Fonte: Adaptado de ABEDI *et al.* 2013).

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o sistema catalítico utilizado foi eficiente para a produção de nanocompósitos de polietileno/argila tendo propriedades adequadas, através da polimerização *in situ* de etileno.

CARDOSO *et al.* (2013) produziram catalisadores esféricos de Ziegler-Natta contendo minerais argilosos e sintetizaram nanocompósitos de poliolefinas/montmorilonita. Com a aplicação da técnica de polimerização *in situ*, foi possível superar desafios como intercalação/esfoliação de minerais argilosos, evitando a reagregação das lamelas, a fim de obter materiais com propriedades superiores às atualmente disponíveis, como barreira a gás e resistência térmica. Neste estudo, precursores de suporte e catalisadores foram preparados por via química com mineral argila de sódio (montmorilonita) modificada com diferentes quantidades de sal quaternário de amônio. A preparação do precursor do catalisador foi realizada utilizando as razões de massa de $MgCl_2$ para montmorilonita de sódio modificada 1:

1 e 1: 2 e foi possível observar diferentes perfis de decomposição térmica em comparação ao padrão de precursor de suporte catalítico ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$) preparado como referência. Os catalisadores obtidos mantiveram uma morfologia esférica e as difrações de raios X exibiram desvio de pico mostrando um aumento do espaçamento basal entre as camadas da montmorilonita. A montmorilonita (A40) tem capacidade de troca catiônica de 1000 cmol/kg foi modificada com o sal quaternário de amônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). Os tratamentos foram realizados usando quantidades crescentes de sal de amônio (90, 180 e 360 cmol/kg de A40) para obter A40 com diferentes graus de organofilização (A40M): A40M-9, A40M-18 e A40M-36, respectivamente. O tratamento químico foi realizado em um copo com 450 mL de água destilada, 15 g de A40 e sal de amônio. A suspensão foi mantida sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por quarenta e oito horas. Então o sólido foi filtrado e lavado com água destilada por mais 3 vezes, mantendo entre cada lavagem um período de quarenta e oito horas. No final, o filtrado foi testado com solução de nitrato de prata a 1% para garantir que o sal de amônio que não reagiu fosse descartado. O objetivo de usar diferentes quantidades de sal de amônio foi obter A40M com diferentes graus de organofilização e avaliar sua eficiência com o aumento dos espaços entre as camadas. Por outro, o sal de amônio quaternário de amônio pode dificultar a fixação dos componentes do catalisador dentro dos espaços A40M. Os precursores do catalisador foram preparados em um reator Kettle com 31,5 mmol de cloreto de magnésio anidro, 189 mmol de cloreto de magnésio anidro álcool e 80 mL de óleo mineral. O sistema foi aquecido por quatro horas até atingir 110°C. Em seguida, foi adicionado o A40M organofilizado, previamente mantido em óleo mineral por vinte horas a 60°C e posteriormente a 110°C por quatro horas. A emulsão resultante foi transferida através de uma tubulação de aço inoxidável para um balão contendo isoparafina a - 40°C sob agitação. Dessa forma, os precursores de suporte obtidos foram mantidos sob agitação por quatro horas para cristalizar, sendo subsequentemente

lavado com hexano. O precursor do catalisador de suporte baseado em $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}/\text{A40M}$ foi preparado com diferentes proporções de massa (1:1 e 1:2) de $\text{MgCl}_2/\text{A40M}$. O suporte foi preparado sem a montmorilonita, como padrão. Para preparar os catalisadores, os suportes foram tratados com TiCl_4 (razão molar 0,5 TiCl_4 : 1EtOH), a -10°C por 10 min em isoparafina. Depois que o sistema atingiu a temperatura ambiente, o material foi lavado com hexano seco a 60°C . Então o suporte foi suspenso novamente em isoparafina (suporte de 20 mL/g), doador interno (ftalato de n-butil) foi adicionado (razão molar $\text{MgCl}_2/\text{DI} = 12$) a 60°C e mantido sob agitação por duas horas. Então, TiCl_4 (10 mL/g MgCl_2) foi adicionado no suporte e a temperatura foi aumentada para 120°C por duas horas. Após um período de duas horas de agitação, o sobrenadante foi removido e o catalisador obtido foi lavado com hexano até que o resíduo HCl não mais fosse observado. Em seguida, o sólido foi seco sob fluxo de N_2 até constante massa. Para obter os nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita modificada, a reação de polimerização foi conduzida em diferentes tempos de reação. Nanocompósitos de polipropileno apresentaram alta temperatura de degradação térmica (459°C) e isotaticidade (98%). As análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão revelaram morfologias esfoliadas e intercaladas, mesmo com altos teores de montmorilonita na matriz de polipropileno.

2.4.2 Polimerização *in situ* de polietileno com níquel diimina

CHOI *et al.* (2003) prepararam nanocompósitos polietileno/montmorilonita via polimerização *in situ* utilizando o catalisador de níquel diimina suportado nas nanocargas (Cloisite Na^+ , Cloisite 30B e Cloisite 93A). O co-catalisador trimetilalumínio e complexo de níquel diimina foram intercalados na argila. Para sintetizar o catalisador 2,5 gramas de Cloisite Na^+ e 7,4 mmol de trimetilalumínio foram introduzidos sequencialmente em um reator de vidro de 225 mL seco equipado com um agitador mecânico. O reator foi aquecido a

40°C sob uma velocidade de agitação de 200 rpm durante quinze horas e, em seguida, 500 mL de tolueno foram introduzidos e no final da reação o líquido sobrenadante foi removido com uma cânula. Uma massa de 80 mg do complexo diimina foi dissolvido em 20 mL de diclorometano juntamente com trimetilalumínio e montmorilonita deixando-se reagir durante quinze horas. As partículas do catalisador foram precipitadas e a fase solvente foi separada, proporcionando que o complexo diimina fosse completamente impregnado e suportado na montmorilonita. O catalisador foi lavado em 20 mL de diclorometano e seco. Os catalisadores suportados em C93A e C30B foram sintetizados de acordo com o mesmo procedimento, utilizando argilas organofílicas Cloisite 93A e Cloisite 30B, respectivamente. As reações de polimerização foram realizadas em um reator de aço equipado com um medidor de fluxo de massa e uma unidade de controle da temperatura constituído por um resfriamento de bobina e aquecedor elétrico. A temperatura de polimerização foi mantida em uma variação de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ do *set point*. Antes de cada polimerização o reator foi purgado várias vezes com nitrogênio, aquecido por 140°C sob vácuo. Um volume de 150 mL de hexano e 2 mmols de cloreto de etilalumínio ou 0,1 mmol de triisobutilalumínio foram transferidos para o reator antes da polimerização. Após a introdução da montmorilonita suportada com o catalisador de níquel diimina o reator foi estabilizado em durante cinco minutos para manter a temperatura da reação em 60°C . A polimerização ocorreu sob fluxo contínuo de etileno. Ao final da polimerização o reator foi rapidamente ventilado e o catalisador residual foi desativado pela introdução do etanol. O nanocompósito produzido foi filtrado e seco. De acordo com os resultados obtidos foram observados que o trimetilalumínio reagiu com os grupos funcionais do modificador orgânico, ocasionando fortes ligações covalentes que evitaram a lixiviação do catalisador durante a reação de polimerização, resultando na produção de um nanocompósito bem esfoliado. As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras antes e após o tratamento, observou-se que houve o desaparecimento do pico em 270°C para a argila tratada

com o modificador orgânico, justificado pela decomposição do modificador orgânico. Os resultados de difratograma de raios X, microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que houve intercalação e esfoliação da partícula na matriz polimérica com a formação do nanocompósito. A intercalação do catalisador durante a fase de transporte resultou numa excelente esfoliação das galerias da montmorilonita durante a polimerização do etileno.

HE *et al.* (2007) preparam nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ* com catalisador níquel diimina suportado em argila organofílica ativada com trietilalumínio. A argila foi fornecida pela Southern Clay Products Inc. (Gonzales, Texas) sob o nome comercial da Claytone APA em forma de pó de partículas finas. A reação de polimerização do etileno foi realizada em um reator equipado com agitador magnético. Após aquecimento o reator foi alimentado com etileno até uma pressão de 0,1 MPa. Adicionou-se tolueno (50 mL) e quantidades necessárias de co-catalisador (AlEt_2Cl) e o catalisador níquel diimina. A temperatura da reação de polimerização foi controlada e, em seguida, finalizou-se a reação com a adição de etanol acidificado. O produto de polimerização foi lavado com etanol várias vezes e seco em 60°C durante seis horas. O nanocompósito foi produzido seguindo o mesmo procedimento mencionado anteriormente, no entanto, a diferença está no uso do catalisador suportado em argila. Verificou-se que as condições de operação tais como tempo de reação, razão molar Al/Ni e temperatura de reação afetou a atividade de polimerização. A dispersão da nanocarga na matriz polimérica foi analisada pela técnica de difração de raios X assim como pela microscopia eletrônica de transmissão. O espaçamento basal do Claytone APA foi determinado em 1,87 nm a partir da difração d_{001} pico em $2\Theta = 4,71$ graus. Esse pico característico desapareceu completamente nos padrões de difração de raios X das amostras que contêm respectivamente, a carga de argila de 5,05 e 8,35% em peso, sugerindo que as camadas de empilhamento da argila nessas duas amostras foram totalmente

separadas e uma nanoestrutura esfoliada foi formada. Para a amostra com carga de argila de 11,91% em peso, no entanto, é interessante constatar que a análise de difração de raios X mostrou um pico amplo (de 5 a 7) centrado em 6,1, indicando uma diminuição, em vez de um aumento no espaçamento basal. O pico em $2\Theta = 6,0$ corresponde ao arranjo de monocamada, enquanto o pico em $2\Theta = 4,7$ correspondia ao espaçamento basal para o arranjo de bicamada de cadeias de alquilamônio. As imagens das análises de microscopia eletrônica de transmissão, no nanocompósito de polietileno com 11,91% de argila, mostraram claramente a esfoliação da argila dispersa de maneira desordenada e uniforme na matriz de polietileno. A partir da análise termogravimétrica detectou-se que a temperatura de decomposição do nanocompósito com 11,91% em peso argila aumentou quando comparada ao polietileno puro, apresentando um acréscimo de $46,8^{\circ}\text{C}$ em relação ao polietileno puro e mostrando maior estabilidade à oxidação térmica. As temperaturas de decomposição térmica do polietileno puro e dos nanocompósitos de polietileno com teor de argila de 5,05, 8,35 e 11,91% em peso foram determinadas como $398,3$, $427,0$, $442,8$ e $445,1^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

BENALI *et al.* (2008) produziram nanocompósitos poli-(ϵ -caprolactona) (PCL)/argila via polimerização *in situ*. Os nanocompósitos foram produzidos utilizando um reator Brabender com uma velocidade de rotação de 75 rpm. As amostras recolhidas foram moldadas por compressão em placas de 3 mm de espessura, sob uma pressão de 150 MPa a uma temperatura de 175°C e, em seguida, rapidamente arrefecidas à temperatura ambiente. As análises termodinâmico-mecânicas (DMTA) foram realizadas nas amostras e forneceram informações confiáveis sobre o módulo de armazenamento dos materiais poliméricos. Os resultados das análises térmica dinâmico-mecânica demonstraram uma grande evolução nas propriedades termodinâmico-mecânicas. O aumento da quantidade de argila na poli-(ϵ -caprolactona) provocou um aumento de 260% nos módulos mecânicos. Este aumento está diretamente relacionado com a esfoliação da argila. As dispersões em nanoescala das lamelas

da argila agem como agentes nucleantes, resultando em um polímero com maior grau de cristalinidade, conduzindo à formação de um material com maior resistência mecânica. Nas análises de microscopia eletrônica de transmissão observou-se as lamelas da argila dispersas na matriz polimérica, comprovando o processo de esfoliação e formação de nanocompósitos, evidenciando que as melhorias obtidas nos polímeros estão diretamente associadas à esfoliação da argila.

MIGNONI *et al.* (2011) obtiveram nanocompósitos polietileno/montmorilonita utilizando como catalisador o níquel-diimina e como co-catalisador o metilaluminoxano via polimerização *in situ*. As reações de polimerização foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável autoclave com agitação mecânica, termopar e medidor de pressão. A temperatura da reação foi controlada por um circuito de refrigeração no interior do reator. A reação foi realizada com a adição de 2 mmoles de alquilalumínio e 180 – 1200 mg de argila (Cloisite 15A) em 90 mL de hexano. A suspensão foi exposta a uma corrente de gás etileno durante 1 hora sob agitação constante a uma pressão de 6 atm. Uma solução de 10 μ moles de níquel-diimina em 10 mL de hexano foi adicionado ao reator. Em seguida, a pressão foi aliviada, o reator foi aberto e o polímero foi precipitado com etanol acidificado, em seguida, filtrado e lavado com água e etanol, e foi secou durante 48 horas a 40°C. As propriedades dos polímeros foram fortemente influenciadas pela quantidade de argila adicionada. A adição de 2,5% de montmorilonita comercial (Cloisite 15A) aumentou o módulo de armazenamento de 5 para 878 MPa. As análises de microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a esfoliação da montmorilonita na matriz polimérica.

ABEDINI *et al.* (2019) produziram polietileno e polietileno/grafeno usando catalisadores de metais de transição tardia (α -diimina níquel (II)) via polimerização *in situ*. Este método foi escolhido para obter uma dispersão eficiente e melhor das nanoargas de grafeno. Para distinguir o efeito da presença do grafeno na estrutura das amostras produzidas,

o comportamento reológico foi estudado por espectrometria mecânica reométrica. O polietileno/grafeno apresentou maior módulo de perda (G''), armazenamento (G') e viscosidade complexa em três ordens de magnitude em comparação com o PE puro. Comportamento do tipo sólido foi observado na amostra de nanocompósitos devido à boa dispersão do grafeno no polietileno. As distribuições de pesos moleculares das amostras foram determinadas e as distribuições de pesos moleculares estreitas com polidispersão de 1,169 para polietileno e 1,646 para polietileno/grafeno foram obtidas.

2.4.3 Polimerização *in situ* de polietileno com $Et(indenil)_2ZrCl_2$

KUO *et al.* (2003) sintetizaram e caracterizaram nanocompósitos polietileno/argila organofílica utilizando o método da polimerização *in situ*. A montmorilonita (argila) foi pré-tratada com cloreto de cetilpiridínio (CPC), que proporcionou a transformação da superfície do silicato hidrofóbico em superfície organofílica. O etileno foi polimerizado utilizando o co-catalisador e o catalisador, respectivamente, metilaluminoxano e $Et(indenil)_2ZrCl_2$. Os experimentos foram realizados a 50°C, a pressão de etileno foi mantida a $1,31 \times 10^5$ Pa – $1,45 \times 10^5$ Pa (19 – 21 PSI) e o volume total do sistema foi mantido em 60 a 65 mL. O tempo de polimerização foi de uma hora. Cerca de 0,5 mg de catalisador metalocênico e 10 mL de metanol acidificado foram utilizados para finalizar a polimerização. Um excesso de acetona foi adicionado à solução polimérica e, em seguida, o polímero foi seco durante oito horas sob 50°C. Os resultados das análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que uma pequena quantidade de argila organofílica inserida na matriz polimérica resultou em uma dispersão e esfoliação homogênea da nanocarga no polietileno. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de polietileno com 2,4% em peso de argila apresentou linhas escuras que denotaram a presença das camadas de silicato na matriz polimérica. O surfactante cloreto de cetilpiridínio usado no tratamento da argila proporcionou melhor intercalação da argila organofílica na matriz

polimérica, indicado pela esfoliação da argila no polímero. O resultado da análise de difração de raios X no nanocompósito com 10% em peso de argila organofílica apresentou um pico de difração da argila que apareceu a 1 – 4 graus, o que é uma indicação de que esse nanocompósito possui aglomerados de argila intercalados na matriz polimérica.

SHIN *et al.* (2003) produziram nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ*. A polimerização foi realizada em um reator de vidro de 100 mL. Foram inseridos 20 mL de monoclorobenzeno, 1 g de metilaluminoxano, etileno (em pressão atmosférica) e argila modificada com dicloroníquel e triisobutilalumínio, que favoreceu a dispersão da nanocarga na matriz polimérica. A reação foi finalizada com adição de etanol acidificado. Os nanocompósitos foram secos em forno a vácuo sob temperatura de 50°C durante seis horas. O ponto de fusão dos materiais produzidos foi determinado através da técnica de calorimetria exploratória diferencial. A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para analisar a morfologia da superfície dos nanocompósitos. As caracterizações morfológicas realizadas nos materiais produzidos mostraram que as frações das cadeias poliméricas foram quimicamente ligadas à superfície das camadas do silicato favorecendo a esfoliação das nanocargas no polietileno.

WEI *et al.* (2004) prepararam nanocompósitos polietileno/montmorilonita utilizando sílica híbrida (MT-Si) como suporte do catalisador. O suporte do catalisador foi preparado depositando nanopartículas de sílica entre as galerias da montmorilonita. Um catalisador denominado zirconoceno [bis (ciclopentadienil) zircônio/metilaluminoxano] foi intercalado entre as lamelas da argila. Após a polimerização de etileno, duas classes de nanopartículas (camadas de argila e nanopartículas de sílica) foram dispersas na matriz de polietileno e nanocompósitos de polietileno/sílica foram obtidos. A microscopia eletrônica de transmissão revelou a esfoliação das camadas da argila e a dispersão das nanopartículas de sílica na matriz polimérica. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram

caracterizadas por ensaios de tração. A amostra S6 com carga de argila (5,43%) apresentou módulo de tração de 1665 MPa e a amostra S0 isenta de carga de argila (0%) apresentou módulo de tração de 803 MPa, ou seja, houve um acréscimo de 107% no módulo de tração após incorporação da argila na matriz polimérica.

CHAICHANA *et al.* (2007) produziram nanocompósitos polietileno de baixa densidade/nanopartículas de dióxido de silício via polimerização *in situ* utilizando um catalisador de zirconoceno/metilaluminoxano. O dióxido de silício foi impregnado com metilaluminoxano, e em seguida, a copolimerização do etileno/1-hexeno foi realizada na presença de nano-SiO₂/MAO para produzir nanocompósitos polietileno de baixa densidade/nano-SiO₂. A carga de nano-SiO₂ foi aquecida em 400°C durante seis horas antes da impregnação com metilaluminoxano, em seguida, um grama da carga reagiu com uma quantidade de metilaluminoxano, à temperatura ambiente sob agitação constante durante 30 minutos. O solvente foi então removido da mistura. 20 mL de tolueno foi adicionado ao precipitado obtido, agitou-se a mistura durante cinco minutos, e em seguida o solvente foi removido. Este procedimento foi realizado cinco vezes para garantir a remoção de impurezas. Em seguida, a parte seca foi seca sob vácuo à temperatura ambiente e obteve-se assim um pó branco de nano-SiO₂/metilaluminoxano. A quantidade de [Al]_{MAO} nas nanopartículas foi determinada via espectroscopia de energia dispersiva. A reação de copolimerização do etileno/1-hexeno foi realizada em um reator equipado com agitação magnética. Na primeira etapa 0,1; 0,2 e 0,3 gramas de nano-SiO₂/metilaluminoxano, 0,018 moles de 1-hexeno juntamente com tolueno (totalizando em 30 mL) foram inseridos no reator. As quantidades desejadas de Et(Ind)₂ZrCl₂ e ([Al]TMA/[Zr]cat =2500) foram misturadas durante 5 minutos, e em seguida, foram inseridas no reator. O reator foi aquecido até a temperatura de polimerização (70°C). Para iniciar a reação, 0,018 moles de etileno foram alimentados no reator, juntamente com os catalisadores. A reação de polimerização foi finalizada com a

adição de metanol ácido (0,1% de HCl em metanol) agitando-se por 30 minutos. Após filtração, o copolímero obtido foi lavado com metanol e seco à temperatura ambiente. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia, para identificar as morfologias e distribuição elementar, respectivamente. A microscopia eletrônica de transmissão também foi utilizada para investigar a dispersão de nanopartículas de sílica na matriz polimérica e a temperatura de fusão (T_m) foi determinada utilizando a análise da calorimetria exploratória diferencial. Através das análises de microscopia eletrônica de transmissão foram observadas aglomerações de SiO_2 no polímero. O tratamento e a modificação da carga de nano- SiO_2 foram realizados, a fim de minimizar a má dispersão das partículas na matriz polimérica. Observou-se que a temperatura de fusão (T_m) dos nanocompósitos de 15 nm- SiO_2 (peso 0,2 e 0,3 g) com maior inserção de 1-hexeno foi maior que a do 10 nm- SiO_2 (peso 0,2 e 0,3 g) com menor inserção de 1-hexeno. Isso deve ser considerado que, além do efeito da inserção de 1-hexeno na T_m , as partículas de SiO_2 adicionadas também afetam a T_m do polímero, ou seja, a adição do teor de SiO_2 no polímero produziu maior temperatura de fusão, como também pode ser pontuado que a presença dessas partículas na matriz polimérica pode atuar como agentes nucleantes, conseqüentemente, aumentando a cristalinidade do polímero. Quando as partículas são muito pequenas (isto é, 10 nm- SiO_2), elas podem se localizar nos espaços interlamelares, o que deixa pouco espaço para cristalização adicional. Portanto, a presença dessas partículas inibi a cristalização. No caso, observou-se essencialmente que a T_m foi maior para nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade de 15 nm-nanopartículas de sílica com maior inserção de 1-hexeno em comparação com os de 10 nm-nanopartículas de sílica.

HUANG *et al.* (2007) produziram nanocompósitos polietileno/montmorilonita a partir do processo de polimerização *in situ*. A polimerização de etileno foi realizada na

presença de p-metilestireno (p-MS) utilizando montmorilonita modificada organicamente intercalada pelo catalisador metalocênico ($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ em combinação com metilaluminoxano), resultando em p-MS contendo nanocompósitos polietileno/montmorilonita organicamente modificada. A preparação da intercalação da montmorilonita organicamente modificada no catalisador metaloceno ($\text{OMMT}/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) foi realizada adicionando-se 0,5 gramas de montmorilonita organicamente modificada a 60°C contendo 100 mL de tolueno em um balão de 500 mL. A suspensão foi agitada durante cinco horas e, em seguida, o conteúdo do balão foi filtrado para remover o excesso de metilaluminoxano. O frasco foi novamente cheio com tolueno e 0,502 mmol de cloridrato de $\text{rac-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ em tolueno foram inseridos no balão. A reação prosseguiu durante dez horas. Depois da finalização da reação, os reagentes foram submetidos à filtração, lavagem repetida com tolueno (5 x 50 mL) e secagem a 60°C obtendo-se o catalisador $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ intercalado na montmorilonita organicamente modificada. De acordo com os resultados obtidos na polimerização *in situ* os grupos funcionais incorporados na reação melhoraram de forma eficaz a miscibilidade entre a matriz polimérica e as camadas de silicatos de montmorilonita.

ZAPATA *et al.* (2008) obtiveram nanocompósitos de polietileno via polimerização *in situ* utilizando montmorilonita (argila natural) e montmorilonita organicamente modificada com octadecilamina. As reações de polimerização foram realizadas em um reator Parr a 2 atm sob fluxo de etileno. As argilas (1 a 5%) foram adicionadas diretamente ao reator juntamente com o catalisador metaloceno ($(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$) purificado em tolueno e o co-catalisador metilaluminoxano. Uma solução de metanol foi utilizada para finalizar a polimerização. O polímero precipitado foi recuperado por filtração e lavado com etanol, água destilada e acetona. Secou-se durante doze horas sob temperatura ambiente. Os nanocompósitos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura, difração de

raios X, microscopia eletrônica de transmissão e por testes de tração. Os resultados das análises demonstraram que as argilas estão bem dispersas na matriz de polietileno e, finalmente os nanocompósitos mostraram um aumento de cerca de 30% em módulo de Young quando comparados com o polímero padrão.

GUO *et al.* (2009) produziram nanocompósitos polietileno/montmorilonita copolimerizando etileno em reator. Antes de iniciar a reação a autoclave foi aquecida à 90°C, sob vácuo, durante quatro horas e arrefecido à temperatura ambiente. Em seguida, 0,7 L de hexano e determinada quantidade de metilaluminoxano/montmorilonita suportada à base de complexo de ferro suspenso em hexano foram transferidos ao reator que foi aquecido à temperatura necessária, enquanto a autoclave foi pressurizada a 0,7 MPa com etileno. O reator autoclave foi arrefecido até à temperatura ambiente e após quinze minutos a pressão de etileno foi lentamente diminuída até atingir a pressão atmosférica. Dez micromoles de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZnCl}_2$ em tolueno foram transferidos para o reator com 0,3 L de hexano, onde a reação de copolimerização *in situ* de etileno com α -olefinas foi realizada sob as mesmas condições operacionais da primeira etapa. O processo prosseguiu todo o tempo até que a copolimerização foi finalizada depois de duas horas. Os polímeros foram precipitados em etanol 5% em peso acidificado, lavados com etanol, e secos até peso constante sob vácuo. Quatro amostras contendo diferentes quantidades de montmorilonita foram empregadas. Para efeitos de comparação, utilizou-se como amostra de controle o polietileno puro que foi sintetizado pelo mesmo método. Análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas nos nanocompósitos obtidos e mostraram que não houve alteração significativa nas temperaturas de fusão da matriz de polietileno após adição de montmorilonita. Quanto à temperatura de cristalização dos nanocompósitos, pode-se observar, de modo geral, que a adição de argila contribui para um acréscimo nos valores da temperatura de cristalização em relação à matriz pura de polietileno.

SHIN *et al.* (2009) utilizaram bis (ciclopentadienil) dicloreto zircônio (Cp_2ZrCl_2) em montmorilonita pré-tratada com triisobutilalumínio para produzir nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ*. Dicloreto de bis (ciclopentadienil)-zircônio (Cp_2ZrCl_2) e (1,4-bis (2,6-diisopropilfenil)-acenaphthenediimina) dicloroníquel (Ni-diimina) foram suportadas em montmorilonitas pré-tratadas com tri-isobutilalumínio para produzir nanocompósitos de argila em um reator. Durante a polimerização as camadas de montmorilonita foram esfoliadas pelas cadeias de polímero em crescimento. A investigação da morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados das análises morfológicas demonstraram que as argilas estão bem dispersas na matriz polimérica na qual as camadas de montmorilonita foram esfoliadas na matriz polimérica durante a reação de polimerização em fase gasosa. Os resultados demonstraram que a polimerização do etileno com montmorilonita/TIBA/UOH/ Cp_2ZrCl_2 apresentou uma atividade catalítica favorável. Após o período de indução houve um crescimento contínuo da taxa de aceleração cinética e da reação de polimerização. Esse tipo de comportamento não foi observado quando o etileno foi polimerizado com Cp_2ZrCl_2 sem a presença da argila. O mecanismo de fragmentação da argila no sistema favorece a formação do nanocompósito. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a pré-polimerização induziu a fragmentação das partículas de montmorilonita após três horas e o encapsulamento das partículas no polímero após vinte e quatro horas.

ZAPATA *et al.* (2009) produziram nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ* com catalisadores metallocênicos. Para o tratamento das argilas foram utilizados o octadecilamina com 90% de pureza. O metalloceno de bis (n-butilciclopentadienil) dicloreto de zircônio ($(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$) foi utilizado como catalisador na reação de polimerização do etileno e o metilaluminoxano como co-catalisador. A polimerização homogênea do etileno na presença de partículas de argila foi realizada adicionando-se 180 mL

de tolueno e 10 mL de solução de metilaluminoxano no reator, misturando a solução do catalisador durante dois minutos. A suspensão de argila (1 a 5% em peso) em tolueno também foi adicionada e finalmente saturada com etileno. A polimerização em argila apoiada ao catalisador de metaloceno foi efetuada misturando-se o metilaluminoxano e a argila suportada com o catalisador durante cinco minutos e, finalmente saturando-se com etileno durante 30 minutos. A quantidade de metaloceno, metilaluminoxano, solvente e as condições de operação foram as mesmas utilizadas na polimerização homogênea. Os catalisadores foram analisados por difração de raios X. Através das análises dos resultados verificou-se que a atividade catalítica da polimerização homogênea utilizando catalisador metalocênico não é minimizada pela presença de partículas de argila durante a preparação dos nanocompósitos. Quando o metaloceno é suportado sobre as partículas da argila ocorre apenas uma ligeira diminuição da atividade devido aos efeitos de heterogeneização conhecidos. O tratamento da argila com o octadecilamina facilitou os processos de inserção e ativação do zirconoceno nas camadas interlamelares da argila. Embora o metaloceno suportado sobre a argila natural apresente uma atividade catalítica um pouco menor do que quando suportado diretamente sobre a argila intercalada com o octadecilamina, os dois sistemas favorecem a produção de nanocompósitos de polietileno contendo partículas de argila altamente esfoliadas.

KUNKEL *et al.* (2011) produziram nanocompósitos polietileno/argila organofílica por meio da polimerização *in situ*. A argila, montmorilonita natural de Nagasaki, Japão, foi fornecida pela Mitsubishi Chemical Centro de Pesquisa. Uma solução de $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ em tolueno foi adicionada a uma suspensão de argila pré-tratada com triisobutilalumínio em tolueno. O catalisador foi inserido no reator juntamente com gás etileno a 25°C durante 10 minutos, posteriormente a temperatura foi aumentada para 40°C até que a carga desejada (5 ou 10% em peso) foi obtida. O nanocompósito recuperado foi lavado três vezes com metanol, seco ao ar durante doze horas, e em seguida, o material foi seco em uma estufa à vácuo

durante três horas a 80°C. Análises termogravimétricas foram realizadas nos materiais. Os resultados das análises identificaram maior estabilidade térmica nos nanocompósitos quando comparados ao polietileno puro. A presença da orientação aleatória das camadas de argila e/ou pequenos tactóides criaram um caminho tortuoso para as substâncias voláteis, ocasionando uma diminuição da taxa de perda de massa dos nanocompósitos.

MANESHI *et al.* (2011) estudou a eficiência do método da polimerização *in situ* na produção de nanocompósitos polietileno/argila. O efeito da temperatura de polimerização e o carregamento de zircônio nas lamelas das argilas Cloisite 93A-TMA suportadas em metallocenos foram investigados. A atividade da polimerização e a esfoliação da argila foram os parâmetros analisados nas reações. A carga de zircônio desempenha um papel importante na atividade da polimerização. O cloreto de bis (ciclopentadienil) zircônio (Cp_2ZrCl_2) foi usado como catalisador em todos os experimentos. Tolueno e hexano foram secos em peneiras moleculares 3A e 4A, respectivamente, antes de serem utilizados como diluentes nas polimerizações. Trimetilalumínio (TMA, 2M em tolueno), tri-isobutilalumínio (TIBA, 1M em hexano) e metilaluminoxano (MAO, 10% em massa em tolueno) foram adquiridos a partir da Aldrich. Dez gramas de Cloisite 93A foram secas em um tubo Schlenk por 2 horas sob vácuo e em seguida suspensa em tolueno seco. 26,5 gramas de TMA (solução 2 M em tolueno) foram adicionadas no tubo e agitou-se mecanicamente a mistura durante doze horas. A amostra resultante foi lavada três vezes com tolueno para extrair o residual de trimetilalumínio. Cinco gramas de Cloisite 93A-TMA foram impregnadas com o catalisador adicionando-se 10 gramas de cloreto de bis (ciclopentadienil) zircônio (Cp_2ZrCl_2) em tolueno no tubo Schlenk. O sistema Cp_2ZrCl_2 /Cloisite 93-TMA (B10) foi agitado à temperatura ambiente durante doze horas. No sistema Cloisite 93-TMA (B20) o catalisador foi incorporado duas vezes, seguindo o mesmo procedimento utilizado na produção do B10. As polimerizações de etileno com Cloisite 93 A foram realizadas em um reator Parr, utilizando

tolueno como solvente e tri-isobutilalumínio como catalisador. Antes da polimerização o reator foi aquecido até 150°C e submetido a purga. Após a purga, o reator foi resfriado até atingir a temperatura de 40°C. Através de uma cânula 75 mL de uma solução de triisobutilalumínio foram introduzidas no reator, seguido de agitação durante 5 minutos, e em seguida, adicionou-se 75 mL de uma solução do suporte do catalisador. Uma corrente de gás etileno foi inserida no sistema seguida de ajuste na temperatura para iniciar assim a reação de polimerização. As cargas de zircônio nas amostras B10 e B20 foram analisadas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). De acordo com os resultados da análise, quando o número de moles do catalisador adicionado por grama de argila Coisite 93 A aumenta de 10 para 20 $\mu\text{mol/g}$, o carregamento em zircônio na superfície da argila dobra e o catalisador B20 é significativamente mais ativo do que o B10. Quando a concentração de tri-isobutilalumínio foi de 480 $\mu\text{mol/L}$, a taxa de polimerização foi inicialmente mais elevada, no entanto, o catalisador foi rapidamente desativado, levando a uma menor taxa de polimerização média do que quando o triisobutilalumínio foi de 960 $\mu\text{mol/L}$. No entanto, o aumento da concentração de alumínio acima de 960 $\mu\text{mol/L}$ resulta em taxas de polimerização baixas. Esses resultados confirmam que uma concentração mínima de tri-isobutilalumínio é necessária para estabilizar os sítios ativos durante a polimerização, mas que os aumentos adicionais conduzirão a desativação parcial do catalisador.

ZAPATA *et al.* (2013) produziram polímeros e nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ* utilizando como suporte do catalisador argilas organofílicas modificadas com brometo de cetiltrimetilamônio e como precursor catalítico e co-catalisador o dicloreto de zircônio $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e o metilaluminoxano. A presença da rede cristalina de sílica inorgânica desenvolvida na região interlamelar da argila organofílica favoreceu a existência de uma maior região organofílica em que foi possível acomodar tanto o catalisador

como o monômero, e, portanto, quando o polímero cresceu nessas condições auxiliou na esfoliação das camadas da argila dentro da matriz polimérica. O tratamento das argilas está intimamente relacionado com a capacidade de promover a hidrofobicidade da região entre as camadas do argilomineral. As reações de polimerização foram realizadas a 60°C sob pressão de 2 bar durante trinta minutos, com agitação de 1000 rpm. A polimerização foi finalizada sob arrefecimento rápido com metanol acidificado (20 mL). O produto foi filtrado, lavado com etanol e acetona, e seco durante doze horas sob temperatura ambiente. Todas as reações de polimerização foram realizadas em duplicata a fim de verificar a reprodutibilidade. As reações de polimerização de etileno na presença da argila organofílica foram realizadas adicionando primeiramente 180 mL de tolueno e 2,6 mL de metilaluminoxano no reator, e em seguida, uma solução do catalisador metalloceno (3×10^{-6} mol). A nanocarga de argila organofílica foi suspensa em tolueno, e em seguida, foi adicionada ao reator. A suspensão foi homogeneizada e exposta a uma corrente de gás de etileno e as quantidades adicionadas de argila variaram de 1 a 5% em peso. As reações de polimerização de etileno na presença da argila organofílica incorporando catalisadores metallocênicos (catalisadores suportados) baseiam-se no procedimento descrito anteriormente, com montmorilonita modificada usada como suporte para o catalisador metallocênico. O metilaluminoxano, seguido pelo catalisador suportado pela argila organofílica, foram usados nas reações de polimerização. A suspensão foi exposta a uma corrente de gás etileno durante trinta minutos. A análise de microscopia eletrônica de transmissão identificou que as nanocargas foram bem dispersas na matriz polimérica. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por meio de difratogramas de raios X, que mostraram uma ligeira diminuição da intensidade do pico (001), indicando que as camadas de silicato de argila foram intercaladas pelo tensoativo, como também mostrou esfoliação e dispersão das camadas de argila na matriz polimérica, indicadas pela perda de folhas de silicatos do arranjo do cristal.

2.4.4 Polimerização *in situ* de polietileno com $MgCl_2$

CUI *et al.* (2008) prepararam e caracterizaram nanocompósitos de polietileno/argila via polimerização *in situ* com um catalisador a base de vanádio e cloreto de magnésio. Os estudos relataram que houve uma completa esfoliação da argila montmorilonita sódica durante a reação de polimerização. A intercalação do catalisador argila/ $MgCl_2/VOCl_3$ proporcionou alta atividade na polimerização do etileno. A dispersão da argila na matriz polimérica foi comprovada pelas análises de difração de raios X e por microscopia eletrônica de transmissão. A interação entre a nanocarga e a matriz polimérica proporcionou um aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados com a matriz polimérica pura, nas quais as temperaturas de decomposição térmica apresentaram valores de 3 a 79°C mais altos com o aumento do teor de argila na matriz de polietileno. A temperatura de decomposição térmica da perda de peso de 5 e 10% dos nanocompósitos de polietileno/argila com argila 3,76% em peso é superior à do polietileno em 60 e 79°C. Além disso, a incorporação de argila na matriz polimérica melhorou significativamente as propriedades mecânicas dos materiais produzidos. O aumento da resistência à tração de 15,4 a 23,3 MPa foi observado nos nanocompósitos, após o aumento do teor de argila que variou de 0 a 3,76%, respectivamente e os módulos de tração do nanocompósito polietileno/argila aumentaram de 23,4 para 45,3% quando comparados com o polietileno puro. O módulo de tração variou de 278,9 para 405,4 MPa para nanocompósitos variando de 0 a 3,76% de teor de argila. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de polietileno/argila apresentaram uma melhora notável quando a argila foi esfoliada e bem dispersa na matriz de polietileno.

REN *et al.* (2010) prepararam catalisadores metalocênicos suportados utilizando um modificador orgânico multifuncional para a síntese de nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ*. Um novo tipo de sal quaternário de amônio com grupos carbonila e vinila foi sintetizado para preparar montmorilonitas multifuncionais que foram utilizadas

como suportes de catalisadores para a polimerização de etileno *in situ*. A inserção do catalisador nas galerias da montmorilonita tratada foi alcançada devido à presença do grupo carbonila no modificador multifuncional. A reação de polimerização foi realizada adicionando-se 100 mL de tolueno e 3 mL de metilaluminoxano a 60°C sob agitação mecânica e o gás etileno foi adicionado no reator. Para diferentes amostras o tempo de polimerização foi alterado para diferentes inserções de cargas de argila organofílica. A polimerização foi finalizada adicionando-se o etanol acidificado. O produto precipitado foi recolhido após ter sido lavado com etanol e seco a 60°C durante vinte e quatro horas. Para comparação, montmorilonita modificada com octadecil amônio foi preparada e o mesmo catalisador foi suportado sobre ele para realizar polimerização *in situ* sob as mesmas condições usadas com argila organofílica (F-montmorilonitas). O catalisador suportado foi, respectivamente, nomeado como Zr-O-MMT. Uma amostra de polietileno puro foi também preparada para efeitos de comparação. As análises de difratogramas de raios X e as imagens das análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que houve esfoliação da argila na matriz polimérica demonstrando eficiência do método na sintetização de nanocompósitos polietileno/montmorilonita relacionada com a utilização do modificador multifuncional de amônio com grupos carbonila e vinila. A F-montmorilonita originada do tratamento de organofilização da argila maximizou a capacidade de ancorar o catalisador metalloceno para o interior da galeria da montmorilonita, devido à presença do grupo carbonila na F-montmorilonita, o que estabilizou a microestrutura dos nanocompósitos durante o processamento. Nesse caso, as cadeias do polietileno puro podem ser formadas nas camadas intermediárias de F-montmorilonita durante a polimerização *in situ*, o que leva à formação de uma estrutura mais esfoliada nos produtos resultantes, mesmo com alto teor de F-montmorilonita. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e as análises de difratometria de raios X demonstraram que o método desenvolvido pelos pesquisadores

produziu nanocompósitos com estrutura esfoliada e aumento de estabilidade estrutural quando comparada com o polietileno puro.

MONCADA *et al.* (2012) modificaram argila montmorilonita sintética de hectorita e utilizaram a nanocarga na produção de nanocompósitos utilizando como matriz polimérica o polietileno. A primeira fase da reação consistiu na utilização do metalloceno metilaluminoxano-etileno como catalisador. Na segunda fase, o sistema catalítico foi inserido nas partículas de argila e, em seguida, a polimerização foi efetuada. A argila foi modificada com tetraetilortossilicato utilizando a técnica sol-gel. As reações de polimerização foram realizadas em um reator autoclave equipado com controladores de temperatura e pressão interna com agitador. O reator foi ligado a um 5860E Brook (medidor de etileno) e a um *software* de gravação de dados que controlou o consumo de monômero ao longo da reação. O catalisador foi dissolvido no solvente tolueno e foi introduzido no reator, adicionando-se o metilaluminoxano. A reação foi iniciada através da introdução do gás etileno até que a pressão pretendida fosse atingida. O tempo de reação foi de 30 minutos e o volume do solvente foi ajustado de tal modo que o volume total dentro do reator foi de 500 mL. A reação foi finalizada pela adição de uma solução de metanol acidificado (HCl 20%). O polímero foi recuperado através da filtração e lavagem com metanol e acetona. Finalmente, o produto foi seco à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que as argilas modificadas com a técnica sol-gel a diferentes valores de pH apresentaram grandes modificações na morfologia quando utilizadas como suporte de catalisador na obtenção de nanocompósitos de poliolefinas. As análises de microscopia eletrônica de transmissão identificaram que há uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica quando as mesmas são modificadas pela técnica sol-gel. As características físicas dos nanocompósitos resultantes apresentaram valores próximos e semelhantes, nas quais os valores de cristalinidade (% X) variaram de 72 a 76%, a temperatura de cristalização (T_c) ($^{\circ}\text{C}$) apresentou valor de 118°C para todas as

amostras, a temperatura de fusão (T_f) ($^{\circ}\text{C}$) variou de 133 a 135°C e os valores de polidispersão (M_w/M_n) variaram de 2,1 a 2,4. Somente o peso molecular (M_w) dos polímeros obtidos mostra uma diferença de acordo com o sistema catalítico: para MAO-Cat-Hs, $M_w = 264$ kg/mol. É maior que o encontrado em outros sistemas, mesmo para a reação de homopolimerização. Portanto, não há variações significativas entre as propriedades dos polímeros produzidos na presença de partículas de argila e que foram obtidas na reação homogênea (reação de polietileno puro sem argila).

2.4.5 Polimerização *in situ* de polietileno com $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$

CASAGRANDE *et al.* (2008) prepararam nanocompósitos de polietileno/argila organofílica através da metodologia de polimerização *in situ* utilizando o precursor catalítico $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$ intercalado na galeria da Cloisite 30B (C30B) e ativado no momento da polimerização do eteno com o co-catalisador metilaluminoxano. Com este sistema o nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular foi obtido em uma única etapa de polimerização e apresentou morfologia do tipo esfoliada. As propriedades mecânicas (ensaios de flexão e análise dinâmico mecânica) e térmicas do nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular obtido foram comparadas às propriedades do polietileno produzido por polimerização em meio homogêneo com $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{TiCl}_3$ e foram observadas propriedades superiores. A presença de argila esfoliada (5% em massa) na matriz polimérica conferiu melhores propriedades mecânicas (módulo de flexão e módulo de armazenamento) quando comparada com aquelas apresentadas pelo polietileno puro. Para o polietileno/Cloisite 30B com 5% em massa de argila foi observado um aumento do módulo de flexão de 1050 MPa (polietileno 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 análise dinâmico mecânica verificou-se que a incorporação da argila aumentou

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 (polietileno puro) para 853,9 MPa. A argila organofílica Cloisite 30B é uma bentonita de sal de amônio quaternário de alquila e está disponível na *Southern Clay Products* com o modificador orgânico sebo de metila bis-2-hidroxiethyl amônio (MT_2EtOH) com a fórmula $TN^+C_5H_{11}(OH)_2$. A 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/ $Tp^{Ms*}TiCl_3$ com o precursor catalítico intercalado, como mostra a Figura 2.18.

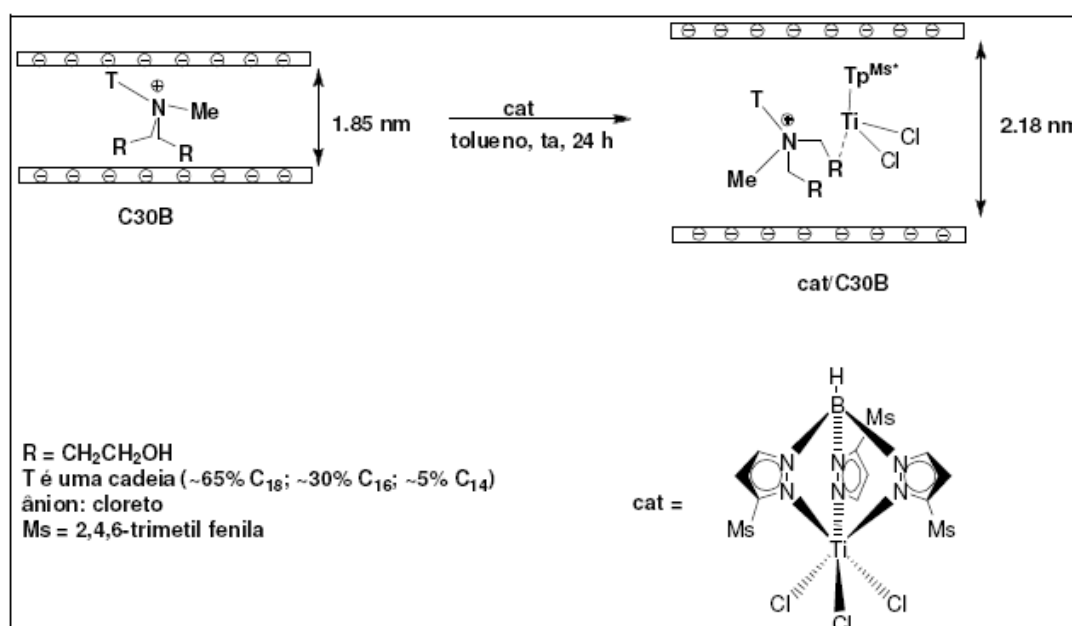


Figura 2.18 – Esquema de intercalação do complexo $Tp^{Ms*}TiCl_3$ na argila C30B. (Fonte: Adaptado de CASAGRANDE et al. 2008).

Através da análise de difração de raios X foi observado que o espaçamento basal da argila ativada mudou de 1,85 nm ($2\theta = 4,8$) para 2,18 nm ($2\theta = 4,0$) indicando a ocorrência da intercalação do catalisador de titânio na galeria da argila. O sistema catalítico $Tp^{Ms*}TiCl_3/C30B/MAO$ foi ativo na polimerização do etileno sob diferentes condições

reacionais. A morfologia esfoliada do nanocompósito polietileno/Cloisite 30B (PE/Cloisite 30B) foi confirmada pela análise de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

2.4.6 Polimerização *in situ* de polietileno com Cp_2TiCl_2

LI *et al.* (2010) preparam nanocompósitos polietileno/argila via polimerização *in situ* utilizando nano-fibras como suportes do catalisador de metalloceno (Cp_2TiCl_2). Após a ativação por metilaluminoxano foi iniciada a polimerização de etileno *in situ* resultando na dispersão das nanofibras no interior da matriz polimérica. A adição de nanocarga à matriz polimérica conduziu a um aumento da rigidez do nanocompósito quando comparado ao polietileno puro refletido pela duplicação do módulo de armazenamento em temperatura ambiente.

2.5 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/ARGILA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* USANDO UMA ROTA POUCO EXPLORADA

2.5.1 Polimerização *in situ* de polietileno com $TiCl_4$ /TEAL

Dentre os catalisadores mencionados nas reações de polimerização, a presente pesquisa utilizou o sistema catalítico sem suporte, composto por uma solução de tetracloreto de titânio e o trietilalumínio em hexano, como catalisador e co-catalisador, respectivamente, na produção do polietileno de alto peso molecular multimodal e na produção de nanocompósitos via polimerização *in situ*, usando uma rota pouco explorada.

CAPÍTULO 3

PREPARATION OF MULTIMODAL HIGH AND ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Artigo em avaliação.

ABSTRACT

Multimodal molecular weight distribution of high molecular weight polyethylene combines the enhanced mechanical properties of a high molecular weight fraction with the improved processing properties of lower molecular weight fractions. The conventional slurry process produces high density polyethylene with a mono or bimodal molecular weight distribution, using the classical Ziegler type catalysts supported on inorganic materials. The production of multimodal molecular weight distribution high molecular weight polyethylene is very intricate and needs parallel reactor cascades with different residence time or the use of supported catalyst with different active sites. This study shows that ethylene polymerization reactions using a Ziegler type catalyst unsupported, in a batch reactor, can produce polymers with density higher than 0.93 g/cm^3 , melting temperature was about 134°C and the degree of crystallization of about 52%. The molecular weight distributions of the produced polymer have a broad dispersion from molecular weight ($\log M$) 2 to 7.2 and there are four peaks, indicating a large molar weight and multimodal distribution. The polyethylene produced by this single step method, is a blend of high and very high molecular weight polyethylene.

KEYWORDS

Polyethylene; Ti/Al catalyst; Multimodal distribution.

3.1 INTRODUCTION

High and ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and high-density polyethylene (HDPE) are produced by Ziegler-Natta, Phillips-type or metallocenes-type (single-sites) catalysts, using three types of process: slurry, solution or gas phase (HOFF e MATHERS, 2010); (HAAG e SILVA, 1991); (GALAN-FERERES *et al.* 1999). The Ziegler type catalysts are in general metal supported on inorganic materials, such as Al₂O₃, MgCl₂ and SiO₂, because the Al and Ti compounds are unstable or pyrophoric in the air (HOFF e MATHERS, 2010); (HAAG e SILVA, 1991); (GALAN-FERERES *et al.* 1999).

The traditional slurry process in arrangements of series of continuous stirred tank reactors (CSTR) using Ziegler type catalysts produces polyethylene with a mono or bimodal molecular weight distribution and the metallocenes produce polymers with a very narrow molecular weight distribution (HOFF e MATHERS, 2010); (HAAG e SILVA, 1991); (GALAN-FERERES *et al.* 1999).

Multimodal molecular weight distribution (MWD) HDPE combines the enhanced mechanical properties of the high molecular weight fraction with the improved processing properties of the lower molecular weight fractions (LAURENT, 2002); (BERGSTRA *et al.* 2009); (BAECKMAN *et al.* 2009); (HELLAND *et al.* 2013); (LIU, 2014); (ARAYA *et al.* 2013); (PIYAWAN *et al.* 2018). Methods for the production of multimodal molecular weight distribution HDPE are intricate and include melt blending, reactors coupled in series, or a single reactor with dual site catalysts (LAURENT, 2002); (BERGSTRA *et al.* 2009); (BAECKMAN *et al.* 2009); (HELLAND *et al.* 2013); (LIU, 2014); (ARAYA *et al.* 2013); (PIYAWAN *et al.* 2018); (DEsLAURIERS *et al.* 2005); (NATALIE *et al.* 2017). In the present method, the ethylene polymerization reactions were carried out using an unsupported Ziegler type catalyst in a batch reactor.

3.2 MATERIALS AND METHODS

3.2.1 Chemical reagents

The reactants used were: ethylene (99.99%, White Martins SA), a solution of TiCl_4 (1 mol/L in methylene chloride, Sigma-Aldrich), a solution of triethylaluminum (TEAL) (93% Sigma-Aldrich), ethanol (99.99%, Merck), hexane (99.99%, Merck), metallic sodium (99.99%, Merck), benzophenone (99.99%, Merck), nitrogen (99.99 %, White Martins SA), and 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich).

3.2.2 Preparation of the polymers

The ethylene polymerization reactions, using an unsupported Ziegler-Natta catalyst, were carried out in a batch reactor equipped with a top mounted mechanical stirrer under nitrogen atmosphere. A 250 mL stainless steel reactor from Parr Instruments Series 4560 (Figure 1) was used.



Figure 3.1 - Polymerization system for HDPE production.

Initially benzophenone and metallic sodium was used as drying agent for hexane in a distillation system. For the polymerization the Parr reactor was purged with N_2 and 150 ml of

dry hexane was added, then a hexane solution of TiCl_4 (0.3 or 0.8 mL of TiCl_4 in 10 mL of hexane) and a hexane solution of triethylaluminum was added (0.9, 1.8 or 2.6 mL of TEAL in 10 mL of hexane) as a catalyst and co-catalyst. The molar ratio (Al/Ti) was 20 or 29. The injection of ethylene in this system initiated the polymerization that was discontinued after 60 or 90 minutes by reactor depressurizing and the addition of 10 mL of ethanol. The polymerizations were carried out at a temperature between 77 and 85°C with constant stirring at 190 rpm and at a pressure between 2.1 and 2.7 bar. The experimental conditions for the polymer synthesis are summarized in Table 1. After the reaction ended, the reactor content was filtered under vacuum and washed using ethanol and then distilled water to remove the hexane and catalytic residues. After this, the polymer was dried at 80°C for 24 hours.

3.2.3 Characterization

The activity of the catalyst on the polymerization (r_p) was estimated taking into account the mass of polymer produced (m_{PE}), the reaction time (t_p) and the amount of titanium used in the reaction (m_{Ti}) ($r_p = m_{PE}/m_{Ti} t_p$). The melting temperatures of the produced polymers were obtained by differential scanning calorimetry using the Shimadzu DSC-50, with nitrogen flow at 30 mL/min and a heating rate of 10°C/min in a temperature range of 30 to 600°C. The polymer crystallinity (χ_c) was estimated from the melting enthalpy for the samples (ΔH_{Sample}^o estimated as the area under the endothermic peak/heating rate) using as reference enthalpy for 100% crystalline high molecular weight polyethylene ($\Delta H_f^o = 293$ J/g, $\chi_c = (\Delta H_{Sample}^o / \Delta H_f^o) \times 100$). The crystallinity of the polymers was also evaluated using X-ray diffraction performed with the Shimadzu XRD-6000 diffractometer.

Pellets of synthesized polyethylene were produced using a stainless-steel pellet press die of 2 cm of internal diameter and a pressure of 3 MPa at room temperature. The polymer density was estimated by using the immersion method. The polymer pellets were immersed in ethanol-water solutions of different concentrations of ethanol (0, 30, 40.4, 54 and 100%). Due to the fact that the densities of the solutions at room temperature are different, it could be observed if the polymer samples sink, float or stay in the middle of the solution volume.

The crystallite size in the polymer was estimated using Scherrer's equation (CULLITY, 2001):

$$D = \frac{k\lambda}{2w\cos(\theta)}, \quad (1)$$

where w is the half-width at half maximum, θ is the diffraction angle, k is the shape factor (assumed to be 0.89), and λ is the wavelength of radiation (0.154056 nm here). The diffraction peaks (110) and (200) of PE and pseudo-Voigt analytical functions were used to fit the experimental data using a least-square criterion (SURYANARAYANA, 1998):

$$f(2\theta) = I_0\eta \left[1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right]^{-1} + I_0(1-\eta) \exp \left[-\ln 2 \times \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right], \quad (2)$$

where I_0 and w are the maximum and half-width at half maximum (expressed in degrees) of the XRD peak and η is the function mixing parameter.

The molecular weight distribution of the polymers was measured using gel permeation liquid chromatography (GPC) according to ASTM D6474 (ASTM, 2018). The samples of polymer were dissolved in a solvent then injected onto a high temperature chromatographic column that had a solid packed substrate. This process separates the molecules of the polymer according to their size in the solution. As the separated molecules permeate from the column they are detected. The retention times are converted in molecular weights and the distributions are determined from the molecular weight concentration data.

This method uses a polystyrene standard for calibration. In the present case, the equipment used was the GPC IR Polymer Char (which has three detectors: infra-red, viscometer and light scattering) using the infrared detector. The equipment uses four TOSOH GPC TSKgel® speakers. The solvent used was 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), the solvent flow rate was 1 mL/min and the temperature 140°C. The result of the GPC is a plot of the weight fraction as a function of the molecular weight. This plot can have several peaks in a multimodal distribution, so a peak deconvolution, which is a mathematical procedure, is mandatory to identify the contribution of each distribution on the experimental result. In the present case the deconvolution of the molecular weight distributions was performed using OriginLab software version 7.0 taking into account the presence of two to four peaks in the molecular weight distribution and the Gaussian distribution.

3.2.4 Polymer characterization

The catalyst activity of the polymerization reaction is dependent on the Al/Ti molar ratio (Table 1). The activity of the catalyst without support is lower than to the metallocene type catalysts and similar to the supported Ziegler type catalyst (HAAG e SILVA, 1991); (GALAN-FERERES *et al.* 1999). The DSC results (Figure 2 and Table 1) show that the melting temperature ranges from 133 to 134°C indicating that the polymer produced has a large molecular weight. The evaluation of the degree of crystallization using the melting enthalpies indicates that the degree of crystallization of the polymers was about 52%.

Table 3.1. Experimental conditions and properties of polymers produced

Test	Temperature (°C)	Reaction Time (min)	Stirring speed (rpm)	Volume of TiCl ₄ (mL)	Volume of TEAL (mL)	Catalyst activity (kg _{PE} /mol _{Ti} h)	Melting Temperature, T _m (°C)	Degree of crystallinity, X _c (%)
A1	85	60	190	0.8	2.6	2.5	134.4	52
A2	50	90	190	0.3	0.9	1.8	134.3	52
A3	85	90	190	0.8	2.6	2.1	133.2	-

Samples of polymers A1 and A3 sink in ethanol-water solutions with an alcohol weight concentration higher than 40% and floated in solutions with an alcohol concentration lower than 30%, indicating that the polyethylene pellet density is 0.93 g/cm³. One remarks that the pellets were pressed at room temperature without melting; therefore, the polymer samples can have a high density and can be classified as high-density polyethylene.

Figure 3 shows the XRD pattern for the polymer samples. The presence of two characteristic crystalline peaks at $2\theta = 21.7^\circ$ and $2\theta = 24^\circ$ were observed, corresponding to the orthorhombic crystal structure of polyethylene, crystalline planes (110) and (200). Under the large peaks of the polyethylene there is a halo from the amorphous fraction of the polymer.

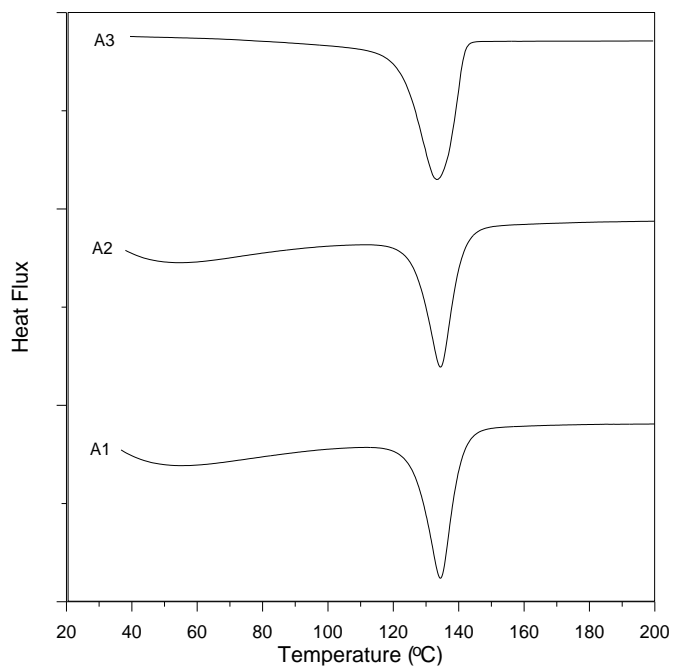


Figure 3.2 - DSC curves of produced polymers (A1, A2 e A3).

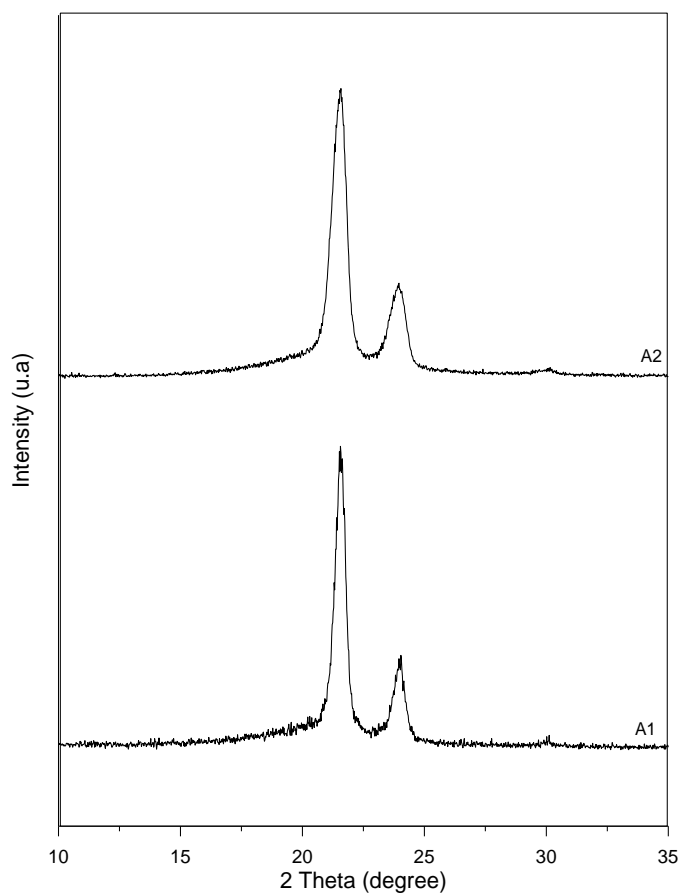


Figure 3.3 - XRD pattern of produced polymers (A1 e A2).

Figure 4 shows the deconvolution of the two visible crystal diffraction peaks that correspond to the crystal planes 110 and 200. Table 2 shows that the crystallite size in the synthesized polyethylene is very small.

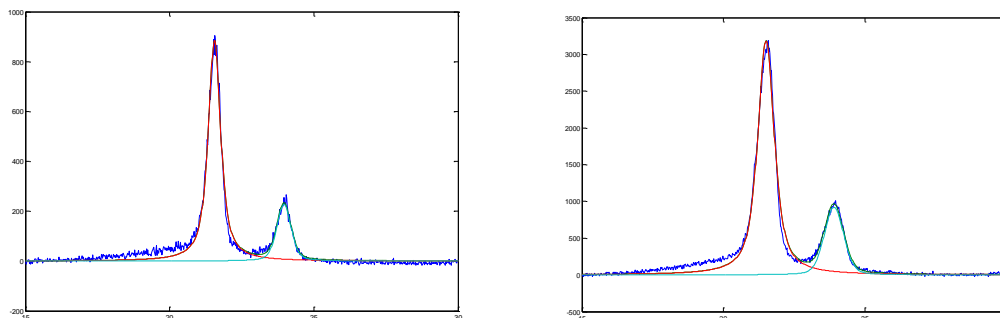


Figure 3.4 - Deconvolution of the XRD pattern of produced polymers (A1 e A2).

Table 3.2 - Crystalline Parameters from the XRD patterns

Test	Crystal Plane	2q(°)	w(°)	D (nm)
A1	110	21.55	0.26	16.48
	200	23.96	0.29	14.82
A2	110	21.51	0.35	12.06
	200	23.91	0.40	10.74

The molecular weight distributions of the polyethylene samples, estimated using GPC, are shown in Figure 5. A broad dispersion multimodal molar weight distribution from molecular weight (log M) 2 to 7.2 can be seen with a high average value of log M of 5.5.

Figure 6a to 6c show the deconvolution of the molecular weight distribution of the polymers (A1, A2 and A3). There are four peaks (at molecular weight (log M) of about 3.25, 4.85, 5.80 and 6.32) indicating a large molar weight and multimodal distribution. The contribution of each distribution is respectively: 5 to 7.5% of the first, 73 to 75% of the

second, 10 % of the third and 10% of the fourth. Therefore, the predominant distribution in all cases is the second (at molecular weight ($\log M$) of about 4.85).

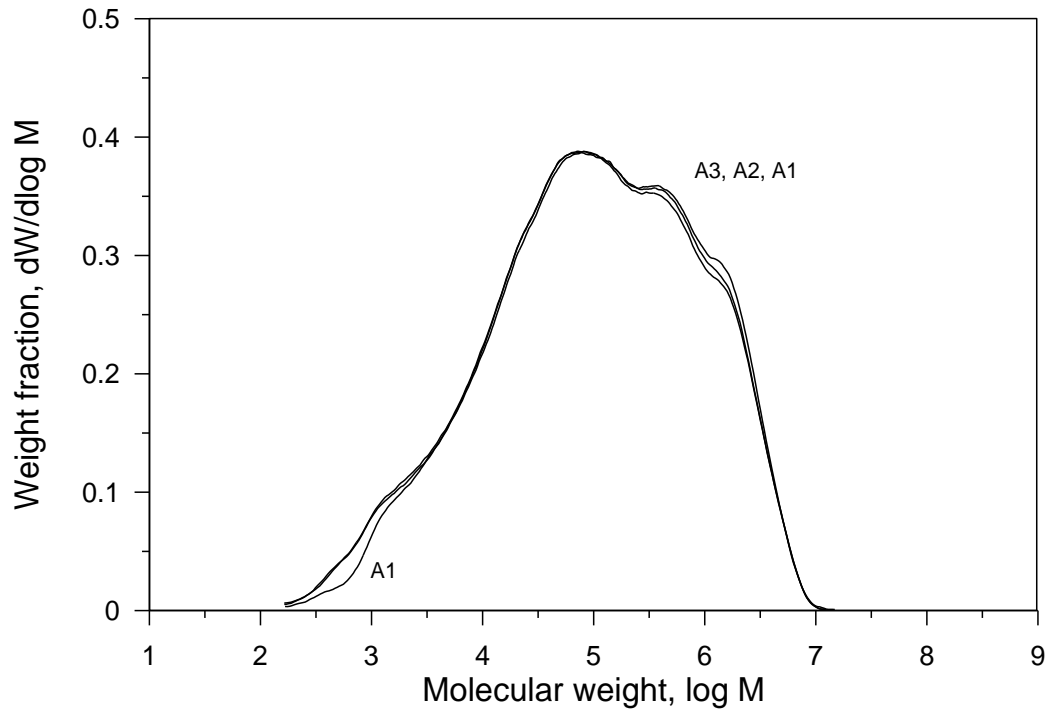
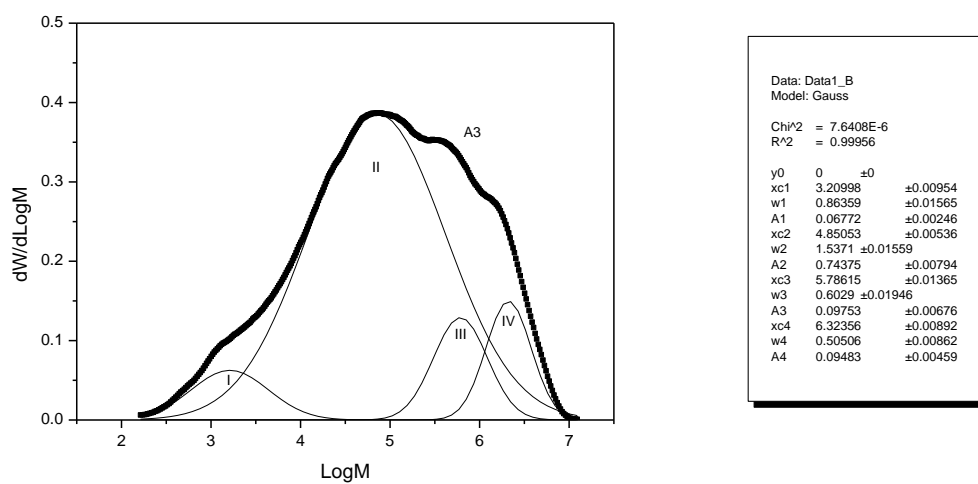


Figure 3.5 - Molecular weight profiles of produced polymers.



(c)

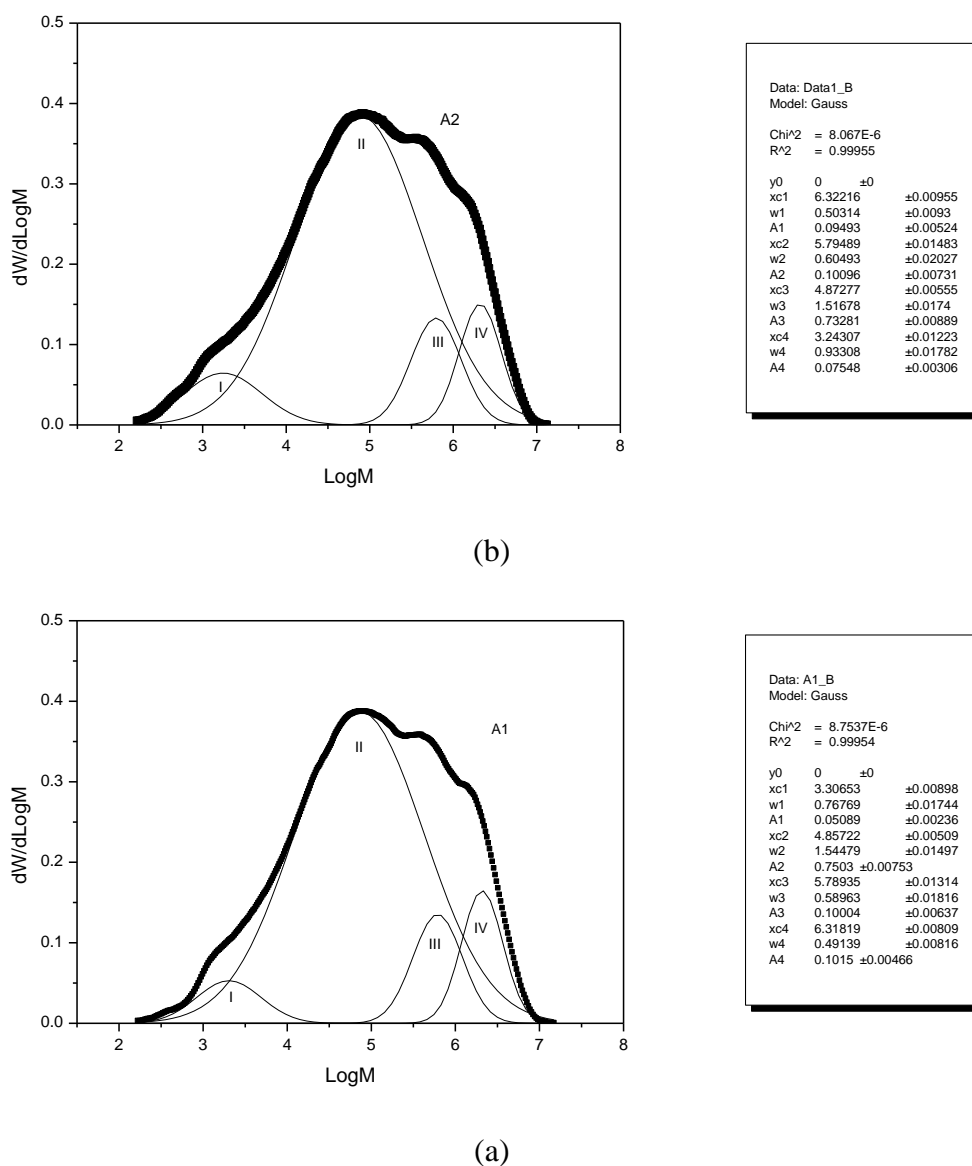


Figure 3.6 - Deconvolution of the molecular weight profiles of produced polymers: a) A1, b) A2 and c) A3.

3.3 CONCLUSIONS

This study established a single step method for polyethylene production that generates a blend of molecular weight distributions with a predominance high and very high molecular weight polyethylene.

CAPÍTULO 4

ESTABILIDADE TÉRMICA E FLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA MASSA MOLAR PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Tecnologia em Metalurgia Materiais Mineração, São Paulo, v. 17, n. 1, p. 71-79, 2020.

RESUMO

Nanocompósitos de polietileno de alta massa molar com argila, grafita ou talco foram produzidos utilizando polimerização *in situ* direta em solvente usando um sistema catalítico tipo Ziegler (TiCl₄ e trietilalumínio em hexano). O polímero produzido apresentou uma massa molar alto e degradação térmica em atmosfera inerte em temperatura acima de 400°C. A degradação térmica do polímero no nanocompósito foi deslocada para altas temperaturas indicando um aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica. Os testes de flamabilidade mostraram um efeito de redução ou atenuação da progressão das chamas para todos os nano-compósitos devido ao efeito de barreira para gases e compostos voláteis.

Palavras-chave

Polietileno; argila; grafita; talco; nanocompósito; polimerização *in situ*; flamabilidade

4.1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos tem recebido considerável atenção nos últimos anos devido à melhoria nas propriedades mecânicas e aumento de estabilidade térmica e resistência ao fogo e a ignição (PAUL e ROBESON, 2008); (SILVA *et al.* 2014). Nanocompósitos de poliolefinas são materiais muito promissores, mas o caráter apolar destes polímeros dificulta a produção deste material, especialmente pelo clássico método de extrusão. Para matrizes poliolefínicas o método de polimerização *in situ* tem se mostrado mais efetivo sobretudo para cargas compostas por argila ou materiais planares (PAUL e ROBESON, 2008). Neste trabalho é enfocada a produção e a caracterização da estabilidade térmica e flamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta massa molar produzidos usando o sistema catalítico convencional de Ziegler-Natta.

Vários estudos focam a estabilidade térmica e a redução da flamabilidade de polímeros em nanocompósitos produzidos por extrusão, entretanto são escassos os estudos sobre a estabilidade térmica de polietileno de alta massa molar em nanocompósitos produzidos por polimerização *in situ* (PAUL e ROBESON, 2008); (SUAREZ *et al.* 2005); (PANDEY *et al.* 2005). (JIN *et al.* 2002) produziram nanocompósitos de polietileno por polimerização *in situ* usando montmorilonita sódica e montmorilonita organofílica intercalada com $TiCl_4$ e ativada com trietil alumínio (TEAL). Os resultados indicaram a obtenção de um polímero com alta massa molar e cristalinidade em torno de 35%. As camadas da argila ficaram bem dispersas na matriz polimérica. (RAMAZANI *et al.* 2009) produziram nanocompósitos de polietileno e montemorillonita modificada por polimerização *in situ*. A argila foi ativada usando triisobutil alumínio (TIBA) ou TEAL a posteriormente $TiCl_4$ e etileno foram usados na polimerização. Foi usado de 2 a 9% de argila e o polímero produzido apresentou temperatura de fusão entre 132 e 133°C, cristalinidade de 66 a 70% e estabilidade térmica ate 400°C. (NIKKHAH *et al.* 2009) investigaram as propriedades de nanocompósitos de polietileno e argila usando

polimerização *in situ* e um catalisador bi-suportado (bentonita e $MgCl_2/TiCl_4$). Os resultados indicaram que as temperaturas de cristalização nos nanocompósitos foram mais altas que o polietileno puro e que houve uma melhoria na estabilidade térmica do polímero, causada pela boa dispersão e esfoliação da argila. (ABEDI *et al.* 2013) produziram nanocompósitos de polietileno e argila por polimerização *in situ* usando $TiCl_4$, TEAL e um organo-metálico modificado butil octil magnésio (BOM) como catalisador. As camadas da argila foram esfoliadas o que melhorou a estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polietileno puro.

O objetivo deste estudo é a produção de nanocompósitos de polietileno de alta massa molar e carga mineral composta por argila, grafita ou talco usando polimerização *in situ* diretamente no solvente com um sistema catalítico do tipo Ziegler (HAAG e SILVA, 1991), sem suporte para o catalisador, e caracterizar a estabilidade térmica e flamabilidade dos nanocompósitos obtidos.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais

Como carga mineral na produção dos nanocompósitos foi usado: i) argila bentonita (fração verde macia) oriunda do depósito da Companhia Brasileira Bentonita (CBB) em Vitória da Conquista (Bahia), ii) grafita em pó comercial da Windauto Ind. e Com. Ltda e iii) talco comercial da *Johnson & Johnson*. Para dar um caráter organofílico à argila bentonítica desagregada, esta foi tratada com brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide) da Vetec, conforme descrito por (VALENZUELA-DIAZ, 1994). A grafita foi usada diretamente como comercializada e o talco foi tratado termicamente a 450°C para remoção de aromatizantes e outros produtos orgânicos.

Para as reações de polimerização os reagentes usados foram: etileno (99,99%, White Martins SA), nitrogênio (99,99%, White Martins SA), hexano (99,99%, Merck), solução de $TiCl_4$ (1 mol/L em cloreto de metileno em hexano, Sigma-Aldrich), solução de trietilalumínio (TEAL) (93% Sigma-Aldrich), sódio metálico (99,99%, Merck), benzofenona (99,99%, Merck) e etanol (99,99%, Merck).

4.2.2 Produção de polímeros e nanocompósitos

As reações de polimerização de etileno foram realizadas em um reator de 250 mL da Parr Instruments (Série 4560) que tem entrada de gás, ajuste de velocidade de agitação e controle de temperatura (Figura 4.1).



Figura 4.1 - Sistema reacional para produção de polietileno e nanocompósitos.

Inicialmente o reator foi purgado com nitrogênio, 150 mL de hexano seco foi adicionado. Na produção de nanocompósitos a carga mineral seca foi introduzida nesta etapa.

Em seguida, uma solução de TiCl_4 em hexano (0,3 ou 0,8 mL de TiCl_4 em 10 mL de hexano) e uma solução de TEAL em hexano (0,9, 1,8 ou 2,6 mL de TEAL em 10 mL de hexano) foram adicionadas para atuarem como catalisador. A injeção de etileno neste sistema iniciou a polimerização que foi descontinuada após 60 ou 90 minutos por despressurização do reator e adição de 10 mL de etanol. As polimerizações foram realizadas em temperatura entre 77 e 85°C com agitação constante de 190 rpm e pressão entre 2,1 e 2,7 bar. Depois de encerrada a reação, o conteúdo do reator foi filtrado a vácuo e lavado usando etanol e depois água destilada para remover o hexano e os resíduos catalíticos. Após esta operação, o polímero foi seco a 80°C durante 24 horas. A razão molar (Al/Ti) utilizada na polimerização foi de 20 ou 29. As condições experimentais para a síntese dos nanocompósitos estão sumarizadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições experimentais usadas nas reações de polimerização.

Teste	Sólido	Temp. (°C)	Tempo reação (min)	Veloc. agitação (rpm)	Vol. TiCl ₄ (mL)	Vol. TEAL (mL)	Massa da carga (g)
B1	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,03
B2	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,05
B3	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,14
B4	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,2
B5	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,3
B6	Argila	85	90	190	0,4	1,3	0,1
B7	Argila	85	90	190	0,4	1,3	0,2
G1	Grafit	85	90	190	0,8	2,6	0,3
G2	Grafit	85	90	190	0,8	2,6	0,3
T1	Talco	85	90	190	0,8	2,6	0,3

4.2.3 Caracterização da carga mineral e dos nanocompósitos

As cargas minerais dos nanocompósitos (argila, grafita e talco) foram caracterizadas previamente aos testes de polimerização. A análise química dos maiores constituintes da argila *in natura* (fração verde macia) foi realizada usando fluorescência de raios X com o equipamento S2 Ranger da Bruker. Foram feitos também os testes para caracterização de argilas baseados na extração solução Mehlich 1 (HCl 0,05mol/L e H₂SO₄ 0,0125mol/L) como extrator de Na e K trocável e solução de KCl 1mol/L para a extração de Ca, Mg e Al trocáveis. A determinação dos elementos nos extratos e matéria orgânica foram feitas por volumetria ou es-petrofotometria. A composição mineralogia das cargas foram avaliadas por

difração de raios X utilizando os difratômetros Shimadzu XRD-6000 e Olympus BTX-485, ambos operando com fonte de cobre. A estabilidade térmica da argila organofílica foi avaliada usando análise termogravimétrica (ATG) (com Shimadzu TGA-50) em atmosfera inerte com nitrogênio, para taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min. A argila foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura usando o MEV Hitachi S-3200H.

As temperaturas de fusão dos polímeros nos nanocompósitos foram obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando o Shimadzu DSC-50, em atmosfera inerte com nitrogênio. A cristalinidade dos polímeros (χ_c) foi estimada a partir da entalpia de fusão das amostras ($\Delta H_{Amostra}^0$ estimada como a área sob o pico endotérmico/taxa de aquecimento) utilizando como referência o valor de ΔH_f^0 igual a 293 J/g para polietileno de alta massa molar (PEAD) 100% cristalino, corrigidos para as massas de polímero contidas nos nanocompósitos:

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_{Amostra}^0}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada com ATG em atmosfera inerte usando o DTG-60H da Shimadzu e taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min. A cinética para degradação térmica da maior parte dos polímeros pode ser descrita como um processo de uma única etapa pela equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.2)$$

onde α é a conversão ($\alpha = (m_i - m_T) / (m_i - m_f)$), m_T é a massa na temperatura T, m_i é a massa inicial e m_f é a massa final), E_a é a energia de ativação de Arrhenius, A é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, e $f(\alpha)$ é o modelo matemático da reação. Neste estudo a energia de ativação aparente para a degradação do polímero foi estimada usando ATG para distintas taxas de aquecimento usando Shimadzu TGA-50, sob atmosfera inerte de nitrogênio. A energia de ativação foi estimada usando o método de Ozawa-Flynn-Wall para conversões entre 20 e 90%, através do gráfico de Arrhenius da taxa de aquecimento

(β) e da temperatura para conversões definidas (T_i). A inclinação do gráfico $\ln \beta$ versus $1/T_i$ é E_a/R (BRUCE PRIME *et al.* 2009).

A cristalinidade dos polímeros nos nanocompósitos foram qualitativamente avaliadas usando DRX, pois sabe-se que a fração cristalina do polietileno gera um padrão de difração caracterizado por dois picos para 2θ igual a 22 e 24 graus, correspondentes aos planos (110) e (200) da estrutura cristalina ortorrômbica e a componente amorfa gera um halo para 2θ entre 20 e 25 graus. Estas características podem ser vistas mais claramente no gráfico $s^2I(s)$ versus s , onde $s = 2\sin \theta/\lambda$, I é a intensidade do sinal (em contagens por segundo) e λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (ALEXANDER, 1970).

Para avaliação da flamabilidade das amostras de polímero e nanocompósitos foi realizado um teste simples, não padronizado, devido à reduzida massa de material disponível, mas que fornece indícios sobre esta propriedade (TANG e LEWIN, 2008); (HULL, *et al.* 2008). Corpos de prova circulares foram confeccionados usando um molde de 13 mm de diâmetro, 0,02 gramas de cada amostra e uma pressão de 2 kN. Estas pastilhas foram colocadas em contato, na horizontal, com a chama de um bico de Bunsen por 3 segundos e o tempo de queima, assim como o aspecto do resíduo, foi avaliado.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização da carga mineral

A análise química dos maiores constituintes da argila bentonítica *in natura* é apresentada na Tabela 4.2. Nota-se predominância de silício, alumínio, ferro e magnésio. As análises dos extratos da argila mostram que o cátion trocável predominante é Mg^{2+} seguido de Ca^{2+} . A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila é muito alta, compatível com a presença de montmorilonita. Nota-se também a presença de considerável teor de matéria orgânica nesta argila.

Tabela 4.2 - Análise química da argila *in natura* da CBB (fração verde macia).

Elementos	(%)
SiO ₂	61,4
Al ₂ O ₃	21,9
Fe ₂ O ₃	10,3
MgO	5,30
TiO ₂	0,494
CaO	0,188
Cr ₂ O ₃	0,162
Total	99,7

A caracterização da argila proveniente da Companhia Brasileira de Bentonita, usada neste estudo, após realização do processo de tratamento químico (organofilização), está resumida na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Caracterização da argila da Companhia Brasileira de Bentonita, usada neste estudo após tratamento.

PARÂMETROS		RESULTADOS	
Acidez ativa	pH	4,8	(em água)
Bases trocáveis:	K	0,08	(cmol _c /dm ³)
	Ca	8,00	(cmol _c /dm ³)
	Mg	30,50	(cmol _c /dm ³)
	Na	1,22	(cmol _c /dm ³)
Acidez trocável ou alumínio trocável	Al	19,6	(cmol _c /dm ³)
Acidez total ou potencial	H+Al	20,02	(cmol _c /dm ³)
Capacidade de troca de cátions (CTC)	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + K ⁺ + Na ⁺ + H + Al	59,82	(cmol _c /dm ³)
Saturação por bases (V)		67	(%)
Matéria orgânica		6,73	(g/kg)

A Figura 4.2 mostra os padrões de difração as cargas minerais usadas neste estudo. O padrão da argila mostra a presença dos picos característicos da montmorilonita ((Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH₂.nH₂O)) e caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄). Nota-se que o pico característico da argila ocorre em 2θ igual a 5,6 e corresponde a uma distancia basal de 1,58 nm. Os padrões de difração da grafita e do talco comerciais indicam a presença quase que exclusiva dos minerais respectivo, grafita e talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂).

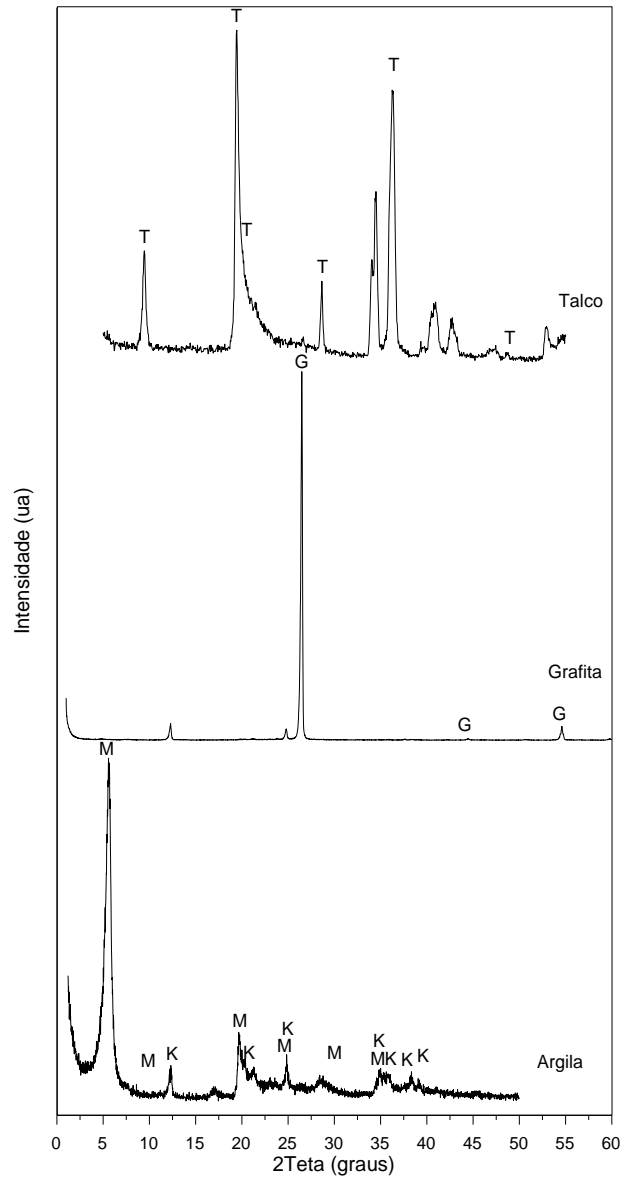


Figura 4.2 - Padrão de difração das cargas inorgânicas (argila, grafita e talco). Minerais identificados: M-montmorilonita K-caolinita, G- grafita e T-talco.

A Figura 4.3 mostra as imagens em elétrons secundários da argila *in natura*. Nota-se a estrutura porosa e composta por camadas, característica de presença de montmorilonita.

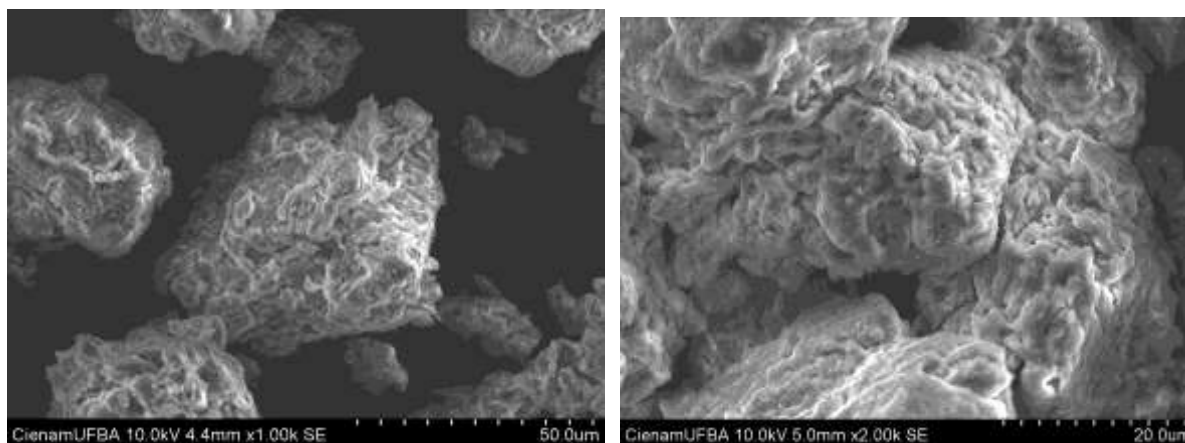
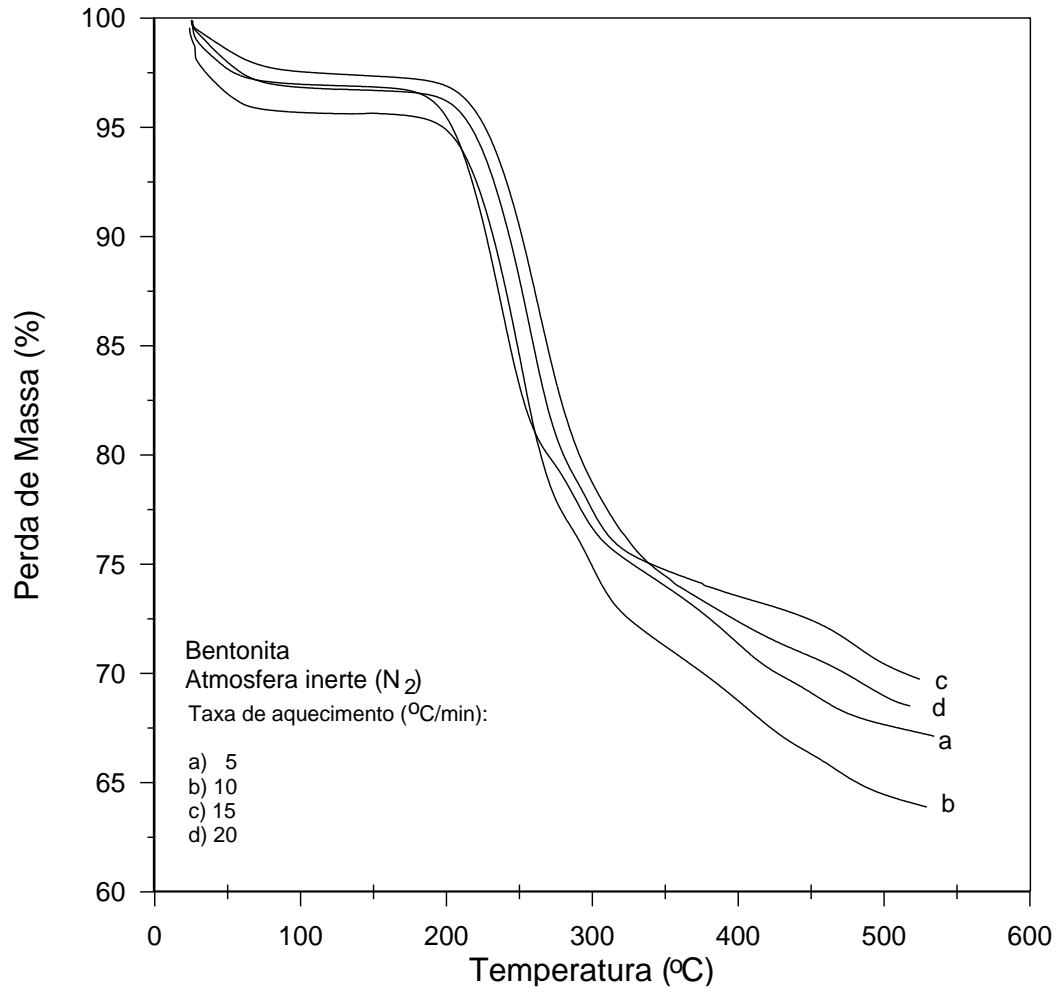


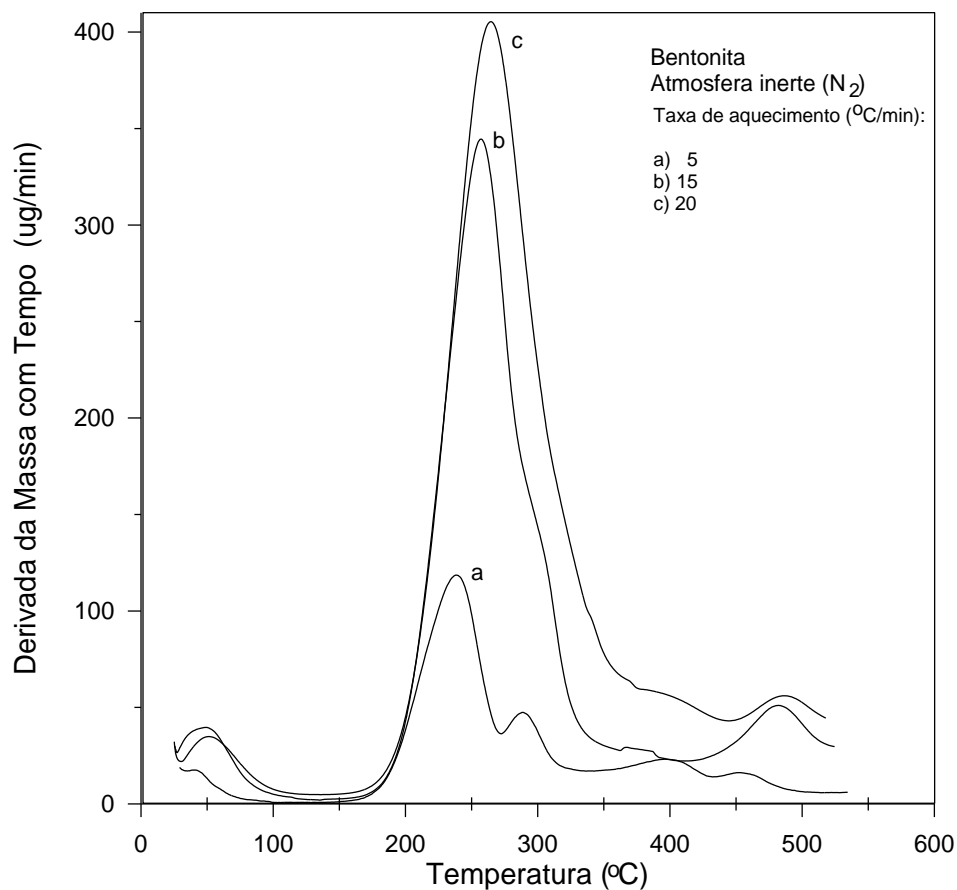
Figura 4.3 - Imagens em elétrons secundários da argila *in natura* (fração verde macia da CBB).

A análise termogravimétrica para a argila organofílica, tratada com Cetremide, em atmosfera inerte (Figura 4.4) mostra que a argila apresenta perda de massa em três etapas: i) entre 20 e 90°C, que corresponde à perda de água adsorvida que volatiliza em baixas temperaturas, ii) entre 200 e 350°C perda da água estrutural e volatilização de compostos orgânicos e iii) na região acima de 350°C que corresponde à desidroxilação da montmorilonita.



(a)

Figura 4.4 - Degradação térmica da argila organofílica: a) Análise termogravimétrica (ATG).



(b)

Figura 4.4 - Degradação térmica da argila organofílica: b) Derivada da massa com a temperatura (DTG).

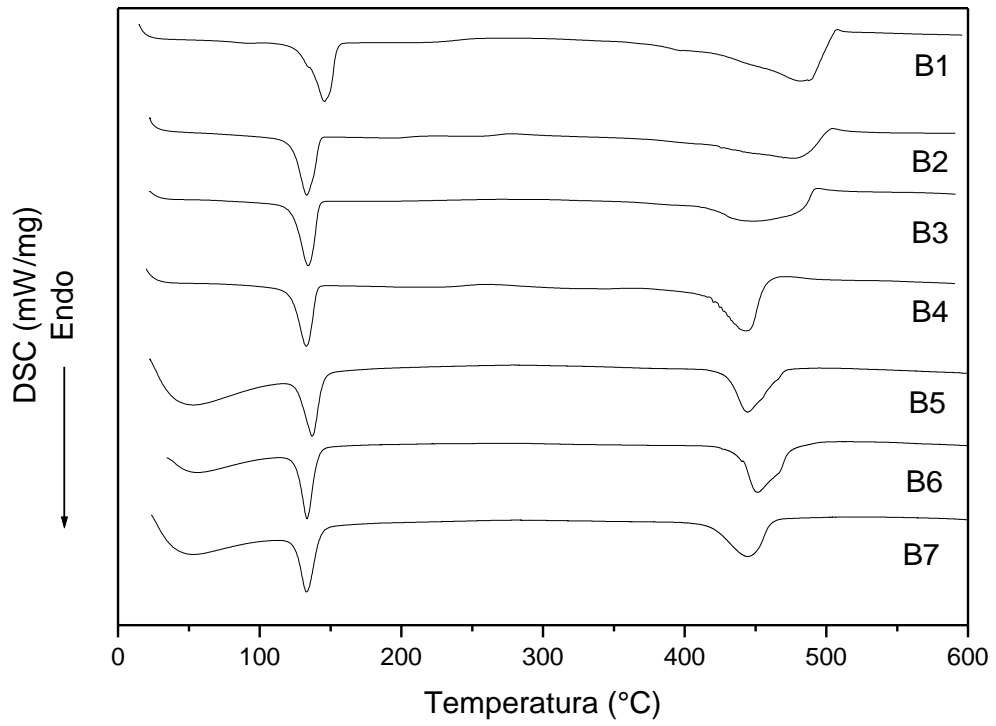
4.3.2 Caracterização dos nanocompósitos

As massas dos nanocompósitos produzidos nos testes de polimerização estão sumarizadas na Tabela 4.4, nota-se que este valor variou 1,23 a 10,74 g. A fração de massa de sólido residual das amostras de nanocompósitos após a degradação térmica a 500°C em atmosfera oxidante indicam um valor considerável de sólidos. Foi observado que as amostras

de nanocompósitos B1 a B6 têm cerca de 4,0 a 16,4% de resíduos sólidos, enquanto as amostras de nanocompósitos G1, G2 e T1 têm cerca de 8, 11,1 e 5,6% de resíduos sólidos. Estes sólidos são compostos pela carga mineral e resíduo de alumínio e titânio usados como catalisador.

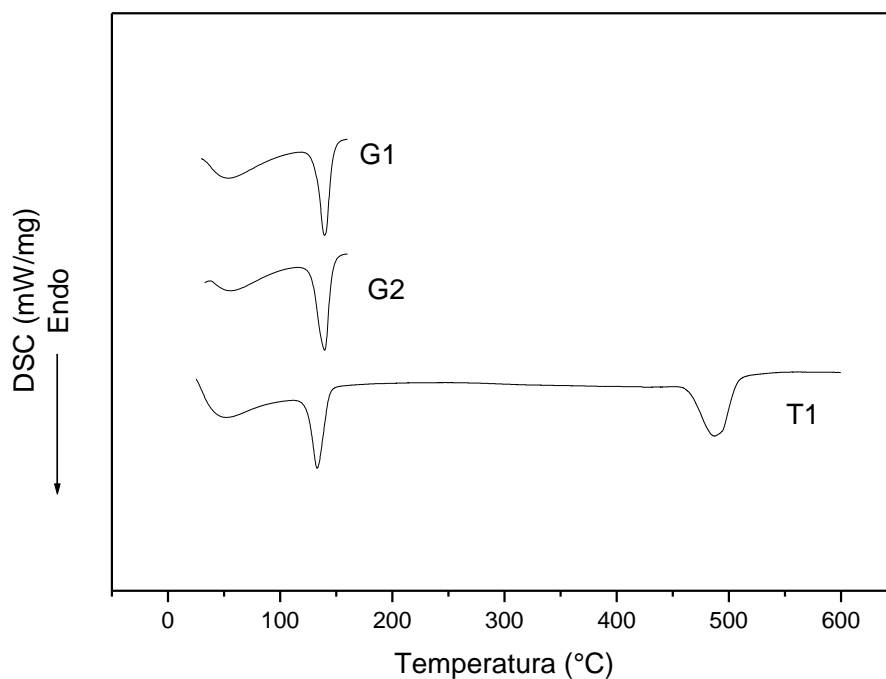
Tabela 4.4 - Características dos nanocompósitos produzidos por polimerização *in situ*.

Teste	Sólidos				
	Massa produzida, (g)	após queima a 500°C (%)	Temperatura de fusão, (°C)	Entalpia de fusão, δh_m (j/g)	Cristalinidade, (%)
B1	1,68	4,6	146,2	-	-
B2	1,96	5,4	133,7	-	-
B3	2,40	16,4	134,9	-	-
B4	2,46	9,1	133,8	-	-
B5	5,67	6,8	137,4	128,6	47
B6	2,62	4,0	133,6	158,5	56
B7	1,23	-	133,4	130,6	-
G1	3,82	8,0	140,1	153,2	57
G2	10,74	11,1	140,1	149,5	57
T1	5,29	5,6	133,3	160,6	58



(a)

Figura 4.5 - DSC dos nanocompósitos: a) com argila (B1).



(b)

Figura 4.5 - DSC dos nanocompósitos: b) com grafita (G1 e G2) e talco (T1).

As curvas de DSC para atmosfera inerte são mostradas nas Figuras 32a e 32b. Nota-se a presença de eventos endotérmicos em baixa temperatura (fusão) e em alta temperatura (degradação térmica dos polímeros). A temperatura de fusão do polímero nos nanocompósitos apresentou uma variação de 133 a 146°C, confirmando a presença de polietileno de alta massa molar em todos os casos e o grau de cristalização do polímero nos nanocompósitos esta em torno de 57% (Tabela 4.4).

Os padrões de raios X da argila *in natura*, organoflizada e no nanocompósito polietileno/argila, na região de baixo ângulo (Figura 4.6) mostram que houve um deslocamento das camadas da argila (*in natura*: $2\theta = 5.6$ graus e $d = 1.58$ nm, tratada: $2\theta =$

4.7 graus e $d = 1.88$ nm, no nanocompósito: $2\theta = 4.5$ graus e $d = 1.96$ nm) indicando intercalação no processo de organofilização e polimerização.

A Figura 4.6 mostra as difrações de raios-X da argila *in natura*, da argila tratada com Cetremide e da argila após a polimerização.

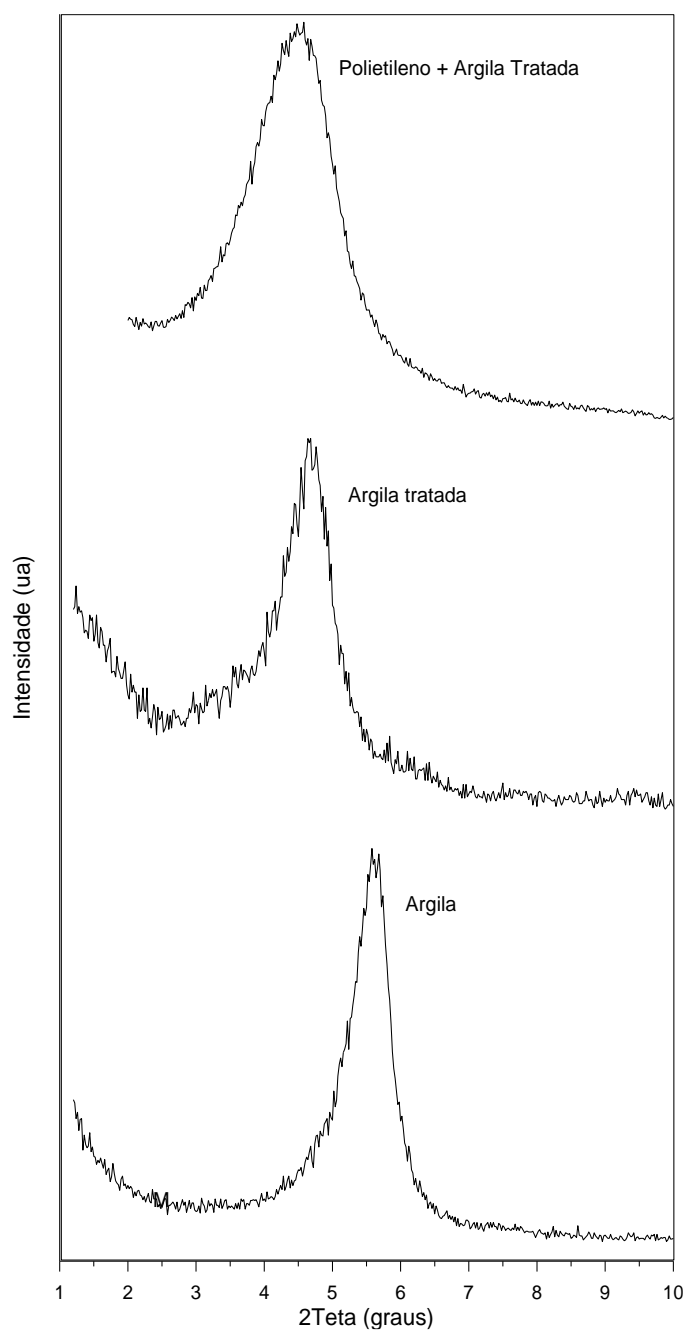


Figura 4.6 - Padrão de difração: argila *in natura*, argila tratada com Cetremide e argila após a polimerização.

A Figura 4.7 mostra as difrações de raios X dos nanocompósitos polietileno-argila e compara com o padrão de difração obtido para polietileno de alta massa molar puro, também produzido em laboratório (ALEXANDER, 1970). Observa-se para todos os casos que os dois picos característicos da cristalização ortorrômbica estão presentes. Nota-se também o halo característico da presença de estrutura amorfa e que as proporções destas regiões com os picos são análogas para todas as amostras.

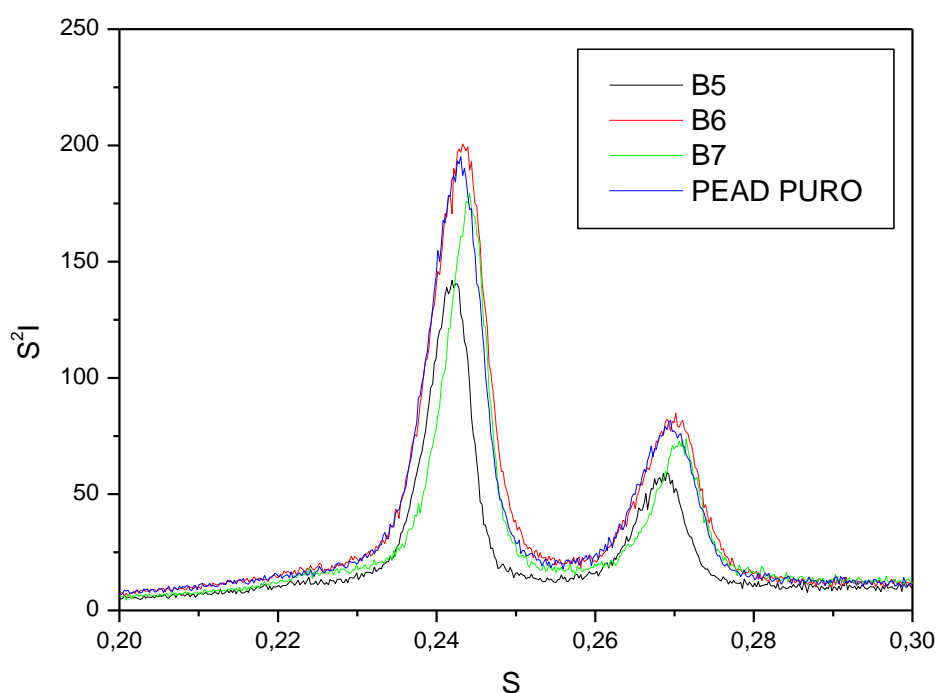


Figura 4.7 - Curvas de $s^2I(s)$ (em c.p.s./Å²) versus s , onde $s = 2\sin\theta/\lambda$ (em Å⁻¹), dos nanocompósitos (B5, B6 e B7) e do polímero (PEAD PURO).

A Figura 4.8 mostra a análise termogravimétrica para o polietileno obtido em laboratório e o nanocompósito com argila produzido por polimerização *in situ* em atmosfera inerte. Pode-se notar que ambas amostras degradam em uma única etapa que inicia próximo de 350°C e termina próximo de 500°C. Nota-se, entretanto, que a amostra com carga mineral

(nanocompósito) apresenta um pequeno deslocamento para direita indicando uma maior estabilidade térmica.

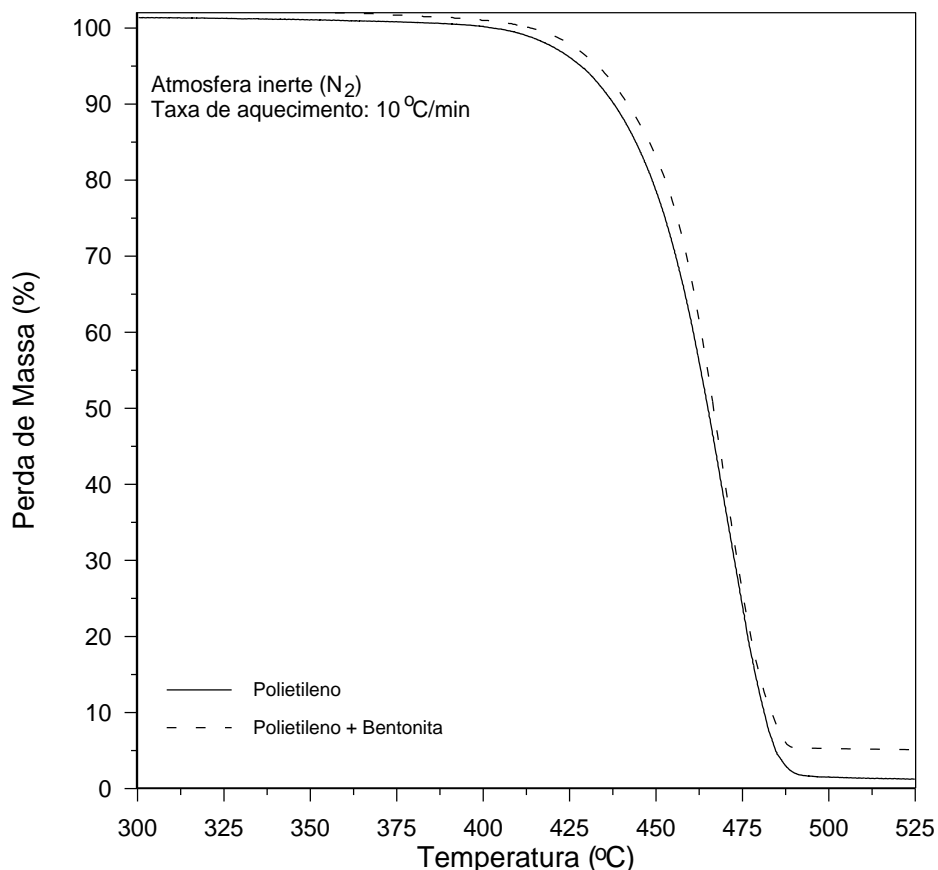
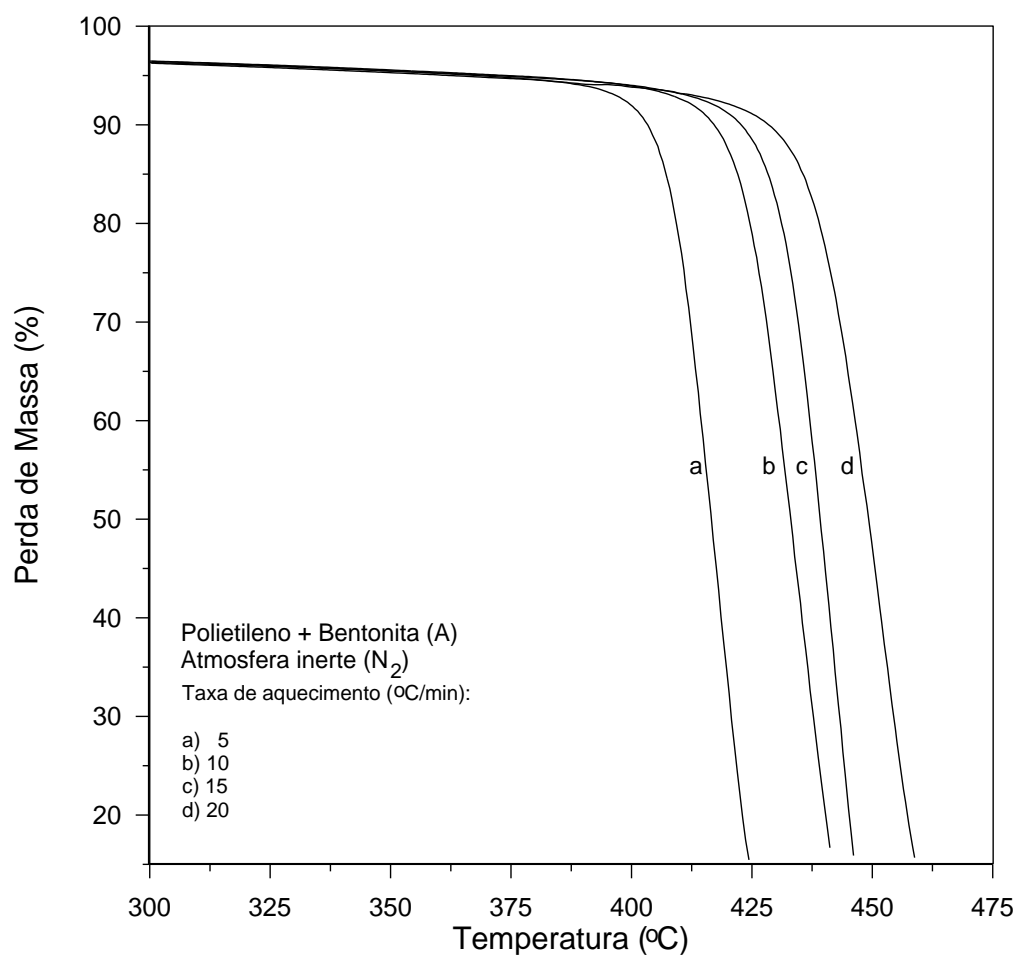


Figura 4.8 - Degradação térmica do polímero puro e do nanocompósito com argila.

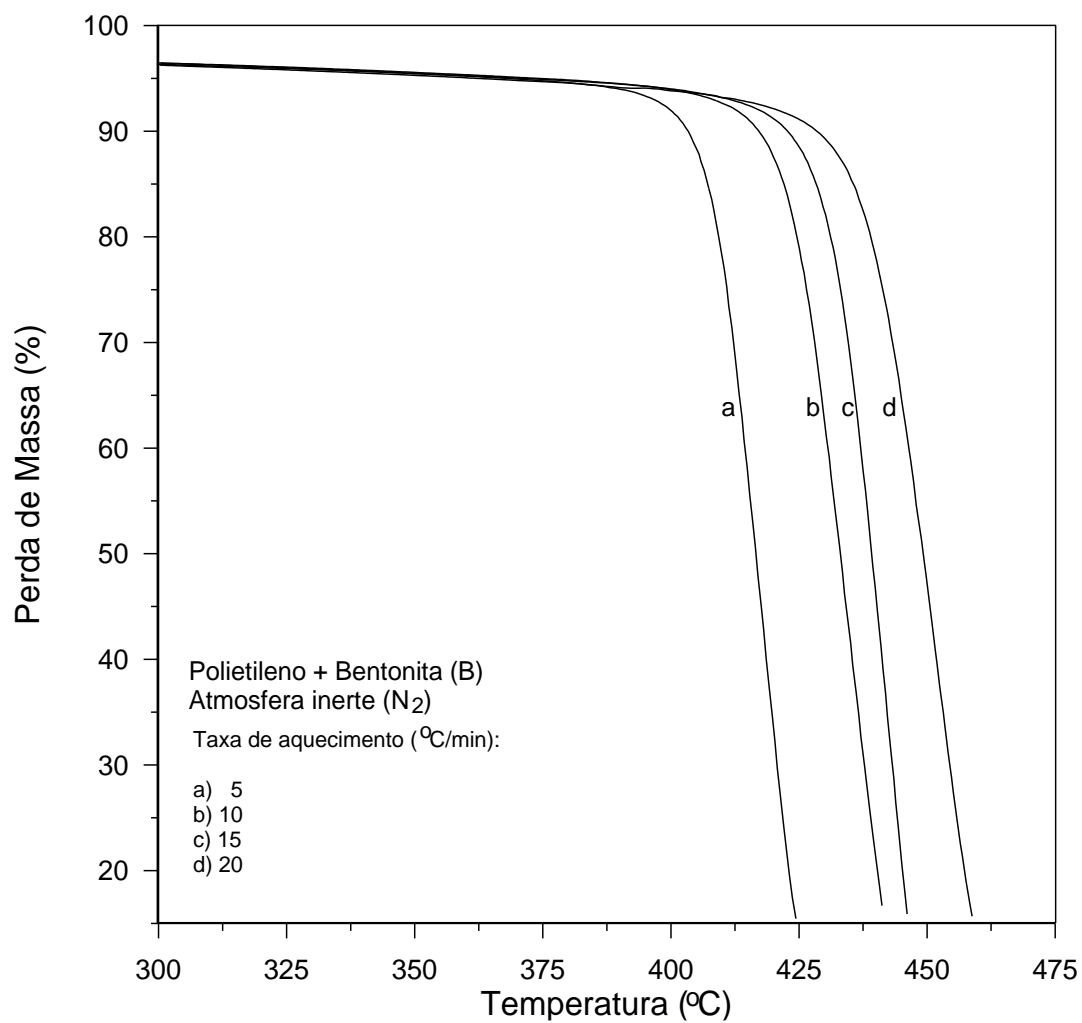
As Figuras 4.9a a 4.9d mostram as curvas de análise termogravimétrica para degradação dos nanocompósitos em atmosfera inerte para quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C/min). Nota-se que a degradação tem início próximo de 400°C mas apresentam comportamentos diferentes para cada carga usada. A energia de ativação aparente para a degradação térmica dos nanocompósitos é mostrada na Figura 4.10 em função da conversão. Nota-se um valor próximo de 200 kJ/mol para os nanocompósitos com argila e cerca de 300 kJ/mol para os nanocompósitos com grafita, Estes valores são mais altos que os valores encontrados na literatura para polietileno de alta massa molar, indicando que há uma melhoria

na estabilidade térmica do polímero nos nanocompósitos (KHAGHANIKAVKANI e FARID, 2011).



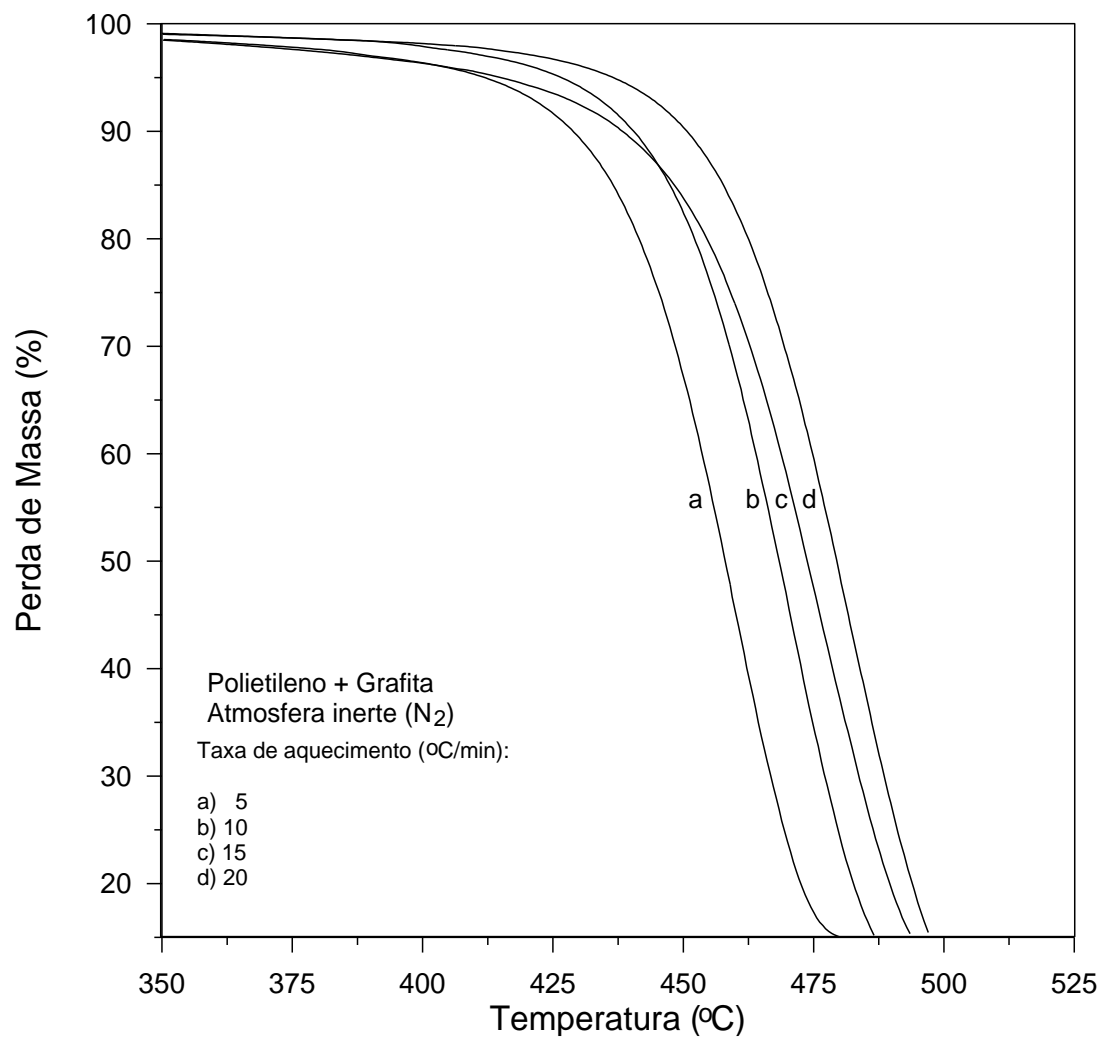
(a)

Figura 4.9 - Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: a) polietileno-argila (A).



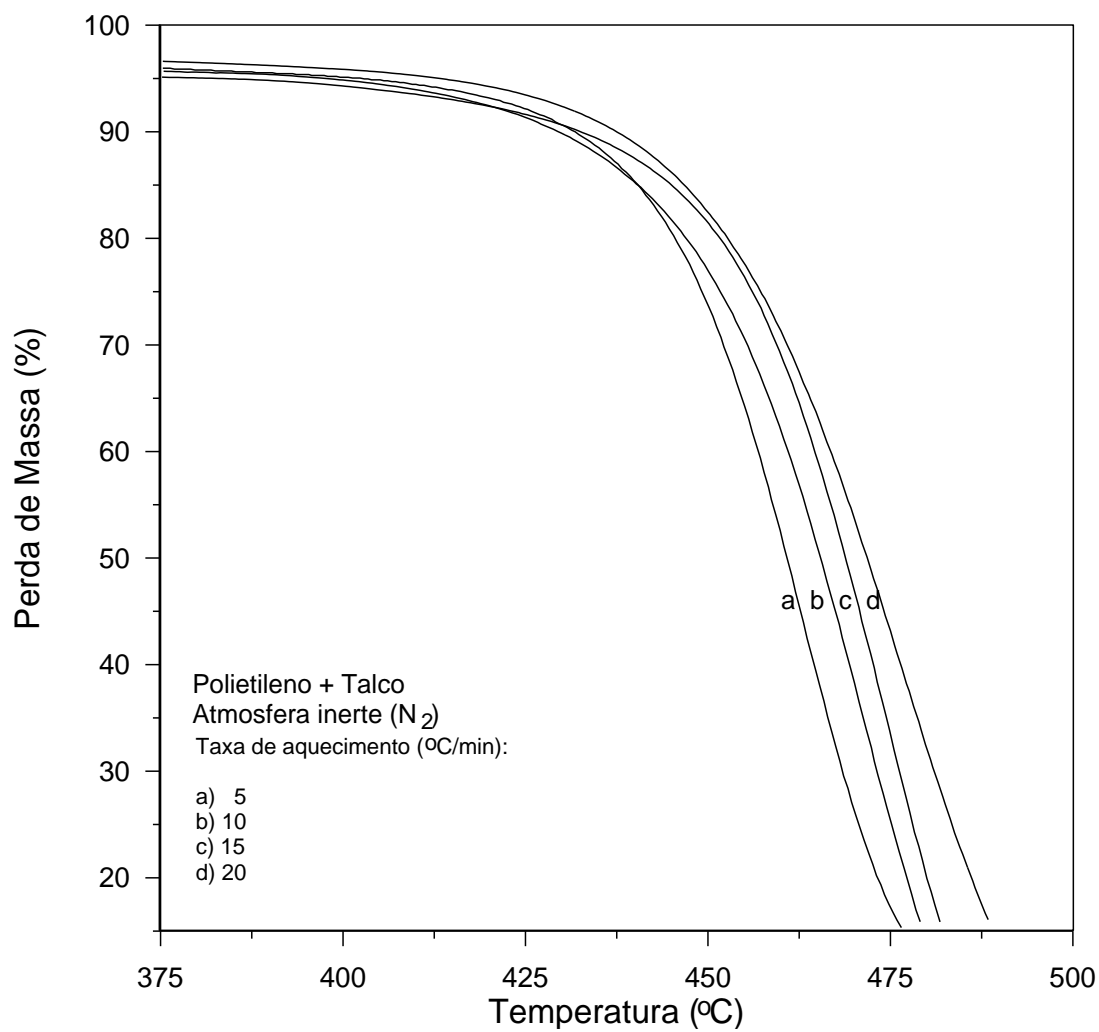
(b)

Figura 4.9 - Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: b) polietileno-argila (B).



(c)

Figura 4.9 - Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: c) polietileno-grafita.



(d)

Figura 4.9 - Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos: d) polietileno-talco.

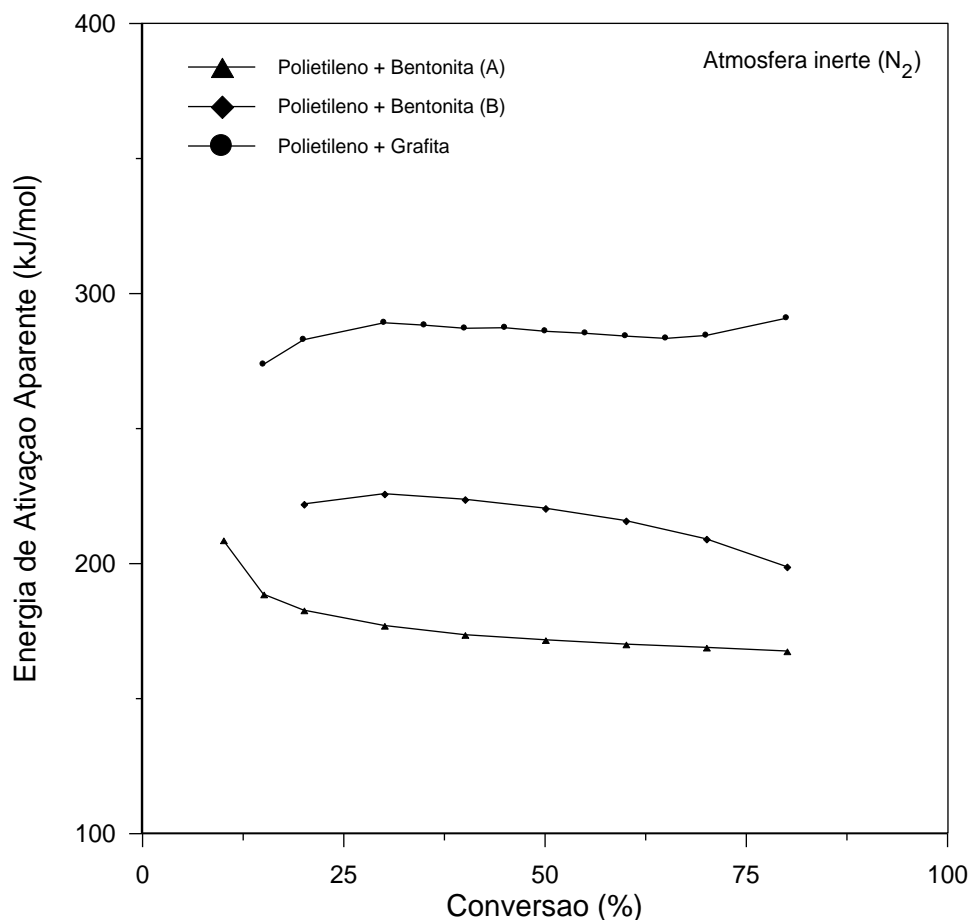


Figura 4.10 - Energia de ativação aparente para degradação térmica do polímero nos nanocompósitos em função da conversão.

A Tabela 4.5 mostra os resultados de tempo de queima para o polietileno puro e para os nanocompósitos. A amostra de polímero puro (A1) queimou totalmente em 5 segundos, ocorrendo o consumo de toda o material. Todas as amostras de nanocompósitos com argila (B2 a B6) queimaram parcialmente (apagaram após certo tempo de queima deixando material remanescente) e o tempo que resistiram foi entre 7 e 20 segundos. A amostra de nanocompósitos com grafita (G1) não queimou (iniciou e parou) e a amostra G2 queimou por 30 segundos. A amostra de nanocompósitos com talco (T1) queimou por 30 segundos. Os valores obtidos no teste mostraram que o aumento do teor de argila organofílica nos sistemas teve uma tendência em aumentar o tempo de queima e que os nanocompósitos com grafita e

talco apresentaram tempos de queima semelhantes e superiores aos tempos de queima dos nanocompósitos com argila organofílica. Essas mudanças na forma de como o polímero queima no nanocompósito ocorre devido formação de uma camada de carga mineral que atua como barreira, atuando como isolantes aos produtos voláteis de degradação (TANG *et al.* 2008), (HULL *et al.* 2008).

Tabela 4.5 - Resultados dos tempos de queima do teste de flamabilidade.

Amostra	Tempo de queima (s)	Observação
A1	5	Queima total
B2	13	Queima parcial, chama extinguiu
B3	17	Queima parcial, chama extinguiu
B4	7	Queima parcial, chama extinguiu
B5	20	Queima parcial, chama extinguiu
B6	15	Queima parcial, chama extinguiu
G1	5	Queima incipiente, chama extinguiu
G2	30	Queima total
T1	30	Queima total

4.4 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de polietileno e argila, grafita e talco foram produzidos usando polimerização direta em solventes com um sistema catalítico do tipo Ziegler (TEAL e $TiCl_4$). Os nanocompósitos foram caracterizados demonstrando que polietileno de alta massa molar e com cristalinidade de cerca de 57% foram obtidos. A degradação térmica em atmosfera inerte

do polietileno puro obtido tem início em temperatura acima de 400°C enquanto o polietileno nos nanocompósitos apresentou um deslocamento para região de altas temperaturas indicando um aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica. Os testes de inflamabilidade mostraram um efeito de redução ou atenuação da progressão das chamas para os nanocompósitos (tanto com argila quanto com grafita ou talco) devido ao efeito de barreira para gases e compostos voláteis.

CAPÍTULO 5

THERMAL STABILITY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE-CLAY NANOCOMPOSITES PRODUCED BY *IN SITU* SOLVENT POLYMERIZATION

Materials Research, vol.22, n.6, p.1-8, 2019.

ABSTRACT

High density polyethylene and high density polyethylene-clay nanocomposites were produced using direct solvent polymerization and a Ziegler catalyst system (TiCl_4 and triethylaluminum in hexane). The produced polymer has a high average molecular weight and a multimodal molecular weight distribution composed of four distributions including a very high molecular weight component. The laboratory polymer has a thermal stability in inert atmosphere similar to the commercial high density polyethylene produced by Braskem. In oxidant atmosphere the produced polymer presents three thermal oxidation events above 400°C due to the combustion of low, medium and high molecular weight molecules. The thermal oxidation of the nanocomposites is shifted for high temperatures indicating an improvement in the thermal stability of the polymeric matrix due to the clay barrier effect for gases and volatile compounds.

Keywords

Polyethylene; Nanocomposite; Thermal degradation; Clay; *In situ* polymerization

5.1 INTRODUCTION

Polymer-clay nanocomposites have received considerable attention in recent years due to their excellent mechanical and barrier properties. Polyolefines-clay nanocomposites are a very promising material, but the non-polar characteristic of these polymers makes the production of nanocomposites a challenging task (PAUL e ROBESON, 2008; CAMARGO *et al.* 2009). Nowadays melt and solution intercalation are the most popular methods for nanocomposite production using a polymeric matrix that contains polar groups (ARAUJO *et al.* 2007; BARBOSA *et al.* 2012; SILVA *et al.* 2014). However, for a polyolefin matrix the *in situ* polymerization is the most effective method in clay exfoliation and in the production of nanocomposites (PAUL e ROBESON, 2008). In this study the production and the thermal stability of high density polyethylene produced using the conventional Ziegler-Natta catalyst system is addressed.

Several studies discuss the thermal stability of polymers in nanocomposites. The thermal degradation of polyethylene-clay nanocomposites produced by melt processing improves the stability and reduces inflammability due to the barrier effect and the charring process (PANDEY *et al.* 2005; PAUL e ROBESON, 2008). The thermal stability of high density polyethylene-clay nanocomposites produced by *in situ* polymerization has received less attention and only a few papers discuss this topic.

JIN *et al.* 2002 produced polyethylene nanocomposites by *in situ* polymerization using (i) sodium and (ii) organophilically modified montmorillonites intercalated with TiCl_4 and activated by triethyl aluminum (TEAL). The results indicated an average molecular weight of 102800 and 204600 and cristallinity of 37 and 34%, respectively. The silicate layers were well dispersed in the polymer matrix.

RAMAZANI *et al.* 2009 produced polyethylene nanocomposites by *in situ* polymerization using a modified montmorillonite. The clay was activated using trisobutil

aluminum (TIBA) or TEAL and after TiCl_4 and ethylene was used in the polymerization. They used 2 to 9% clay and the produced polymer had a melting temperature between 132 and 133°C, crystallinity of 66 to 70%, and exhibited thermal stability until 400°C.

NIKKHAH *et al.* 2009 investigated the properties of polyethylene/clay nanocomposites using the *in situ* polymerization and bi-supported catalyst (bentonite clay and $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$). The results indicated that the crystallization temperatures of the nanocomposites were significantly higher than that of pure polyethylene. There was an improvement in the thermal stability of the polymers. The good dispersion and exfoliation of the clay during the polymerization were responsible for obtaining improvements in the reinforcing properties of the clay in the polymer matrix.

ABEDI *et al.* 2013 produced polyethylene/clay nanocomposites via *in situ* polymerization using TiCl_4 , TEAL and organometallic modifier butyl octyl magnesium (BOM) as the catalyst. The clay silicate layers were completely exfoliated in the polymer matrix. The thermal properties of the nanocomposites produced indicated the improved thermal stability of the nanocomposites when compared with pure polyethylene.

The purpose of this work is to produce a high density polyethylene and high density polyethylene-clay nanocomposites using direct solvent polymerization with a Ziegler type catalyst system (HAAG e SILVA, 1991), without catalyst support, and to characterize the polymers obtained and their thermal stability.

5.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

5.2.1 Materials

The materials used in the present study includes a reference material which was a commercial high density polyethylene produced by Braskem PE2 using the slurry-Mitsubishi process, a Ziegler-Natta catalyst (diethylaluminum chlorid, DEAC), co-catalysts

(ethylaluminium sesquichloride, EASC and triethylaluminum, TEAL) and hexane as the solvent. This process uses controlled operating conditions and: i) parallel reactors for the production of the polymer with bimodal molecular weight distribution and ii) reactors in series, for the production of polymers with a monomodal molecular weight distribution. In the present case the sample BS002W is a bimodal resin and the sample JVU060 is a monomodal resin.

For the production of the polymer and nanocomposites the reactants used were: ethylene (99,99%, White Martins SA), solution of TiCl_4 (1 mol/L in methylene chloride, Sigma-Aldrich), solution of triethylaluminum (93% Sigma-Aldrich), ethanol (99.99%, Merck), hexane (99.99%, Merck), metallic sodium (99.99%, Merck), benzophenone (99.99%, Merck), nitrogen (99.99 %, White Martins SA) and Nanomer ® I.44 P (Sigma Aldrich), which is 35-45 wt% dimethyl dialkyl (C14-C18) amine montmorillonite clay with particle size finer than 20 μm .

5.2.2 *Production of polymers and nanocomposites*

The ethylene polymerization reactions were carried out in a 250 mL stainless steel bench top Parr Instruments stirred reactor (Series 4560), which had a gas inlet, stirring speed adjustment and temperature control. Initially the reactor was purged with N_2 and 150 ml of dry hexane was added, then a hexane solution of TiCl_4 (0.3 or 0.8 mL of TiCl_4 in 10 mL of hexane) and a hexane solution of TEAL was added (0.9, 1.8 or 2.6 mL of TEAL in 10 mL of hexane) as catalyst and co-catalyst. The molar ratio (Al/Ti) was 20 or 29. The injection of ethylene in this system initiated the polymerization that was discontinued after 60 or 90 minutes by reactor depressurizing and the addition of 10 mL of ethanol. The polymerizations were carried out at a temperature between 77 or 85°C with constant stirring at 190 rpm and pressure between 2.1 and 2.7 bar. The experimental conditions for polymer synthesis, selected

according with previous work by JIN *et al.*, 2002 and HAAG and SILVA, 1991, are summarized in Table 5.1. After the reaction ended, the reactor content was filtered at vacuum and washed using ethanol and then distilled water to remove the hexane and catalytic residues. After this, the polymer was dried at 80°C for 24 hours.

For the synthesis of the nanocomposites three different addition strategies were used:

- i) Initially the nanoclay (Nanomer® I44 P) was added to the reactor, then it was purged with N₂ and 150 ml of dry hexane was added. It was impregnated by TiCl₄ (a solution of 0.6 mL of TiCl₄ in 10 mL of hexane) for 60 minutes, then a solution TEAL (1.8 mL in 10 mL of hexane) was added, the following steps are the same as for the production of the polymers described above.
- ii) Initially the nanoclay was added to the reactor, then it was purged with N₂ and 150 ml of dry hexane was added, the following steps are the same as for the production of the polymers described above.
- iii) Initially the nanoclay was added to the reactor and 150 ml of dry hexane was added. The Lab_Line Ultratip Labsonic System was used to enhance the clay dispersion on the hexane. Then it was purged with N₂ and the following steps are the same as for the production of the polymers described above.

The molar ratio (Al/Ti) used in the polymerizations was 29. The experimental conditions for the synthesis of nanocomposites are summarized in Table 5.2.

Table 5.1 - Experimental conditions used in the polymers production.

Test	Temperature (°C)	Reaction Time (min)	Stirring speed (rpm)	Volume of TiCl ₄ (mL)	Volume of TEAL (mL)	Al/Ti (mol _{Al} /mol _{Ti})
HDPE 1	85	60	190	0.8	2.6	29
HDPE 2	50	90	190	0.3	0.9	20
HDPE 3	85	90	190	0.8	2.6	29

Table 5.2 - Experimental conditions used in the nanocomposites production.

Test	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Stirring speed (rpm)	Volume of TiCl ₄ (mL)	Volume of TEAL (mL)	Nanoclay weight (g)	Al/Ti (mol _{Al} /mol _{Ti})
N1, N2 and N3	85	90	190	0.6	1.8	0.2	29

5.2.3 Polymer and nanocomposite characterizations

The catalyst activity or efficiency on the polymerization (r_p) was estimated taking into account the mass of polymer produced (m_{PE}), the reaction time (t_p) and the amount of titanium used in the reaction (m_{Ti}):

$$r_p = \frac{m_{PE}}{m_{Ti} t_p} = \frac{m_{PE}}{V_{Ti} C_{Ti} t_p} \quad (kg_{PE}/mol_{Ti}h) \quad (5.1)$$

The average molecular weight is related to the viscosity of the polymer. In the present study it was estimated using the Braskem method, which is based on the ASTM D-4020 and ISO 1628-3 methods (ASTM, 2018; ROXO e BITTENCOURT, 2006). A Ubbelohd

viscosimeter n.1 was used to measure the polymer solution viscosity as a function of the polymer concentration (between 0.01 and 0.02 g/dL in decahydronaphthalene at 135°C). The specific viscosity (η_{sp}) is defined as the ratio of the difference between the viscosities of the solution (η) and solvent (η_s) and the viscosity of the solvent:

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_s)}{\eta_s} \quad (5.2)$$

The relative viscosity (η_{rel}) is defined as the ratio of the viscosity of the solution to the viscosity of the solvent:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (5.3)$$

The intrinsic viscosity ($[\eta]$) for high density polyethylene is estimated at very low solution concentration using a single concentration and solution viscosity data (C and η) and the ASTM correlation:

$$[\eta] = \frac{(2\eta_{sp} - 2\ln(\eta_{rel}))^{1/2}}{C} \quad (5.4)$$

The viscosimetric molecular weight of a polymer is close to the average molecular weight and is estimated using the Margolies equation:

$$M_v = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49} \quad (5.5)$$

The melting temperatures of the polymers were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) using the Shimadzu DSC-50, with nitrogen flow at 30 mL/min and a heating rate of 10°C/min in a temperature range of 30 to 600°C.

The polymer solid content was evaluated after the thermal degradation of the samples at 600 and 900°C in an oxidant atmosphere in a laboratory bench Quimis oven. The solid content was characterized using a scanning electron microscope and X-ray spectra (EDS) using the JEOL JSM 6610LV.

The polymer crystallinity (χ_c) was estimated from the melting enthalpy for the samples (ΔH_{Sample}^o estimated as the area under the endothermic peak/heating rate) using as reference enthalpy for 100% crystalline high molecular weight polyethylene ($\Delta H_f^o = 293$ J/g) as follows:

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_{Sample}^o}{\Delta H_f^o} \right) \times 100 \quad (5.6)$$

The thermal stability of the polymers was evaluated using thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA), performed using the Shimadzu DTG-60H. In this case samples of about 4.0 mg were placed in the platinum sample holder and the runs were performed in the range of 25-600°C, with a heating rate of 10°C/min under 50 mL/min of nitrogen atmosphere.

The kinetics for most of the cases of polymer thermal degradation are described as a single-step process by the rate equation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5.7)$$

where α is the conversion ($\alpha = (m_i - m_T)/(m_i - m_f)$), where m_T is the mass at temperature T, m_i is the initial mass and m_f is the final mass), E_a is the Arrhenius activation energy, A is the preexponential factor, R is the universal gas constant, T the temperature, and $f(\alpha)$ is the reaction mathematical model. The conversion can be estimated by thermogravimetric analysis (TGA). In the present case, the apparent activation energy for the polymer degradation was evaluated using TGA at different heating rates using Shimadzu TGA-50, under 50mL/min of nitrogen and heating rates of 5, 10, 15 and 20°C/min. The activation energy was estimated using the Ozawa-Flynn-Wall method for conversion ranging from 20 to 90%, using the Arrhenius plotting of the heating rate (β) and the temperature at the defined conversion (T_i). The slope of the plot $\ln \beta$ versus $1/T_i$ is E_a/R (BRUCE *et al.* 2009).

The molecular weight distribution was measured using gel permeation liquid chromatography (GPC) according to ASTM D6474 (ASTM, 2018). The samples of polymer were dissolved in a solvent then injected onto a high temperature chromatographic column that had a solid packed substrate. This process separates the molecules of the polymer according to their size in the solution. As the separated molecules permeate from the column they are detected. The retention times are converted through molecular weights and the distributions are determined from the molecular weight concentration data. This method uses a polystyrene standard for calibration. In the present case, the equipment used was the GPC IR Polymer Char (which has three detectors: infrared, viscometer and light scattering) using the infrared detector. The equipment uses four TOSOH GPC TSKgel® speakers. The solvent used was 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), the solvent flow rate was 1 mL/min and the temperature 140°C. The result of the GPC is a plot of the weight fraction as a function of the molecular weight. This plot can have several peaks on a multimodal distribution, so a peak deconvolution, which is a well known mathematical procedure, is mandatory to identify the contribution of each distribution on the experimental result. In the present case the deconvolutions of the molecular weight distributions were performed using OriginLab software version 7.0 taking into account the presence of two to four peaks in the molecular weight distribution.

For the nanocomposites, the crystallinity of the polymers was evaluated using X-ray diffraction performed with the Shimadzu XRD-6000 diffractometer. The thermal stability was evaluated using thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA), performed using the Shimadzu DTG-60H with a heating rate of 10°C/min under 50 mL/min of synthetic air.

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 Characterization of the polymers

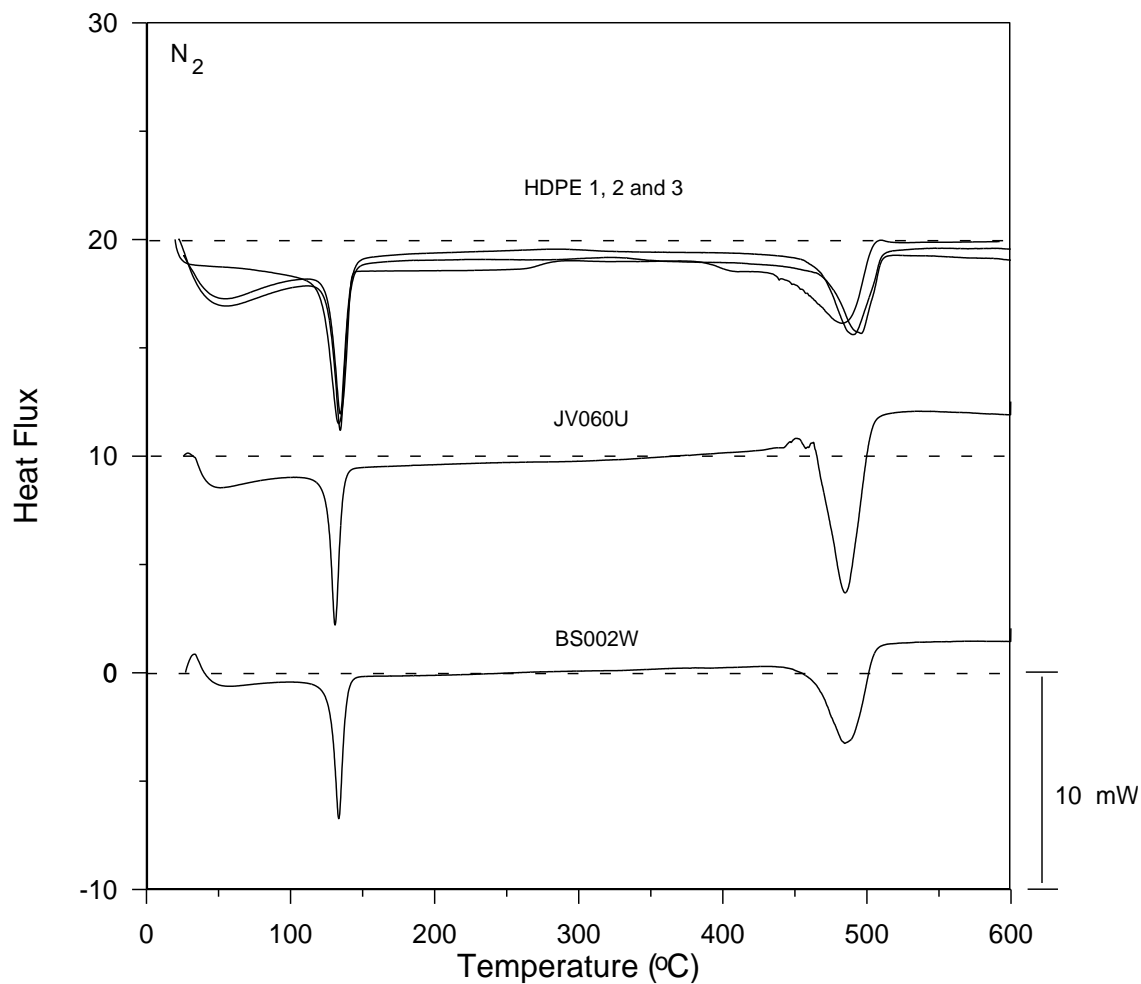
The catalyst activity of the polymerization reaction is relatively low and significantly dependent on the Al/Ti molar ratio as shown at Tables 5.3 and 5.4. The intrinsic viscosity for the polyethylene produced was 8.2 dL/g and the average molecular weight was 1.23×10^6 g/mol. This indicates that the polymer produced has a large molecular weight and is classified as high density polyethylene.

Figure 5.1a shows the DSC results for polyethylenes obtained in laboratory (HDPE 1, 2 and 3) and samples of the commercial high molecular weight polyethylene (JV060U and BS002W). The commercial samples present a melting temperature of 131 and 133°C, respectively, and the laboratory samples 133 and 134°C, which confirm the production of high molecular weight polyethylene.

Figure 5.1b shows the thermogravimetric analysis data for the samples in an inert atmosphere. It can be seen that the samples degrade in a single step and the JV060U sample has higher thermal stability. The JV060U and BS002W polymers start thermal degradation at about 400 and 350°C and reach zero mass at about 500°C. The laboratory sample starts degradation at about 350°C and reaches zero mass at about 500°C, which is the same behavior of BS002W.

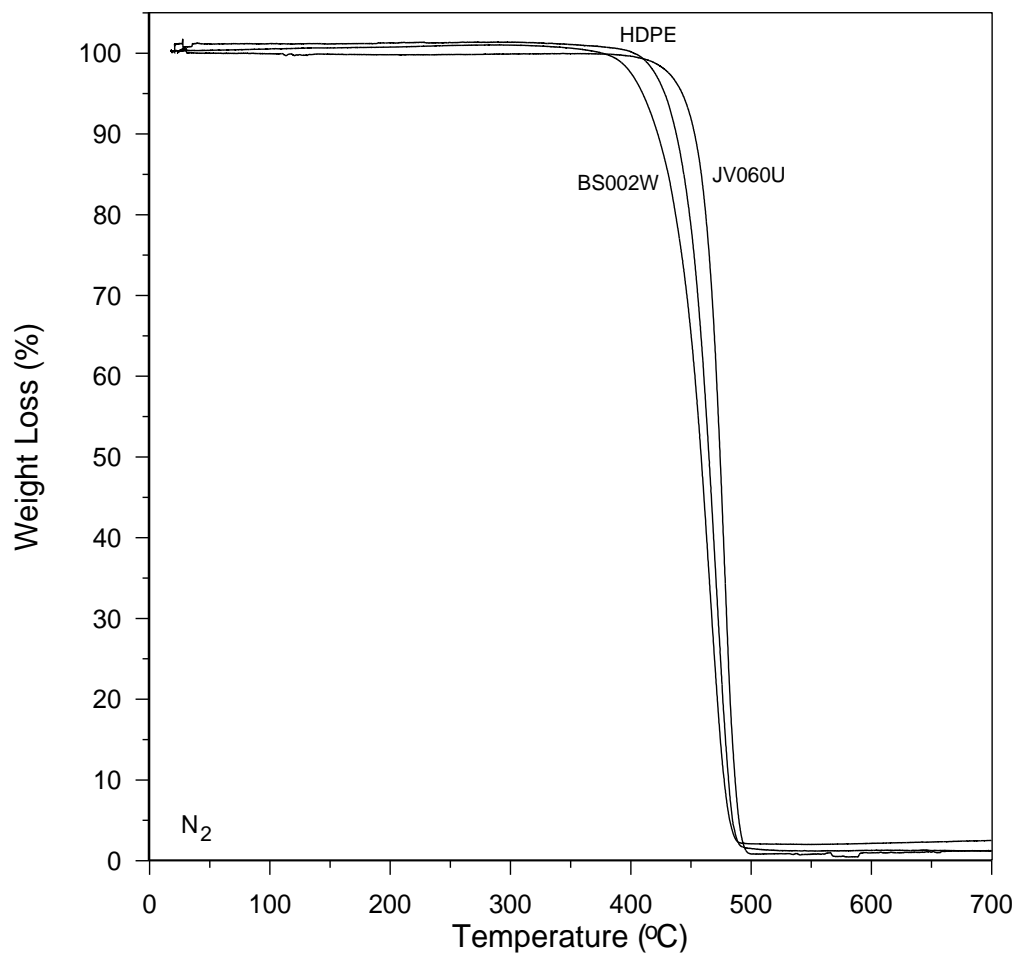
The inert atmosphere differential thermal analysis (DTA) curves for the commercially produced and laboratory samples are shown in Figure 5.1c. Samples JV060U and BS002W showed a first endothermic event which is related to the melting temperatures at 133 and 136°C and a second and third endothermic events at 477 and 442°C and an exothermic event at high temperature. These events are related to the cross chain thermal decomposition including the elimination of volatile molecules of low and medium molecular weight. The

laboratory sample has a melting temperature of 134°C and has two decomposition temperatures at 443 and 477°C, similar to those of the commercial sample BS002W.



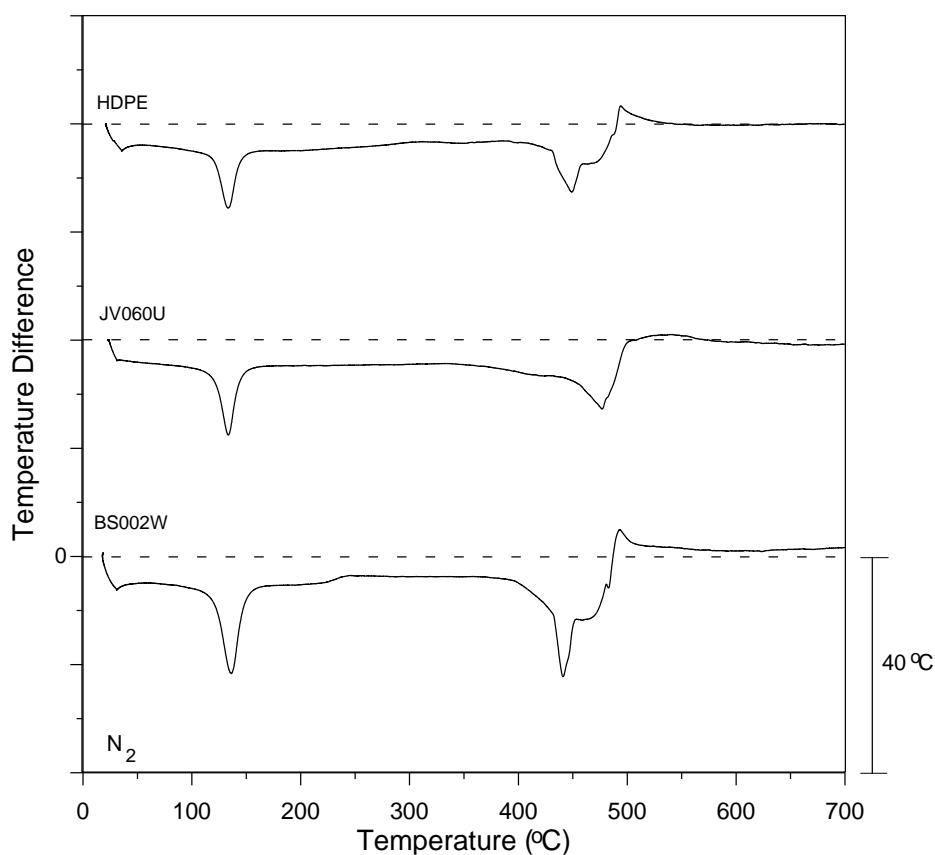
(a)

Figure 5.1 - Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: a) Differential scanning calorimetry.



(b)

Figure 5.1 - Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: b) Thermogravimetric analysis.



(c)

Figure 5.1 - Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: c) Differential thermal analysis.

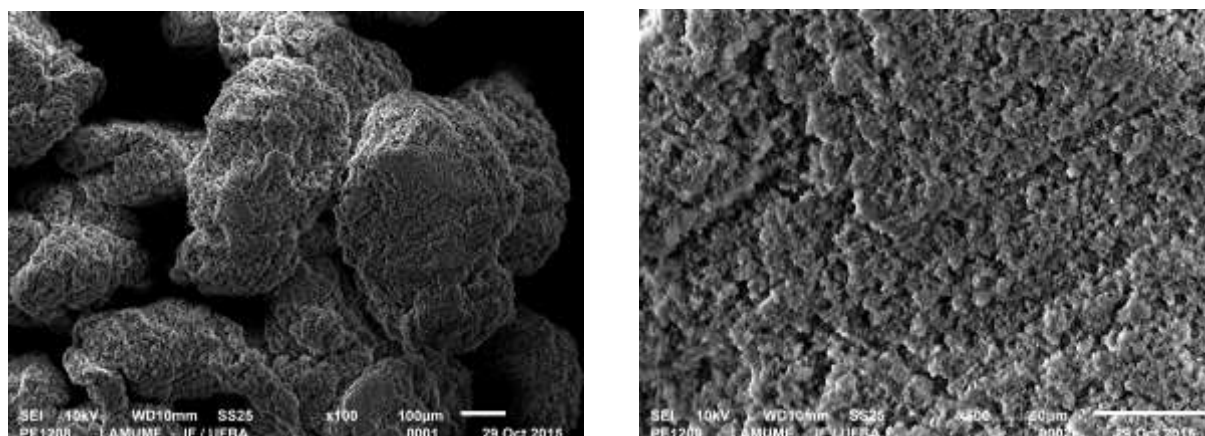
Tables 5.3 and 5.4 shows the solid residual content of the laboratory and commercial polymer samples after the thermal degradation at 600°C in an oxidant atmosphere. It can be seen that the laboratory polymer samples have about 2% solid residues while the commercial samples have about 0.1%. Figure 5.2a shows the SEM images in the secondary electron of the laboratory polymer. Figure 5.2b shows the solid residue after the laboratory polymer is calcined at 900°C. It shows that this solid was sinterized and the composition is mainly aluminum oxide with traces of titanium oxide, which is the residue of the co-catalyst and catalyst used in the polymerization process.

Table 5.3 - *In situ* polymerization results and properties of polymers produced.

Sample	Catalyst	Solid weight		Melting Temperature, T_m (°C)	Enthalpy of fusion, ΔH_m (J/g)	Degree of crystallinity, X_c (%)
	efficiency (kg _{PE} /mol _{Ti} h)	fraction after thermal oxidation at 600°C (%)				
HDPE 1	2.5	1.9		134.4	163.9	52
HDPE 2	1.8	2.7		134.3	164.1	52
HDPE 3	2.1	-		133.2	-	-

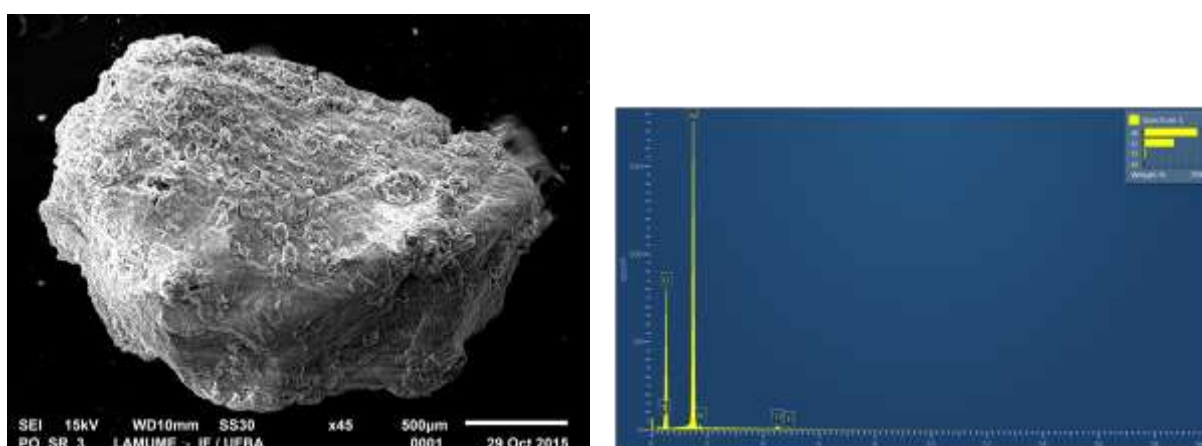
Table 5.4 - Properties of the commercial polymers.

.Sample	Melting Temperature, T_m (°C)	Solid weight		Enthalpy of fusion, ΔH_m (J/g)	Degree of crystallinity, X_c (%)
		fraction after thermal oxidation at 600°C (%)			
JV060U	130.9	0.1		194.8	61
BS002W	133.4	0.1		167.6	53



(a)

Figure 5.2 - a) SEM image in secondary electron of laboratory polymer.



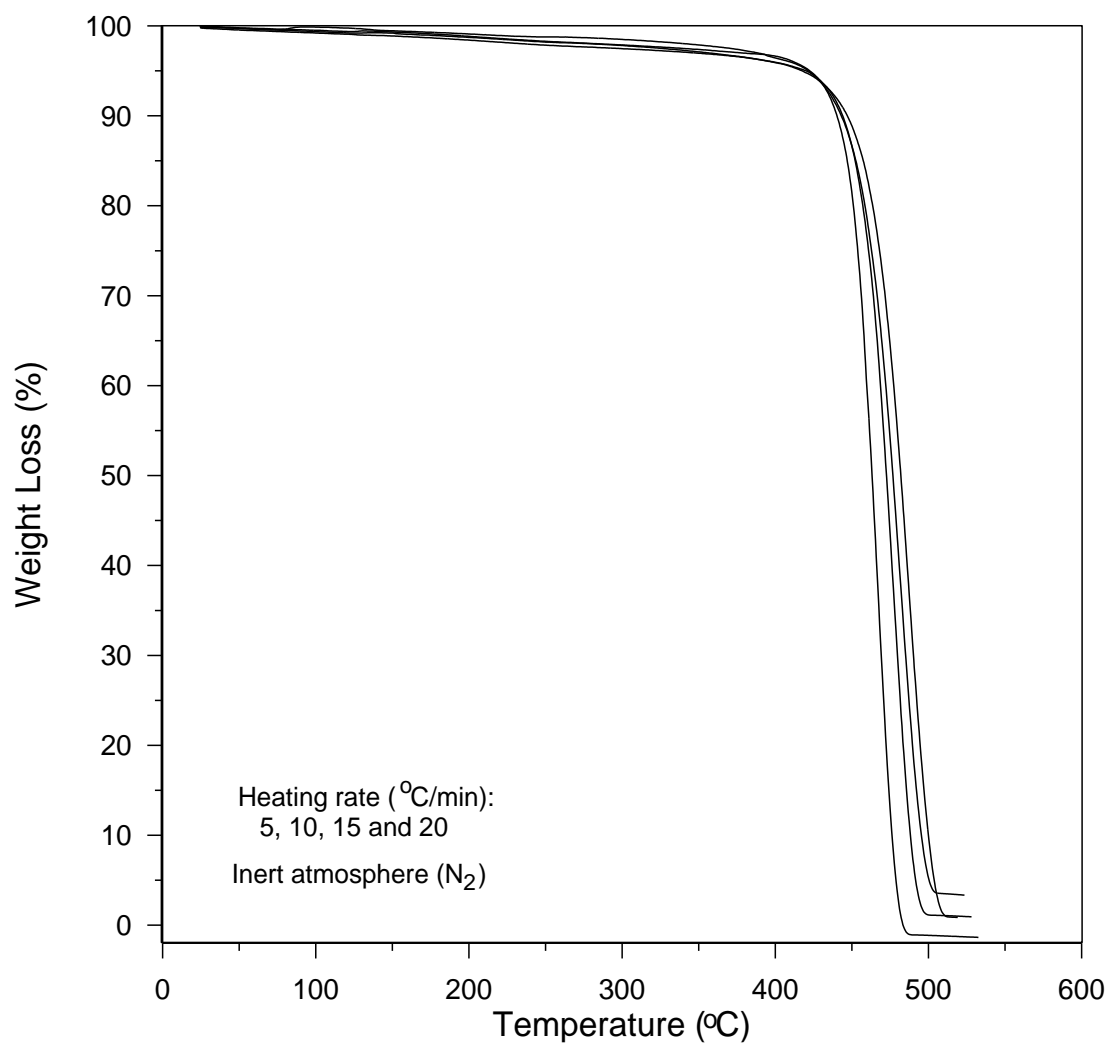
(b)

Figure 5.2 - b) SEM image in secondary electron and EDS spectra of the polymer solid residue after thermal oxidation at 900°C.

The DSC results (Figure 5.1a) also enable the evaluation of the degree of crystallization of the polymers. For the commercial samples, JV060U has a melting temperature of 131°C and heat of fusion 194.8 J/g and BS002W has melting temperature of 133°C and heat of fusion 167.6 J/g. For the laboratory polymers the melting temperature is

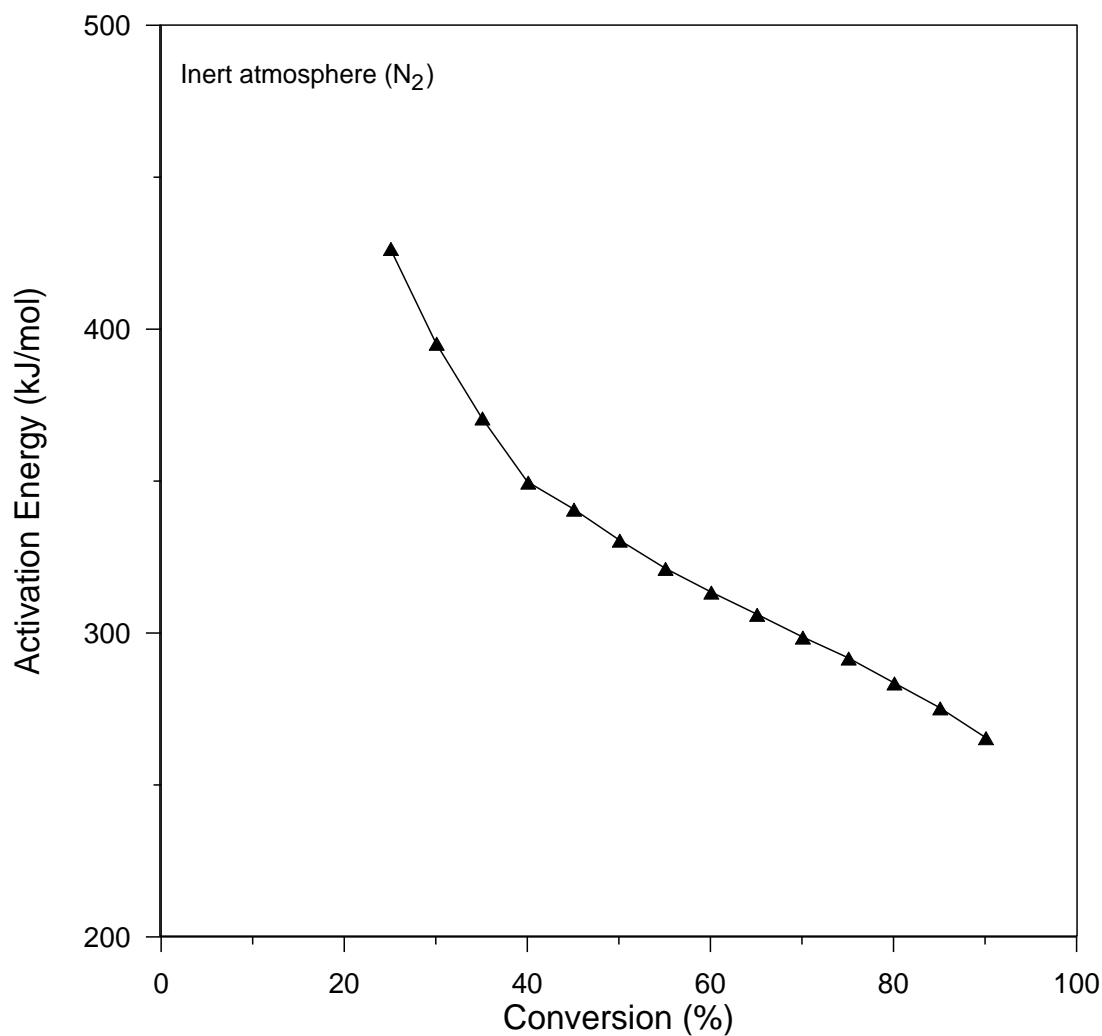
133 and 134°C, which correspond to the melting enthalpies of 163.9 and 164.1 J/g. The degree of crystallization of the laboratory and commercial polymers are presented in Tables 5.3 and 5.4. The crystalline of the commercial polymers (JV060U and BS002W) was 61 and 53%, and the crystalline of the laboratory polymer was 52%, which is close to the value of one of the commercial samples.

Figure 5.3a shows the TGA curves for the thermal degradation of the laboratory polymers at an inert temperature for four different heating rates (5, 10, 15 and 20°C/min). It was found that the thermal degradation occurs in a single step between 400 and 500°C. The apparent activation energy for the laboratory polymers thermal degradation is shown in Figure 5.3b. The activation energy is from 260 to 440 kJ/mol, values higher than those reported in the literature (KHAGHANIKAVKANI e FARID, 2011); (PETERSON *et al.* 2001), indicating that the molecular weight for the laboratory polymers is higher than conventional high density polyethylene.



(a)

Figure 5.3 - Thermal degradation kinetics on inert atmosphere of the laboratory (HDPE) high density polyethylene: a) Thermo gravimetric analysis for heating rate between 5 and 20°C/min.



(b)

Figure 5.3 - Thermal degradation kinetics on inert atmosphere of the laboratory (HDPE) high density polyethylene: b) Apparent activation energy obtained by isoconversional analysis of TGA data.

The molecular weight distribution of the commercial and laboratory polyethylene samples estimated using GPC are shown at Figure 5.4. It can be observed that JV060U exhibits a narrow dispersion monomodal molar weight distribution, and BS002W presents a

medium dispersion bimodal molar weight distribution, both distributions with a similar average value ($\log M = 4.7$). The laboratory polymers (HDPE 1, 2 and 3) present a broad dispersion multimodal molar weight distribution with a high average value ($\log M = 5.5$).

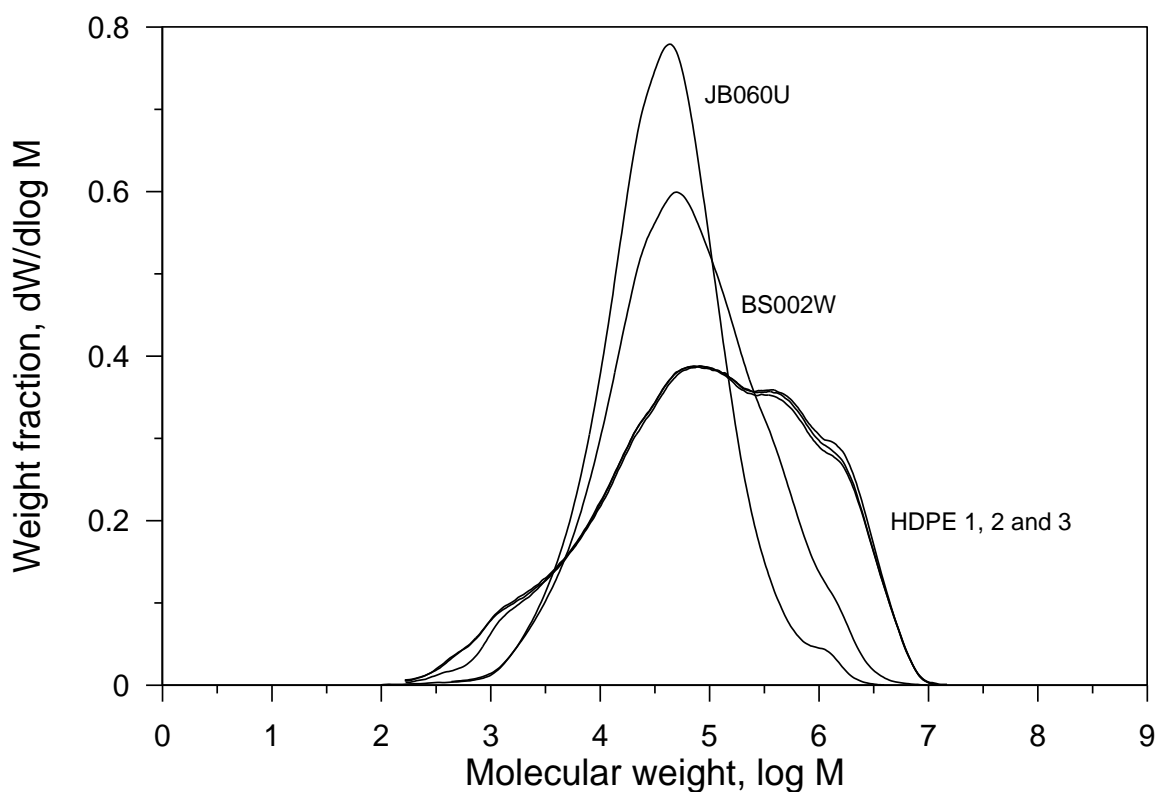


Figure 5.4 - Molecular weight distribution of the commercial and laboratory polymers.

Figure 5.5a shows the deconvolution of the molecular weight distributions of sample JV060U. It has two peaks (at $\log M$ 4.6 and 6.0), but the second peak is very small indicating that this material is practically monomodal. Figure 5.5b shows the deconvolution of the molecular weight distributions of sample BS002W. There are two peaks (at $\log M$ 4.7 and 5.8) indicating that this material is bimodal. Figure 5.5c shows the deconvolution of the molecular weight distribution of a laboratory polymer (HDPE). Here there are 4 peaks (at

LogM 3.3, 4.8, 5.8 and 6.3) indicating a large molar weight and multimodal distribution. The predominant distributions are the second and fourth, which have average values at LogM 4.8 and 6.3.

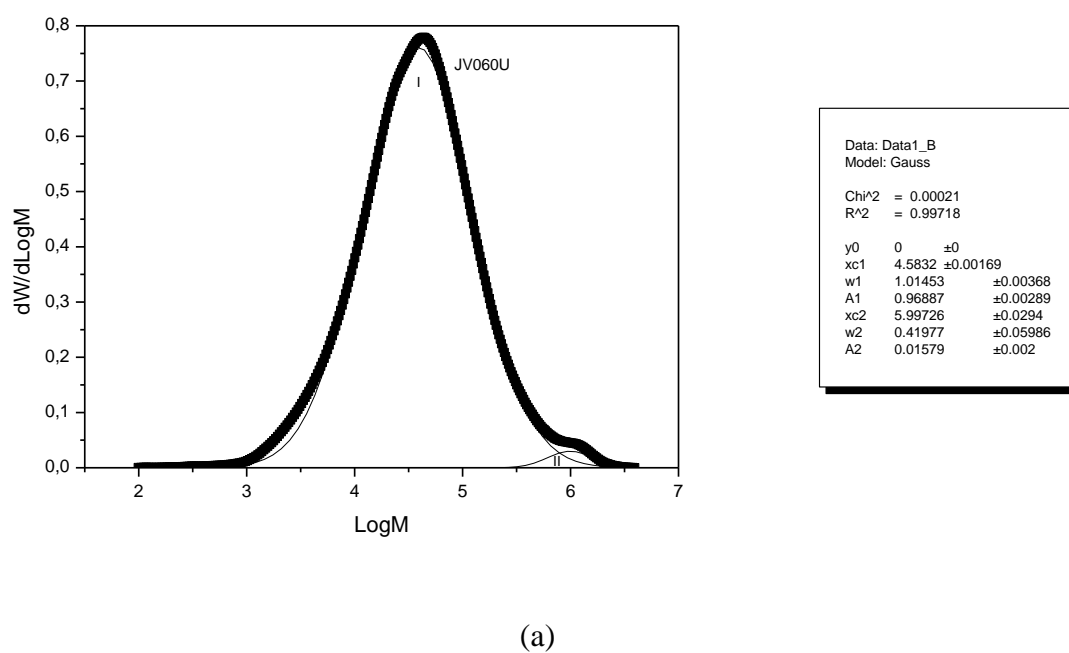
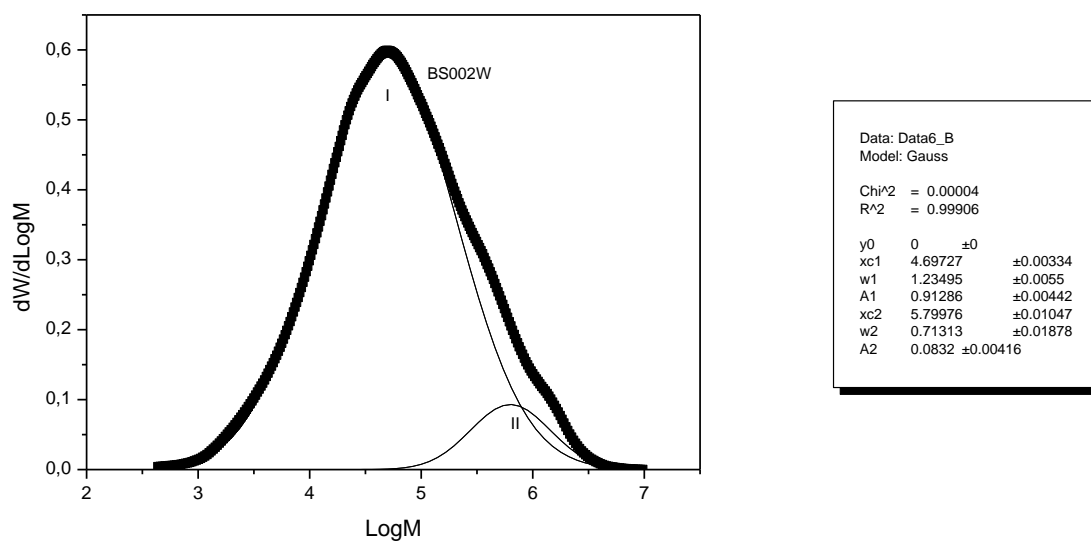
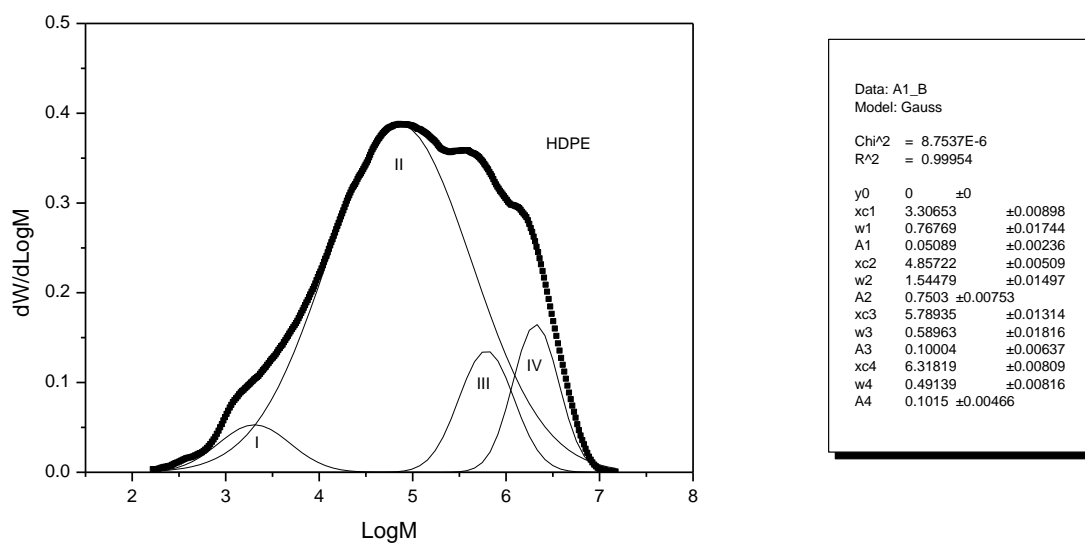


Figure 5.5 - Deconvolution of the molecular weight distribution: a) JV060U.



(b)

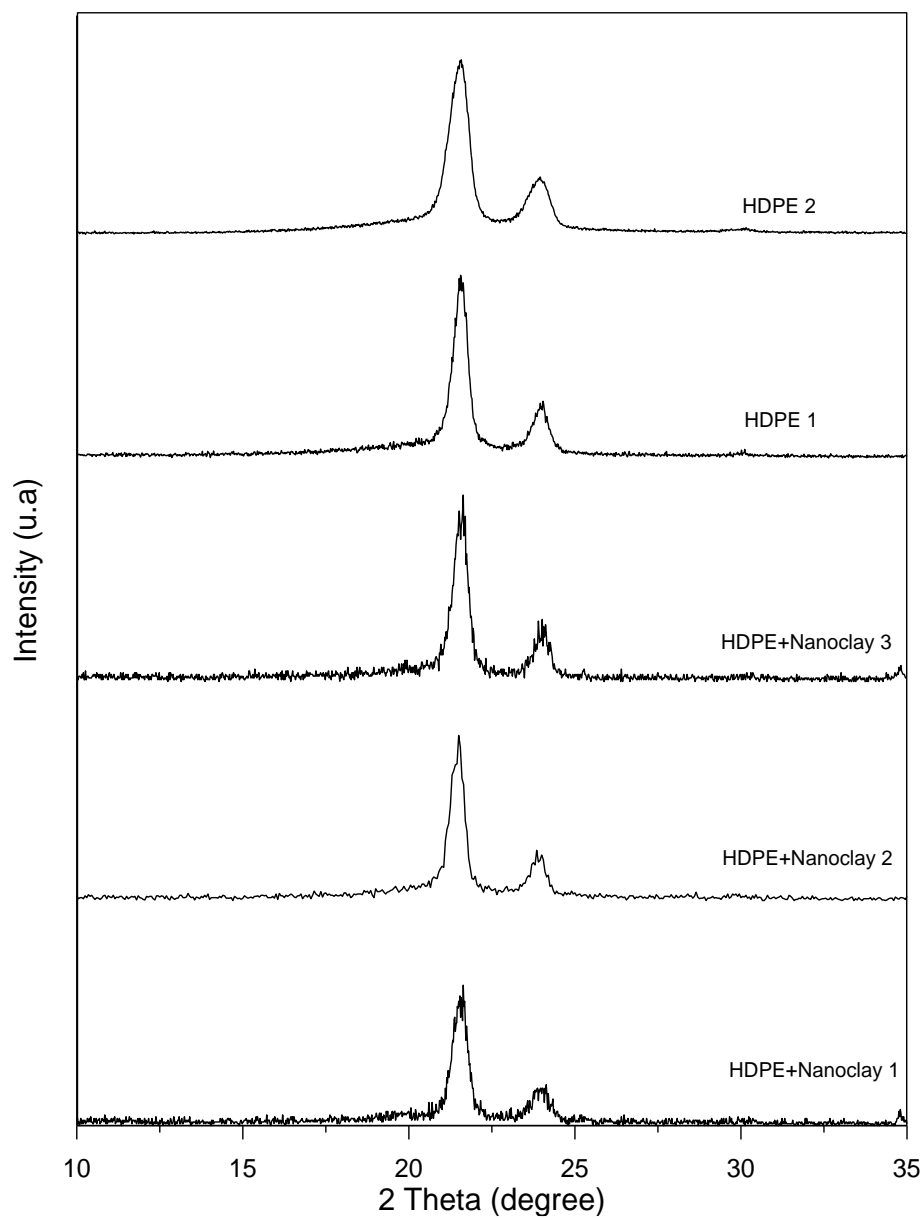
Figure 5.5 - Deconvolution of the molecular weight distribution: b) BS002W.



(c)

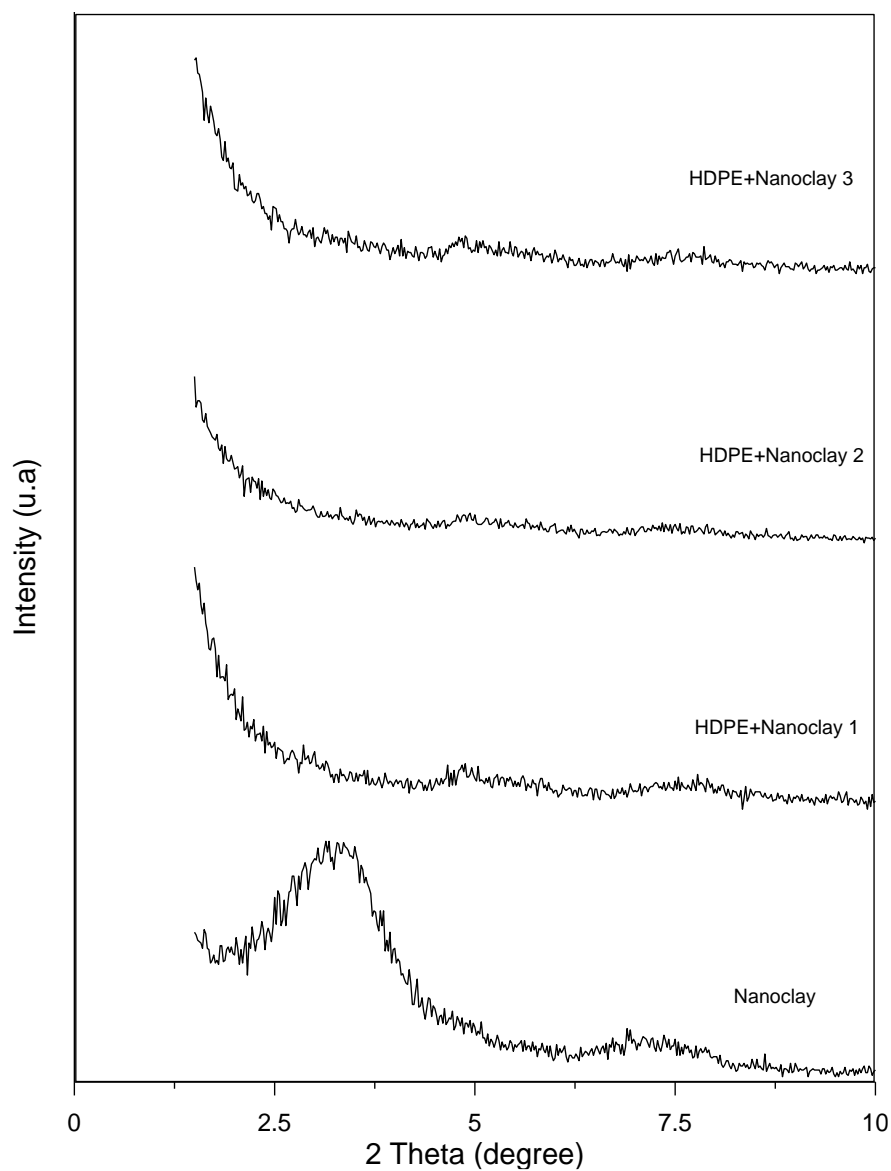
Figure 5.5 - Deconvolution of the molecular weight distribution: c) laboratory polymer.

Figure 5.6a shows the XRD pattern for the laboratory samples (HDPE 1, 2, and 3) and laboratory nanocomposites (HDPE + Nanoclay 1, 2, and 3). The presence of two characteristic crystalline peaks at $2\theta = 21.7^\circ$ and $2\theta = 24^\circ$ were observed, corresponding to the orthorhombic crystal structure of polyethylene, planes (110) and (200). A small peaks were observed for the nanocomposites at around $2\theta = 35^\circ$, which is probably due to the silicate. Under the large peaks of the polyethylene there is a halo from the amorphous fraction of the polymer. There is no visible difference between the crystalline/amorphous composition in the pure polymers and the polymers in the nanocomposites. Figure 5.6b shows the XRD pattern for the nanoclay and the nanocomposites at low angles. The characteristic peak of the modified montmorillonite is not present at the nanocomposite samples, which indicates the exfoliation and homogenization of the nanoclay in the nanocomposites.



(a)

Figure 5.6 - XRD patterns: a) High molecular weight polyethylene and nanocomposites.

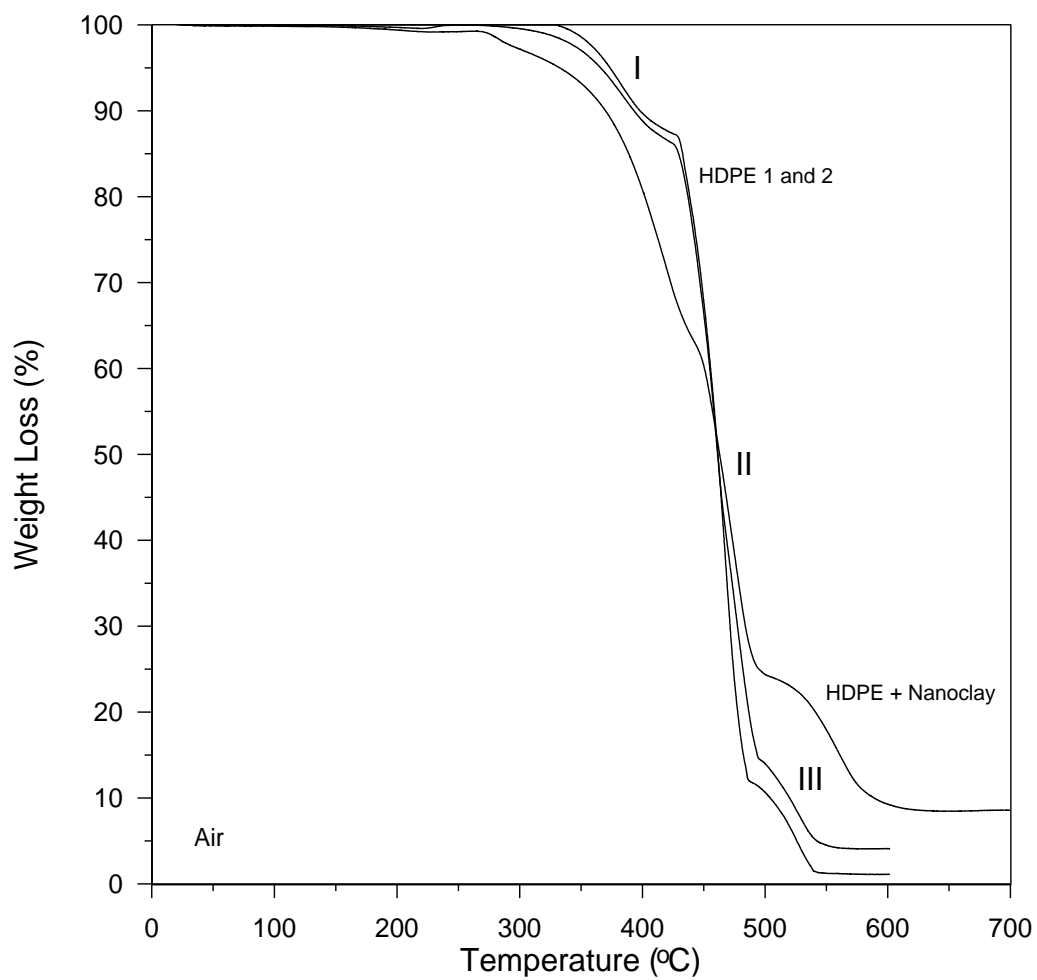


(b)

Figure 5.6 - XRD patterns: b) Low angle for the clay and nanocomposites.

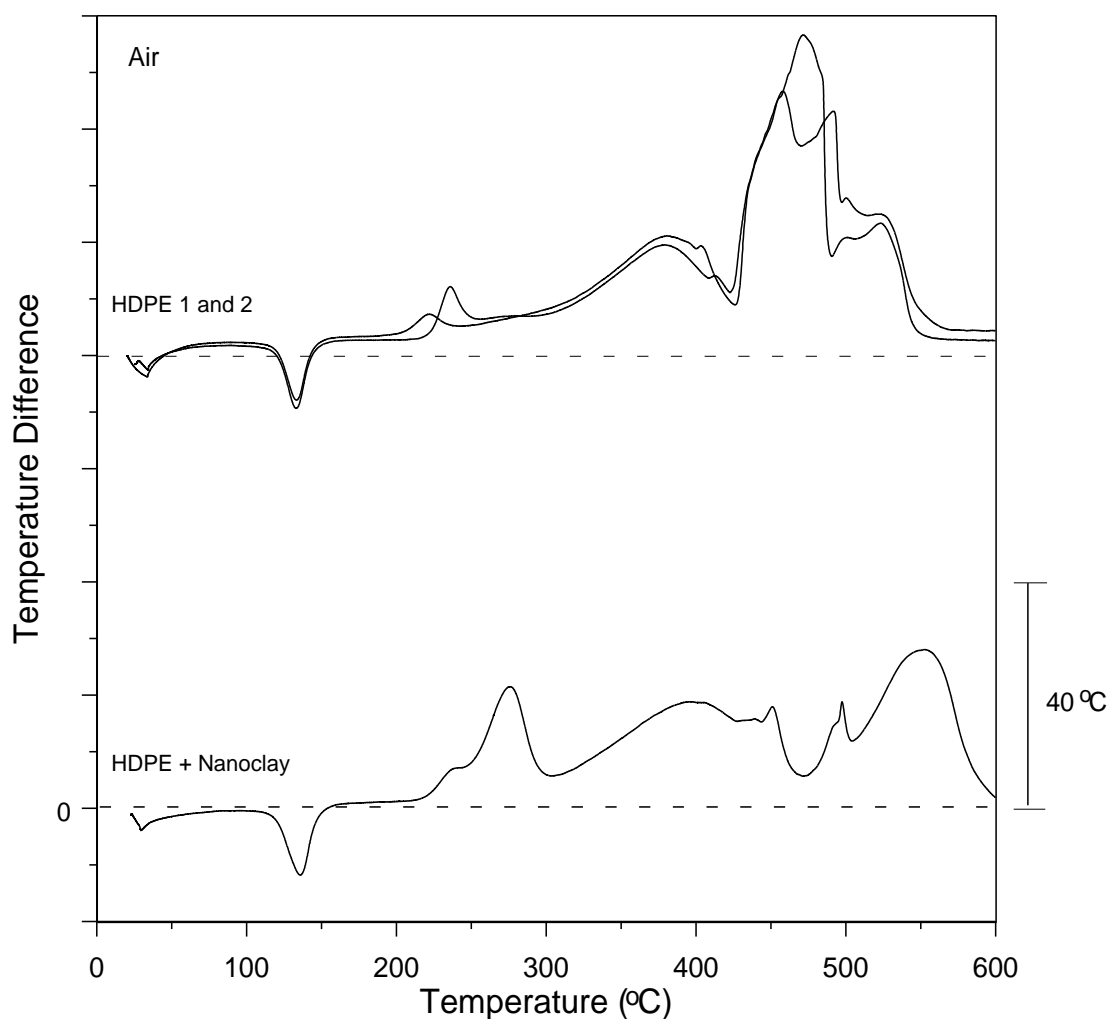
Figure 5.7a shows the thermogravimetric analysis in an oxidant atmosphere for the samples of laboratory polymer (HDPE 1 and 2) and one nanocomposite sample (HDPE + Nanoclay, N1). It can be seen that the polymers curves present several different regions (I, II and III) which indicate the thermal oxidation of low, medium and high molecular weight polymers. The nanocomposite curve presents a low temperature thermal oxidation behavior,

but at higher temperatures there is a reduction in the thermal oxidation. The correspondent differential thermal analysis (DTA) for oxidant atmosphere is shown in Figure 5.7b. For the laboratory polymers, an endothermic event (the polymer melting) and several exothermic events (thermal oxidation) can be observed. The first exothermic event (at about 250°C) corresponds to the oxidation of volatile compounds. The second, third and fourth events (at about 400, 470 and 500°C) corresponds to the thermal oxidation of polymers of medium and large molecular weight and the combustion of the heavy compounds (char). Quite distinct behavior for the nanocomposites can be seen, especially for temperatures above 450°C. The peaks related to the thermal oxidation of the medium and large molecular weight polymers shift and reduce indicating that a high temperature is now necessary for the oxidation of the polymers. This improvement in the thermal stability of the polymeric matrix can be explained by the fact that the nanoclay can reduce the diffusion of oxygen and the volatile degradation products acting as a mass transport barrier.



(a)

Figure 5.7 - Thermal degradation in an oxidant atmosphere of the polyethylene (HDPE) and the composite polyethylene and nanoclay (HDPE + Nanoclay): a) Thermogravimetric analysis.



(b)

Figure 5.7 - Thermal degradation in an oxidant atmosphere of the polyethylene (HDPE) and the composite polyethylene and nanoclay (HDPE + Nanoclay): b) Differential thermal analysis.

5.4 CONCLUSIONS

This study investigated the production of polyethylene and polyethylene-clay nanocomposite using direct solvent polymerization with a Ziegler type catalyst system (TEAL and TiCl_4). Polymers and nanocomposite samples were characterized and their thermal stability investigated. The produced polymers were multimodal high density polyethylenes

composed of four molecular distributions. The crystallinity of the produced polymer was about 52%. The nanocomposite presents low temperature thermal oxidation and high temperature thermal oxidation reduction. Several thermal oxidation events are noted in the polymer: oxidation of volatile compounds at 250°C, thermal oxidation of polymers of medium and large molecular weight at 400 and 470°C and the combustion of the heavy compounds (char) at 500°C. The thermal oxidation of the medium and large molecular weight polymers in the nanocomposites shift and reduces indicating an improvement in the thermal stability of the polymeric matrix due to the clay mass transport barrier effect.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

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

- Os polímeros produzidos foram polietilenos multimodais de alto peso molecular compostos por quatro distribuições moleculares. As análises de GPC demonstraram que as distribuições de peso molecular dos polímeros produzidos apresentaram uma ampla dispersão do peso molecular ($\log M$) 2 a 7,2 e existem quatro picos, indicando um grande peso molar e distribuição multimodal. A polimerização sem suporte gera um polímero multimodal em uma única etapa e esse resultado pode ser utilizado para melhorar a produção de polietileno de alto peso molecular multimodal.

- Os nanocompósitos polietileno e argila esmectítica organofilizada, grafita e talco produzidos, por meio de polimerização direta em solventes com um sistema catalítico do tipo Ziegler (TEAL e $TiCl_4$), foram caracterizados demonstrando que o polietileno é de alta massa molar e com cristalinidade de cerca de 57%. Com a introdução de 0,1 gramas de argila esmectítica no meio reacional observou-se um aumento na cristalinidade do material quando comparado à matriz polimérica.

- A degradação térmica em atmosfera inerte do polietileno puro obtido tem início em temperatura acima de 400°C enquanto o polietileno nos nanocompósitos polietileno/argila bentonítica organofilizada apresentou um deslocamento para região de altas temperaturas indicando um aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica. Os testes de flamabilidade mostraram um efeito de redução ou atenuação da progressão das chamas para

os nanocompósitos (tanto com argila quanto com grafita ou talco) devido ao efeito de barreira para gases e compostos voláteis.

- O nanocompósito polietileno/argila Nanomer ® I44 P apresenta oxidação térmica a baixa temperatura e redução na oxidação térmica em alta temperatura. A oxidação térmica dos polímeros de peso molecular médio e grande nos nanocompósitos muda e reduz, indicando uma melhora na estabilidade térmica da matriz polimérica devido ao efeito de barreira do transporte de massa de argila.

- O processo de preparação de nanocompósitos de polietileno com diferentes massas de argila, realizado neste trabalho, demonstrou-se muito eficiente e, com alta capacidade para obtenção de nanomateriais polímero/argila, preparados via polimerização *in situ* com características melhoradas quando comparadas com os PE puros na presença da argila Nanomer ® I.44 P.

- O polietileno preparado com o catalisador Ziegler tem suas características modificadas quando preparado na presença da argila Nanomer ® I.44 P com 0,2 gramas, formando assim o nanocompósito polietileno/argila. Com a introdução da argila Nanomer ® I.44 P no meio reacional observou-se que o nanocompósito apresentou oxidação térmica a baixa temperatura e redução na oxidação térmica em alta temperatura. A oxidação térmica dos polímeros de peso molecular médio e grande nos nanocompósitos muda e reduz, indicando uma melhora na estabilidade térmica da matriz polimérica devido ao efeito de barreira do transporte de massa de argila.

Os trabalhos desenvolvidos nesta pesquisa podem ser complementados com estudos adicionais. Recomenda-se, portanto que sejam produzidos volumes maiores de polímeros e nanocompósitos e uso para a produção de corpos de prova para ensaios mecânicos. Sugere-se que seja impregnado um catalisador na argila, além da produção de

filmes poliméricos e medição da difusividade de gases, como oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDI, S.; ABDOUSS, M.; HAGHIGHI, M.; SANJANI, N.; PE/clay nanocomposites produced via *in situ* polymerization by highly active clay-supported Ziegler–Natta catalyst. Polym. Bull., vol. 70, p. 1313 – 1325, 2013.

ABEDINI, A.; SHAFIEI, M.; JAMJAH, R.; GHASEMI, I.; *In situ* polymerization of ethylene with graphene nanoplatelet by late transition metal catalyst (α -diimine nickel (II)): rheological study. 1st International Conference on Rheology (ICOR) 17-18 December 2019.

ALEXANDER, L.E.; X-ray diffraction methods in polymer science. Wiley-Interscience, NY, p. 582, 1969.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, vol. 28, n. 1 - 2, p. 1 - 63, 2000.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; SUN, T.; GARCES, J.M.; JÉROME, R.; Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. Polymer, vol. 43, n. 8, p. 2123 – 2132, 2002.

ALVI, M.U.; ZULFIQAR, S.; YAVUZ, C.T. Influence of aminosilane coupling agent on aromatic polyamide/intercalated clay nanocomposites. J. Ind. Eng. Chem., vol. 52, p. 6908 - 6915, 2013.

ALVI, M.U.; ZULFIQAR, S.; YAVUZ, C.T.; KWEON, H.S.; SARWAR, M.I. Nanostructure and mechanical properties of aromatic polyamide and reactive organoclay nanocomposites. Mater. Chem. Phys., vol. 147, p. 636 - 643, 2014.

AKELAH, A.; REHAB, A.; AGAG, T.; BETIHA, M.; Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposites. Polymer Science, vol. 103, p. 3739, 2006.

ARAUJO, E.M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A.W.B.; MELO, T.J.A.; ITO, E.N.; Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. Materials Science and Engineering A, vol. 445 - 446, p. 141 – 147, 2007.

ARAYA M.; ASHBAUGH J.; CORTES L.; CURTIS R. L.; McLEOD M. Methods for Improving Multimodal Polyethylene and Films Produced Therefrom, WO Patent, WO2013096308A2, 2013.

ASKELAND, D.R. The Science and Engineering of Materials, 3rd edition, Publishing Company 1985.

ASTM International, Standard Test Method for Determining Molecular Weight Distribution and Molecular Weight Averages of Polyolefins by High Temperature Gel Permeation Chromatography, D6474-99, 2018.

ASTM International. Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials, D4020, 2018.

AZEEZ, A.A.; RHEE, K.Y.; PARK, S.J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites processing, properties and applications: a review. *Composites*, 45, p. 308 – 320, 2013.

BAECKMAN, M.; GUSTAFSSON, B.; VAN PRAET, E., VAN MARION, R. Multimodal polyethylene composition with improved homogeneity. US Patent 20090252910A1, 2009.

BARBOSA R.; MORAIS D.D.S.; NÓBREGA K.C.; ARAÚJO E.M.; MÉLO T.J.A.; Influence of processing variables on the mechanical behavior of HDPE/clay nanocomposites. *Materials Research*, vol. 15, n. 3, p. 477 – 482, 2012.

BEAUVALET, M.S.; Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização *in situ*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

BENALI, S.; PEETERBROECK, S.; BROCORENS, P.; MONTEVERDE, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LAZZARONI, R.; DUBOIS, P.; Chlorinated polyethylene nanocomposites using PCL/clay nanohybrid masterbatches. *European Polymer Journal*, vol. 44, n. 6, p. 1673 – 1685, 2008.

BERGSTRÄ, M.F.; ERIKSSON, E.J.G.; PAKKANEN, B.A.; GUSTAFSSON, B.B.R.; WEICKERT, G.; Multimodal polyethylene copolymer resin composition, a preparation process therefore and a polymeric product comprising the same, EU Patent. 2011822A1, 2009.

BERGMAN, J.S.; CHEN, H.; GIANNELIS, E.P.; TOMAS, M.G.; COATES, G.W.; Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach. *Chem. Commun.*, p. 2179 – 2180, 1999.

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.

BRUCE PRIME, R.; BAIR, H.E.; VYAZOVKIN, S.; GALLAGHER, P.K.; RIGA, A.; Thermogravimetric Analysis (TGA), In: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Ed J.D. Menczel and R. Bruce Prime, John Wiley & Sons, 2009.

BURNSIDE, S.D.; GIANNELIS, E.P.; Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem Mater*, vol. 7, n. 9, p. 1597 - 1600, 1995.

CARDOSO R.S.; OLIVEIRA J.S.; MARQUES, M.F.V.; Ziegler-Natta catalyst produced from MgCl₂/organically modified Mt/DI/ TiCl₄ for in situ synthesis of polypropylene nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 183, 2019.

CAMARGO P.H.C.; SATYANARAYANA K.G.; Wypych, F.; Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, vol. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CASAGRANDE, A.C.A.; CASAGRANDE JR., O.L.; Nanocompósitos de Polietileno via Polimerização *in situ*. In: Naira Maria Balzaretto, Adriana Raffin Pohlmann, Carlos Otávio Petter, Sílvia Staniscuaski Guterres. (Org). Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. 01 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, vol. 1, p. 217 – 240, 2008.

CHAICHANA, E.; JONGSOMJIT, B.; PRASERTHDAM, P.; Effect of nano-SiO₂ particle size on the formation of LLDPE/SiO₂ nanocomposite synthesized via the *in situ* polymerization with metallocene catalyst. *Chemical Engineering Science*, vol. 62, n. 3, p. 899 – 905, 2007.

CHAVARRIA, K.; NAIRN, K.; WHITE, P.; HILL, A.J.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R.; Morphology and properties of nanocomposites from organoclays with reduced cation exchange capacity. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, n. 5, p. 2910, 2007.

CHOI, Y.S.; XU, M.; CHUNG, I.J.; Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymer/silicate nanocomposite by emulsion polymerization monomer composition effect on morphology. *Polymer*, vol. 44, n. 22, p. 6989 – 6994, 2003.

CMAI. 2013 World polyethylene analysis. Chemical Market Associates Inc., IHS Chemical, 2013.

COOPER, C.A.; YOUNG, R.J.; HALSALL, M.; Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods. *Composites, Part A*, 32 A, 401, 2001.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C.; Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, vol. 13, n. 1, p. 1 – 13, jan/mar 2003.

CUI, L.; CHO, H.Y.; SHIN, J.; TARTE, N.H.; W, S.I.; Polyethylene-montmorillonite nanocomposites: preparation, characterization and properties. *Macromol. Symp.*, vol. 260, n. 1, p. 49 – 57, 2008.

CUI, L.; WOO, S.I.; Preparation and characterization of polyethylene (PE)/clay nanocomposites by *in situ* polymerization with vanadium-based intercalation catalyst. *Polymer Bulletin*, vol. 61, p. 453 – 460, 2008.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed. Prentice-Hall Inc, 167, 2001.

DE PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica* vol. 54, n. 330, p. 213 - 226, 2008.

DESLAURIERS, P.J.; MCDANIEL, M.P.; ROHLFING, D.C.; KRISHNASWAMY, R.K.; SECORA, S.J.; BENHAM, E.A.; MAEGER, P.L.; WOLFE, A.R.; SUKHADIA, A.M.; BEAULIEU, B.B.; “A Comparative Study of Multimodal vs. Bimodal Polyethylene Pipe Resins for PE-100 Applications”. *Polymer Engineering and Science*, vol. 45, n. 9, p. 1203 - 1213, 2005.

DIETSCHÉ, F.; MUÈLHAUPT, R.; Thermal properties and flammability of acrylic nanocomposites based upon organophilic layered silicates. *Polym. Bull.*, vol. 43, p. 395 – 402, 1999.

DU, K.; HE, A.H.; LIU, X.; HAN, C.; In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites. *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, p. 2294, 2007.

DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M.; Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, vol. 28, p. 1 - 63, 2000.

ESTEVEES, A.C.C.; TIMMONS, A.B; TRINDADE, T.; Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, vol. 27, n. 5, p. 798 – 806, 2004.

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R.; Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polymer*, vol. 42, n. 25, p. 9929, 2001.

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; HUNTER, D.L.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R.; Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, vol. 43, n. 22, p. 5915 - 5933, 2002.

GALAN-FERERES, M.; KOCH, T.; HEY-HAWKINS, E.; EISEN, M.S.; “Synthesis and olefin polymerization using supported and non-supported geometry constrained titanium complexes”. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 580, n. 1, p. 145 - 155, 1999.

GILMAN, J.W.; Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, vol. 15, n. 1 - 2, p. 31 – 49, 1999.

GREESH, N.; HARTMANN, P.C.; SANDERSON, R.D.; Preparation of Polystyrene/Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization in Dispersion. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 294, n. 11, p. 787 - 794, 2009.

GUIANELIS, E.P.; Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, vol. 8, n. 1, p. 29 - 35, 1996.

GUO, C.Y.; KE, Y.; LIU, Y.; MI, X.; ZHANG, M.; HU, Y.; Preparation and property investigation of PE/MMT nanocomposites formed via ethylene copolymerization. *Polymer International*, vol. 58, n. 11, p. 1319 – 1325, 2009.

HAAG, R.B.; SILVA, J.C.; ABARCA, J. R.Q.; DO COUTTO FILHO, O.; Process for Preparing a Ziegler Type Catalytic System and Process for Preparing Ultra High Molecular Weight Polyethylene, *US Patent*, US4983693 (A), 1991.

HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A.; Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, n. 1, p. 87 - 92, 1998.

HE, A.; HU, H.; HUANG, Y.; DONG, J.Y; HAN, C.C.; Isotactic Poly (propylene)/Monoalkylimidazolium-Modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation

by Intercalative Polymerization and Thermal Stability Study. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 25, n. 24, p. 2008 – 2013, 2004.

HE, F.; ZHANG, L.; JIANG, H.; CHEN, L.; WU, Q.; WANG, H.; A new strategy to prepare polyethylene nanocomposites by using a late-transition-metal catalyst supported on AlEt₃-activated organoclay. *Composites Science and Technology*, vol. 67, p. 1727 – 1733, 2007.

HELLAND, I., DRENG, T., FOLLESTAD, A.; Multimodal polyethylene polymers and process preparing said polymer. WO Patent 2013/113797A1, 2013.

HOFF, R.; MATHERS, R.T.; Handbook of transition metal polymerization catalysts. John Wiley & Sons, 2010.

HUANG, Y.; YANG, K.; DONG, J.Y.; An in situ matrix functionalization approach to structure stability enhancement in polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization. *Polymer*, vol. 48, n. 14, p. 4005 – 4014, 2007.

HULL, T. R.; STEC, A.A.; NAZARE, S.; Fire Retardant Effects of Polymer Nanocomposites. *Journal Nanoscience Nanotechnology*, vol. 9, n. 7, p. 4478 – 4486, 2009.

JIMENEZ, G.; OGATA, N.; KAWAI, H.; OGIHARA, T.; J. Structure and thermal/mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)-clay blend. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, n. 11, p. 2211 - 2220, 1997.

JIN, X.; Preparation and properties of polyurethane-coated talcum/polypropylene composite materials. *Journal of Vinyl e Additive Technology*, vol. 16, n. 1, p. 64 - 69, 2010.

JIN, Y.H.; PARK, H.J.; IM, S.S.; KWAK, S.; Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, n. 2, p. 135 – 140, 2002.

JONGSOMJIT, B.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P.; Effect of nanoscale SiO₂ and ZrO₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via *in situ* polymerization with zirconocene. *Materials Letters*, vol. 61, n. 6, p. 1376 - 1379, 2007.

KAWASUMI, M.; The Discovery of polymer-clay hibrids, *J. Polym. Sci. – Part A – Polym. Chem.*, vol. 42, n. 4, p. 819 - 824, 2004.

KHAGHANIKAVKANI, E.; FARID, M.M.; Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study. *Energy Science and Technology*, vol. 2, n. 1, p. 1 – 10, 2011.

KOGA, N.; YOSHIDA, T.; MOROKUMA, K.; FINK, G.; MULHAUPT, R.; BRINTZINGER, H.; Ziegler Catalysts. Berlin: Springer, p. 291 - 315, 1995.

KUNKEL, B.M.; PEOPLES, B.C.; YUNG, C.M.; SCOTT, S.L.; Clay-catalyzed cracking leads to suppressed flammability in clay–polyolefin nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, n. 12, p. 1075 – 1080, 2011.

KUO, S.; HUANG, W.; HUANG, S.; KAO, H.; CHANG, F.; Syntheses and characterizations of in situ blended metallocene polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, vol. 44, n. 25, p. 7709 – 7719, 2003.

LAURENT, E. High density multimodal polyethylene. US Patent 6433095B1, 2002.

LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J.; Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, vol. 15, n. 1 – 2, p. 11 - 29, 1999.

LI, W.; WANG, J.; JIANG, B.; YANG, Y.; JIE, Z.; Ethylene polymerization with hybrid nickel diimine/Cp₂TiCl₂ catalyst: a new method to prepare blends of linear and branched polyethylene. *Polymer International*, vol. 59, n. 5, p. 617 – 623, 2010.

LIM, H.T.; LIU, H.; AHN, K.H.; LEE, S.J.; HONG, J.S.; Effect of added ionomer on morphology and properties of PP/organoclay nanocomposites. *Industry and Engineering Chemistry Eng.*, vol. 27, p. 705 – 715, 2010.

LIU, L.M.; QI, Z.N.; ZHU, X.G.; Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, n.7, p. 1133 - 1138, 1999.

LIU, Y.; Process for the preparation of a high density polyethylene blend. WO Patent 095911A1, 2014.

MACH, M.H.; Split-feed Compounding of Highly Filled Polymers. *Plast. Eng.*, v. 46, p. 31 – 36, 1990.

MAMMERI, F.; LE BOURHIS, E.; ROZES, L.; SANCHEZ, C.; Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, n. 35 – 36, p. 3787 - 3811, 2005.

MANESHI, A.; SOARES, J.B.P.; SIMON, L.C.; Polyethylene/clay nanocomposites made with metallocenes supported on different organoclays. *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, n. 3, p. 216 – 228, 2011.

MARIOTT, W.R.; CHEN, E.Y.–X.; Stereochemically Controlled PMMA-Exfoliated Silicate Nanocomposites Using Intergallery-Anchored Metallocenium Cations. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n. 51, p. 15726 - 15727, 2003.

MARTINS, A. B., FERREIRA, H.S., FERREIRA H.C., NEVES, G.A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

McLEOD, M.; ARAYA, M.; CURTIS, R.L.; ASHBAUGH, J.; CORTES, L.; Methods for improving multimodal polyethylene and films produced therefrom. US Patent 9187628B2, 2015.

MIGNONI, M.L.; SILVA, J.V.M.; SOUZA, M.O.; MAULER, R.S.; SOUZA, R.F.; GUSMÃO, K.B.; Polyethylene-montmorillonite nanocomposites obtained by in situ

polymerization of ethylene with nickel-diimine catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, n. 3, p. 2159 – 2165, 2011.

MONCADA, E.; QUIJADA, R.; ZAPATA, P.; Modification of clays by sol-gel reaction and their use in the ethylene in situ polymerization for obtaining nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, p. 1 – 7, 2012.

NATALIE, C., LEONARDI, R., MONTGOMERY, R.D., SIQUEIRA, J., McAFEE, T., DRENSKI, M., REED, W.F.; “Automatic Synthesis of Multimodal Polymers”. *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 11, n. 4, p. 1 - 13, 2017.

NIGAM, V.; SETUA, D.K.; MATHUR, G.N. Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, p. 2201 - 2210, 2004.

NIKKHAH, S.; RAMAZANI, A.; BANIASADI, H.; TAVAKOLZADEH, F.; Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler–Natta catalyst. *Materials and Design*, vol. 30, n. 7, p. 2309 – 2315, 2009.

PANDEY, J.K.; REDDY, K.R.; KUMAR, A.P.; SINGH, R.P.; An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, n. 2, p. 234 - 250, 2005.

PAUL, M.-A.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; CALBERG, C.; JÉRÔME, R.; DUBOIS, P.; Exfoliated polylactide/clay nanocomposites by in-situ coordination-insertion polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, p. 561 - 566, 2003.

PAUL, D.R.; ROBESON, L.M.; Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, vol. 49, n. 15, p. 3187 – 3204, 2008.

PETERSON J.D.; VYAZOVKIN S.; WIGHT C.A.; Kinetic of the thermal and thermal-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, n. 6, p. 775 - 784, 2001.

PIYAWAN, T.; PATCHARIN, S.; WARACHAD, K.; Reactor system for multimodal polyethylene polymerization, WO2018046604A9, 2018.

QIAN, J.; GUO, C.-Y.; WANG, H.; HU, Y.; Fabrication and characterization of PE/MMT nanocomposites via copolymerization of ethylene and in situ formed α -olefins. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 42, p. 4350 - 4355, 2007.

RAMAZANI, A.; TAVAKOLZADEH, F.; BANIASADI, H.; In situ polymerization of polyethylene/clay nanocomposites using a novel clay-supported Ziegler-Natta catalyst. *Polymer Composites*, vol. 30, n. 10, p. 1388 – 1393, 2009.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M.; Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, p. 1539 - 1641, 2003.

REN, C.; DU, X.; MA, L.; WANG, Y.; ZHENG, J.; TANG, T.; Preparation of multifunctional supported metallocene catalyst using organic multifunctional modifier for

synthesizing polyethylene/clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*, vol. 51, n. 15, p. 3416 – 3424, 2010.

ROXO G.; BITTENCOURT B.; UHMWPE Molecular weight determination for viscosimetric analysis. Technical Bulletin UTEC, Braskem, 2006.

SOUZA SANTOS, P.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Editora Edgard Blucher Ltda, vol. 1, 2ª Ed, 1989.

SOUZA SANTOS, P.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Editora Edgard Blucher Ltda, vol. 2, 2ª Ed, 1992.

SANTOS, S.M.; Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóxi. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SHIN, S.A.; SIMON, L.C.; SOARES, J.B.P.; SCHOLZ, G.; Polyethylene–clay hybrid nanocomposites: In situ polymerization using bifunctional organic modifiers. *Polymer*, vol. 44, p. 5317 – 5321, 2003.

SHIN, S.A.; SIMON, L.C.; SOARES, J.B.P.; SCHOLZ, G.; McKENNA, T.F., Morphology and thermal characteristics of polyethylene nanocomposites made using montmorillonite-supported Cp_2ZrCl_2 and ni-diimine precatalysts. *Macromol. React. Eng.*, vol. 3, n. 9, p. 543 – 555, 2009.

SILVA, B.L.; NACK, F.C.; LEPIENSKI, C.M.; COELHO, L.A.F.; BECKER, D.; Influence of intercalation methods in properties of clay and carbon nanotube and high density polyethylene nanocomposites. *Materials Research*, vol. 17, n. 6, p. 1628 - 1636, 2014.

SOGA, K.; SHIONO, T.; Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, n. 7, p. 1503 - 1546, 1997.

SUAREZ, J. C. M.; BONELLO, C. M. C.; ELTOM, A. E.; MANO, E. B.; Comportamento físico-químico de uma mistura LDPE/HDPE irradiada: efeito da atmosfera. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol. 2, n. 1, p. 18 – 23, 2005.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M.G. *X-Ray Diffraction – A Practical Approach*. Plenum Press, New York, p. 207 – 221, 1998.

TANG, Y.; LEWIN, M.; New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n. 11, p. 1986 – 1995, 2008.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A.; Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, Vol. 32, n. 3, p. 809 - 817, 2009.

TIGGEMANN, H.M.; Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, vol. 8, n. 5, p. 1179 - 1184, 1993.

USUKI, A.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; “Polymer-clay nanocomposites”, Toyota Central R and D Labs. Inc., Nagakute, Aichi, Japan. *Advances in Polymer Science*, p. 135 – 195, 2005.

VAIA, R.A.; GIANNELIS, E.P.; Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, vol. 30, p. 7990 - 7999, 1997.

VAIA, R.A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E.P.; Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem Mater*, vol. 5, p. 1694 - 1696, 1993.

VALENZUELA DIAZ, F.R.; Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese Dr., Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo/SP, 1994.

WANG, K.H.; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; CHUNG, I.J.; Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, vol. 42, p. 9819 - 9826, 2001.

WEI, L.; TANG T.; HUANG, B.; Synthesis and characterization of polyethylene/clay–silica nanocomposites: A montmorillonite/silica-hybrid-supported catalyst and in situ polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, p. 941 – 949, 2004.

WORK, W.J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R.F.T.; Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials. *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, n. 11, p. 1985 – 2007, 2004.

YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; Synthesis a Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, p. 2493 – 2498, 1993.

ZAHRA, M.; ZULFIQAR, S.; YAVUZ, C.T.; KWEON, H.S.; SARWAR, M.I. Conductive nanocomposite materials derived from SEBS-g-PPy and surface modified clay. *Compos. Sci. Technol.*, 100, p. 44 - 52, 2014.

ZAPATA, P.; QUIJADA, R.; RETUERT, J.; MONCADA E.; Preparation of nanocomposites by in situ polymerization. *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 53, n. 1, p. 1369 – 1371, 2008.

ZAPATA, P.; QUIJADA, R.; COVARRUBIAS, C.; MONCADA, E.; RETUERT, J.; Catalytic activity during the preparation of PE/clay nanocomposites by in situ polymerization with metallocene catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, p. 2368 – 2377, 2009.

ZAPATA, P.A.; BELVER, C.; QUIJADA, R.; ARANDA, P.; Silica/clay organo-heterostructures to promote polyethylene–clay nanocomposites by *in situ* polymerization. *Applied Catalysis A: General*, vol. 453, p. 142– 150, 2013.

ZENG, Q.H.; WANG, D.Z.; YU, A. B.; LU, G.Q.; Synthesis of polymer–montmorillonite nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization. *Nanotechnology*, vol. 13, n. 5, p. 549 - 553, 2002.

ANEXOS: ARTIGOS PUBLICADOS

ESTABILIDADE TÉRMICA E FLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA MASSA MOLAR PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Sara Pereira de Agrela ¹Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima ¹Rosemário Cerqueira Souza ¹

Resumo

Nanocompósitos de polietileno de alta massa molar com argila, grafita ou talco foram produzidos utilizando polimerização *in situ* direta em solvente usando um sistema catalítico tipo Ziegler (TiCl_4 e trietilalumínio em hexano). O polímero produzido apresentou uma massa molar alta e degradação térmica em atmosfera inerte em temperatura acima de 400°C . A degradação térmica dos polímeros nos nanocompósitos foi deslocada para temperaturas um pouco mais altas (até próximo de 500°C) indicando um aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica. Os testes de flamabilidade mostraram um efeito de redução ou atenuação da progressão das chamas para todos os nano-compósitos devido ao efeito de barreira para gases e compostos voláteis.

Palavras-chave: Polietileno; Argila; Grafita; Talco; Nanocompósito; Polimerização *in situ*; Flamabilidade.

THERMAL STABILITY AND INFLAMMABILITY OF NANOCOMPOSITES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE OBTAINED BY *IN SITU* POLYMERIZATION

Abstract

High density polyethylene-clay, graphite or talc composites were produced using direct solvent *in situ* polymerization using a Ziegler catalyst system (TiCl_4 and triethylaluminum in hexane). The produced polymer had a high average molecular weight and in inert atmosphere presents a thermal degradation above 400°C . The thermal degradation of the polymers in the nanocomposites was shifted for higher temperature (until close to 500°C) indicating an improvement in the thermal stability of the polymeric matrix. The inflammability tests clearly showed a retardation or attenuation effect of the flames progression for all nanocomposites due to the barrier effect for gases and volatile compounds.

Keywords: Polyethylene; Clay; Graphite; Talc; Nanocomposite; *In situ* polymerization; Flammability.

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos tem recebido considerável atenção nos últimos anos devido à melhoria nas propriedades mecânicas e devido ao aumento da estabilidade térmica, resistência ao fogo e temperatura de ignição [1-3]. Nanocompósitos de poliolefinas são materiais muito promissores, mas o caráter apolar destes polímeros dificulta a produção deste material, especialmente usando o método de extrusão. Para matrizes poliolefinicas o método de polimerização *in situ* tem se mostrado mais efetivo sobretudo para cargas compostas por argila ou materiais planares [1]. Neste trabalho é enfocada a produção e a caracterização da estabilidade térmica e flamabilidade de nanocompósitos de polietileno

de alta massa molar produzidos usando o sistema catalítico convencional de Ziegler-Natta.

Vários estudos focam a estabilidade térmica e a redução da flamabilidade de polímeros em nanocompósitos produzidos por extrusão, entretanto são escassos os estudos sobre a estabilidade térmica de polietileno de alta massa molar em nanocompósitos produzidos por polimerização *in situ* [1,4,5]. Jin et al. [6] produziu nanocompósitos de polietileno por polimerização *in situ* usando montmorilonita sódica e montmorilonita organofílica intercalada com TiCl_4 e ativada com trietil alumínio (TEAL). Os resultados indicaram a obtenção de um polímero com alta massa

¹Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil. E-mail: lelo@ufba.br



molar e cristalinidade em torno de 35%. As camadas da argila ficaram bem dispersas na matriz polimérica. Ramazani et al. [7] produziu nanocompósitos de polietileno e montemorillonita modificada por polimerização *in situ*. A argila foi ativada usando triisobutil alumínio (TIBA) ou TEAL a posteriormente $TiCl_4$ e etileno foram usados na polimerização. Foi usado de 2 a 9% de argila e o polímero produzido apresentou temperatura de fusão entre 132 e 133 °C, cristalinidade de 66 a 70% e estabilidade térmica até 400 °C. Nikkhah et al. [8] investigaram as propriedades de nanocompósitos de polietileno e argila usando polimerização *in situ* e um catalisador bi-suportado (bentonita e $MgCl_2/TiCl_4$). Os resultados indicaram que as temperaturas de cristalização nos nanocompósitos foram mais altas que o polietileno puro e que houve uma melhoria na estabilidade térmica do polímero, causada pela boa dispersão e esfoliação da argila. Abedi et al. [9] produziram nanocompósitos de polietileno e argila por polimerização *in situ* usando $TiCl_4$, TEAL e um organo-metálico modificado butil octil magnésio (BOM) como catalisador. As camadas da argila foram esfoliadas o que melhorou a estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polietileno puro.

O objetivo deste estudo é a produção de nanocompósitos de polietileno de alta massa molar e carga mineral composta por argila, grafita ou talco usando polimerização *in situ* diretamente no solvente com um sistema catalítico do tipo Ziegler [10], sem suporte para o catalisador, e caracterizar a estabilidade térmica e flamaabilidade dos nanocompósitos obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Como carga mineral na produção dos nanocompósitos foi usado: i) argila bentonita (fração verde maça) oriunda do depósito da Companhia Brasileira Bentonita (CBB) em Vitória da Conquista (Bahia); ii) grafita em pó comercial da Windauto Ind. e Com. Ltda; e iii) talco comercial da Johnson & Johnson.

Para dar um caráter organofílico à argila bentonítica desagregada, esta foi tratada com brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide) da Vetec, conforme descrito por Valanzuela-Diaz [11]. A grafita foi usada diretamente como comercializada e o talco foi tratado termicamente a 450 °C para remoção de aromatizantes e outros produtos orgânicos.

Para as reações de polimerização os reagentes usados foram: etileno (99,99%, White Martins SA), nitrogênio (99,99%, White Martins SA), hexano (99,99%, Merck), solução de $TiCl_4$ (1 mol/L em cloreto de metileno em hexano, Sigma-Aldrich), solução de trietilalumínio (TEAL) (93% Sigma-Aldrich), sódio metálico (99,99%, Merck), benzofenona (99,99%, Merck) e etanol (99,99%, Merck).

2.3 Produção de Polímeros e Nanocompósitos

As reações de polimerização de etileno foram realizadas em um reator de 250 mL da Parr Instruments (Série 4560) que tem entrada de gás, ajuste de velocidade de agitação e controle de temperatura (Figura 1).



Figura 1. Sistema reacional para produção de polietileno e nanocompósitos.

Inicialmente o reator foi purgado com nitrogênio, 150 mL de hexano seco foi adicionado. Na produção de nanocompósitos a carga mineral seca foi introduzida nesta etapa. Em seguida, uma solução de $TiCl_4$ em hexano (0,3 ou 0,8 mL de $TiCl_4$ em 10 mL de hexano) e uma solução de TEAL em hexano (0,9, 1,8 ou 2,6 mL de TEAL em 10 mL de hexano) foram adicionadas para atuarem como catalisador. A injeção de etileno neste sistema iniciou a polimerização que foi descontinuada após 60 ou 90 minutos por despressurização do reator e adição de 10 mL de etanol. As polimerizações foram realizadas em temperatura entre 77 e 85°C com agitação constante de 190 rpm e pressão entre 2,1 e 2,7 bar. Depois de encerrada a reação, o conteúdo do reator foi filtrado a vácuo e lavado usando etanol e depois água destilada para remover o hexano e os resíduos catalíticos. Após esta operação, o polímero foi seco a 80°C durante 24 horas. A razão molar (Al/Ti) utilizada na polimerização foi de 20 ou 29. As condições experimentais para a síntese dos nanocompósitos estão sumarizadas na Tabela 1.

2.4 Caracterização da Carga Mineral e dos Nanocompósitos

As cargas minerais dos nanocompósitos (argila, grafita e talco) foram caracterizadas previamente aos testes de polimerização. A análise química dos maiores constituintes da argila *in natura* (fração verde maça) foi realizada usando fluorescência de raios X com o equipamento S2 Ranger da Bruker. Foram feitos também os testes para caracterização de argilas baseados na extração solução Mehlich 1 (HCl 0,05 mol/L e H_2SO_4 0,0125 mol/L) como extrator de Na e K trocável e solução de KCl 1 mol/L para a extração de Ca, Mg e Al trocáveis. A determinação dos elementos nos extratos e matéria orgânica foram feitas por volumetria ou espectrofotometria. A composição mineralogia das cargas foram avaliadas por difração de raios X utilizando os difratômetros Shimadzu XRD-6000 e Olympus BTX-485, ambos operando com fonte de cobre. A estabilidade térmica da argila organofílica foi avaliada usando análise termogravimétrica (ATG) (com Shimadzu TGA-50) em

atmosfera inerte com nitrogênio, para taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. A argila foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura usando o MEV Hitachi S-3200H.

As temperaturas de fusão dos polímeros nos nanocompósitos foram obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando o Shimadzu DSC-50, em atmosfera inerte com nitrogênio. A cristalinidade dos polímeros (χ_c) foi estimada a partir da entalpia de fusão das amostras (ΔH_f Amostra estimada como a área sob o pico endotérmico/taxa de aquecimento) utilizando como referência o valor de ΔH_f^0 igual a 293 J/g para polietileno de alta massa molar (PEAD) 100% cristalino, corrigidos para as massas de polímero contidas nos nanocompósitos (Equação 1):

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_f^0 \text{ Amostra}}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada com ATG em atmosfera inerte usando o DTG-60H da Shimadzu e taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. A cinética para degradação térmica da maior parte dos polímeros pode ser descrita como um processo de uma única etapa pela Equação 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

onde α é a conversão ($\alpha = (m_i - m_t)/(m_i - m_f)$; m_t é a massa na temperatura T; m_i é a massa inicial e m_f é a massa final); E_a é a energia de ativação de Arrhenius; A é o fator pré-exponencial; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura; e $f(\alpha)$ é o modelo matemático da reação.

Neste estudo a energia de ativação aparente para a degradação do polímero foi estimada usando ATG para distintas taxas de aquecimento usando Shimadzu TGA-50, sob atmosfera inerte de nitrogênio. A energia de ativação foi estimada usando o método de Ozawa-Flynn-Wall para conversões entre 20 e 90%, através do gráfico de Arrhenius da

Tabela 1. Condições experimentais usadas nas reações de polimerização

TESTE	SÓLIDO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE REAÇÃO (min)	AGITAÇÃO (RPM)	VOLUME DE $TiCl_4$ (mL)	VOLUME DE TEAL (mL)	MASSA DA CARGA (g)
B1	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,03
B2	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,05
B3	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,14
B4	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,2
B5	Argila	85	90	190	0,8	2,6	0,3
B6	Argila	85	90	190	0,4	1,3	0,1
B7	Argila	85	90	190	0,4	1,3	0,2
G1	Grafita	85	90	190	0,8	2,6	0,3
G2	Grafita	85	90	190	0,8	2,6	0,3
T1	Talco	85	90	190	0,8	2,6	0,3

taxa de aquecimento (β) e da temperatura para conversões definidas (Ti). A inclinação do gráfico $\ln \beta$ versus $1/T_i$ é E_a/R [12].

A cristalinidade dos polímeros nos nanocompósitos foram qualitativamente avaliadas usando DRX como fonte de cobre, pois sabe-se que a fração cristalina do polietileno gera um padrão de difração caracterizado por dois picos para 2θ igual a 22 e 24 graus, correspondentes aos planos (110) e (200) da estrutura cristalina ortorrômbica e a componente amorfa gera um halo para 2θ entre 20 e 25 graus. Estas características podem ser vistas mais claramente no gráfico $s^2 I(s)$ versus s , onde $s = 2 \sin \theta / \lambda$, I é a intensidade do sinal (em contagens por segundo) e λ é o comprimento de onda da fonte de raios X [13].

Para avaliação da inflamabilidade das amostras de polímero e nanocompósitos foi realizado um teste simples, não padronizado, devido à reduzida massa de material disponível, mas que fornece indícios sobre esta propriedade [14,15]. Corpos de prova circulares foram confeccionados usando um molde de 13 mm de diâmetro, 0,02 gramas de cada amostra e uma pressão de 2 kN. Estas pastilhas foram colocadas em contato, na horizontal, com a chama de um bico de Bunsen por 3 segundos e o tempo de queima, assim como o aspecto do resíduo, foi avaliado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Carga Mineral

A análise química dos maiores constituintes da argila bentonítica *in natura* é apresentada na Tabela 2. Nota-se predominância de silício, alumínio, ferro e magnésio. As análises dos extratos da argila (Tabela 3) mostram que o cátion trocável predominante é Mg^{2+} seguido de Ca^{2+} . A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila é muito alto, compatível com a presença de montmorilonita.

A Figura 2 mostra os padrões de difração das cargas minerais usadas neste estudo. O padrão da argila mostra a presença dos picos característicos da montmorilonita ($(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH_2 \cdot nH_2O)$) e caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Nota-se que o pico característico da argila ocorre em 2θ igual a 5,6 e corresponde a uma distancia basal de 1,58 nm. Os padrões de difração da grafita e do

talco comerciais indicam a presença quase que exclusiva dos minerais respectivo, grafita e talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$).

A Figura 3 mostra as imagens em elétrons secundários da argila *in natura*. Nota-se a estrutura porosa e composta por camadas, característica de presença de montmorilonita.

A análise termogravimétrica para a argila organofílica, tratada com Cetremide, em atmosfera inerte (Figura 4) mostra que a argila apresenta perda de massa em três etapas: i) Entre 20 e 90 °C, que corresponde à perda de água adsorvida que volatiliza em baixas temperaturas; ii) entre 200 e 350 °C perda da água estrutural e volatilização de compostos orgânicos; e iii) na região acima de 350 °C que corresponde à desidroxilação da montmorilonita.

3.2 Caracterização dos Nanocompósitos

As massa de nanocompósitos produzidas nos testes de polimerização estão sumarizadas na Tabela 4, nota-se que este valor variou 1,23 a 10,74 g. A fração de massa de sólido residual das amostras de nanocompósitos após

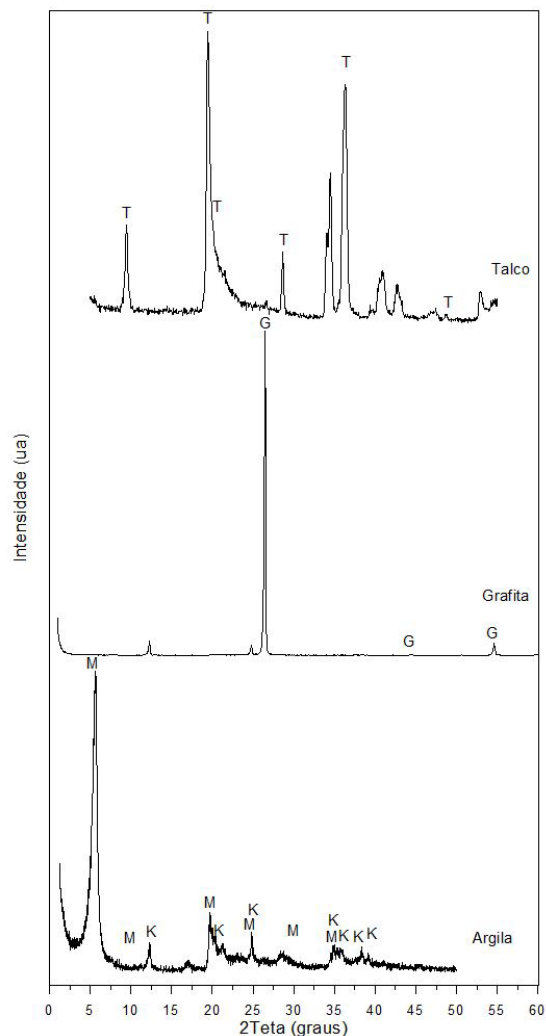


Figura 2. Padrões de difração das cargas inorgânicas (argila, grafita e talco). Minerais identificados: M: montmorilonita; K: caolinita; G: grafita; e T: talco.

Tabela 2. Análise química da argila *in natura* da CBB (fração verde maça)

Elementos	(%)
SiO ₂	61,4
Al ₂ O ₃	21,9
Fe ₂ O ₃	10,3
MgO	5,30
TiO ₂	0,494
CaO	0,188
Cr ₂ O ₃	0,162
Total	99,7

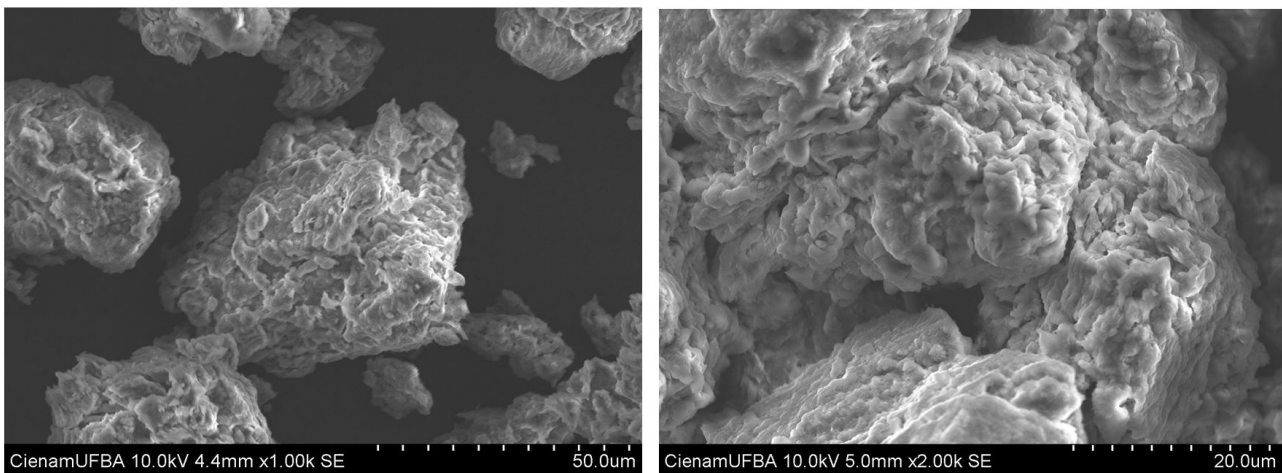


Figura 3. Imagens em elétrons secundários da argila *in natura* (fração verde maça da CBB).

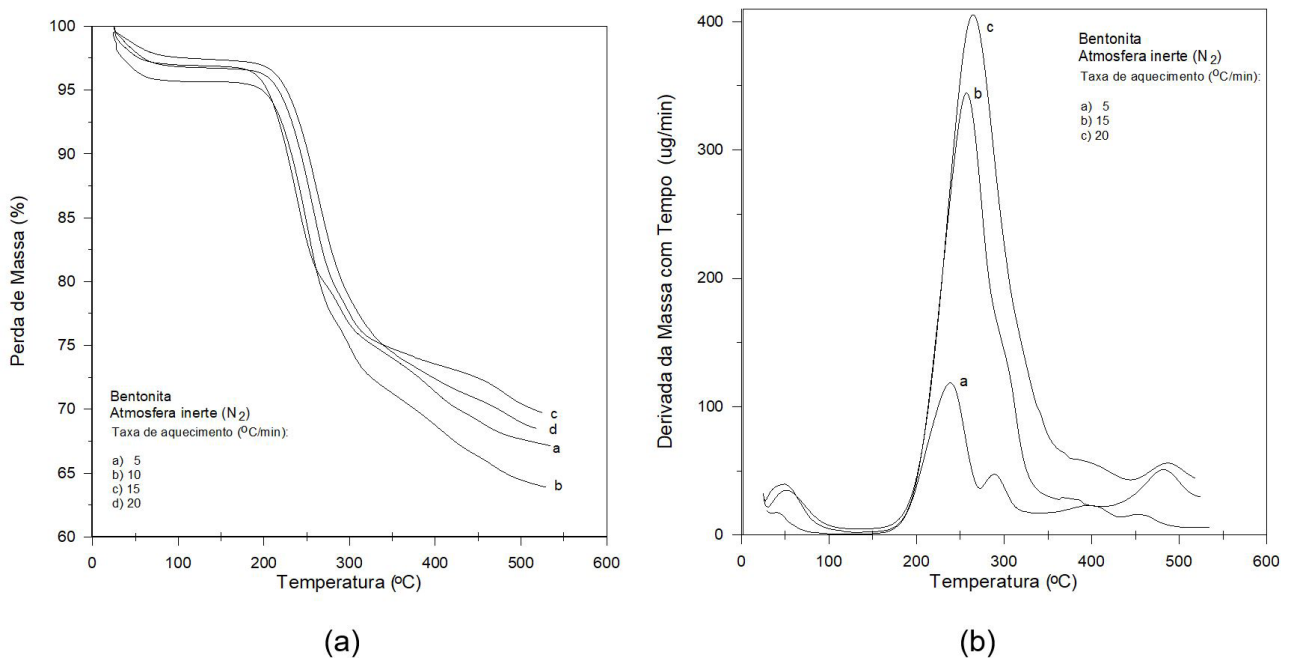


Figura 4. Degradação térmica da argila organofílica: (a) Análise termogravimétrica (ATG); (b) Derivada da massa com a temperatura (DTG).

Tabela 3. Caracterização da argila da Companhia Brasileira de Bentonita, usada neste estudo após tratamento

PARÂMETROS		RESULTADOS	
Acidez ativa	pH	4,8	(em água)
Bases trocáveis:	K	0,08	(cmol _c /dm ³)
	Ca	8,00	(cmol _c /dm ³)
	Mg	30,50	(cmol _c /dm ³)
	Na	1,22	(cmol _c /dm ³)
	Al	19,6	(cmol _c /dm ³)
Acidez trocável ou alumínio trocável	H+Al	20,02	(cmol _c /dm ³)
Acidez total ou potencial			
Capacidade de troca de cátions (CTC)	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + K ⁺ + Na ⁺ + H + Al	59,82	(cmol _c /dm ³)
Saturação por bases (V)		67	(%)
Matéria orgânica		6,73	(g/kg)

Tabela 4. Características dos nanocompósitos produzidos por polimerização *in situ*

TESTE	MASSA PRODUZIDA (g)	SÓLIDOS APÓS QUEIMA A 500 °C (%)	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	ENTALPIA DE FUSÃO, ΔH_M (J/g)	CRISTALINIDADE, (%)
B1	1,68	4,6	146,2	-	-
B2	1,96	5,4	133,7	-	-
B3	2,40	16,4	134,9	-	-
B4	2,46	9,1	133,8	-	-
B5	5,67	6,8	137,4	128,6	47
B6	2,62	4,0	133,6	158,5	56
B7	1,23	-	133,4	130,6	-
G1	3,82	8,0	140,1	153,2	57
G2	10,74	11,1	140,1	149,5	57
T1	5,29	5,6	133,3	160,6	58

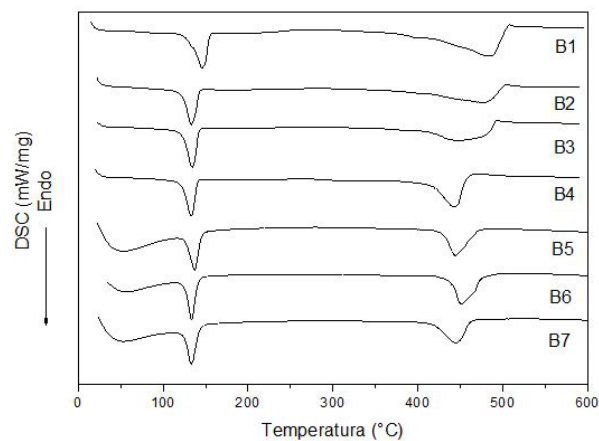
a degradação térmica a 500 °C em atmosfera oxidante indicam um valor considerável de sólidos. Foi observado que as amostras de nanocompósitos B1 a B6 têm cerca de 4,0 a 16,4% de resíduos sólidos, enquanto as amostras de nanocompósitos G1, G2 e T1 têm cerca de 8, 11,1 e 5,6% de resíduos sólidos. Estes sólidos são compostos pela carga mineral e resíduo de alumínio e titânio usados como catalisador.

As curvas de DSC para atmosfera inerte são mostradas nas Figuras 5a e 5b. Nota-se a presença de eventos endotérmicos em baixa temperatura (fusão) e em alta temperatura (degradação térmica dos polímeros). A temperatura de fusão do polímero nos nanocompósitos apresentou uma variação de 133 a 146 °C, confirmando a presença de polietileno de alta massa molar em todos os casos e o grau de cristalização do polímero nos nanocompósitos esta em torno de 57% (Tabela 4).

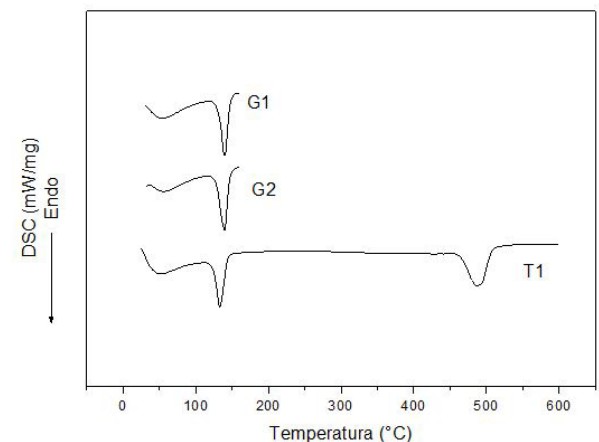
Os padrões de raios X da argila *in natura*, organofilizada e no nanocompósito polietileno/argila, na região de baixo ângulo (Figura 6) mostram que houve um deslocamento das camadas da argila (*in natura*: $2\theta = 5.6$ graus e $d = 1.58$ nm, tratada: $2\theta = 4.7$ graus e $d = 1.88$ nm, no nanocompósito: $2\theta = 2\theta_{teta} = 4.5$ graus e $d = 1.96$ nm) indicando intercalação no processo de organofilização e polimerização.

A Figura 7 mostra as difrações de raios-X dos nanocompósitos polietileno-argila e compara com o padrão de difração obtido para polietileno de alta massa molar puro, também produzido em laboratório [13]. Observa-se para todos os casos que os dois picos característicos da cristalização ortorrômbica estão presentes. Nota-se também o halo característico da presença de estrutura amorfa e que a proporção destas regiões com os picos são análogas para todas as amostras.

A Figura 8 mostra a análise termogravimétrica para o polietileno obtido em laboratório e o nanocompósito com argila produzido por polimerização *in situ*, em atmosfera inerte. Pode-se notar que ambas amostras degradam em uma única etapa que inicia próximo de 350 °C e termina próximo de 500 °C. Nota-se, entretanto, que a amostra com carga mineral (nanocompósito) apresenta um pequeno



(a)



(b)

Figura 5. DSC dos nanocompósitos: (a) com argila (Bi); (b) Com grafita (G1 e G2) e talco (T1).

deslocamento para direita indicando uma maior estabilidade térmica.

As Figuras 9a a 9d mostram as curves de análise termogravimétrica para degradação dos

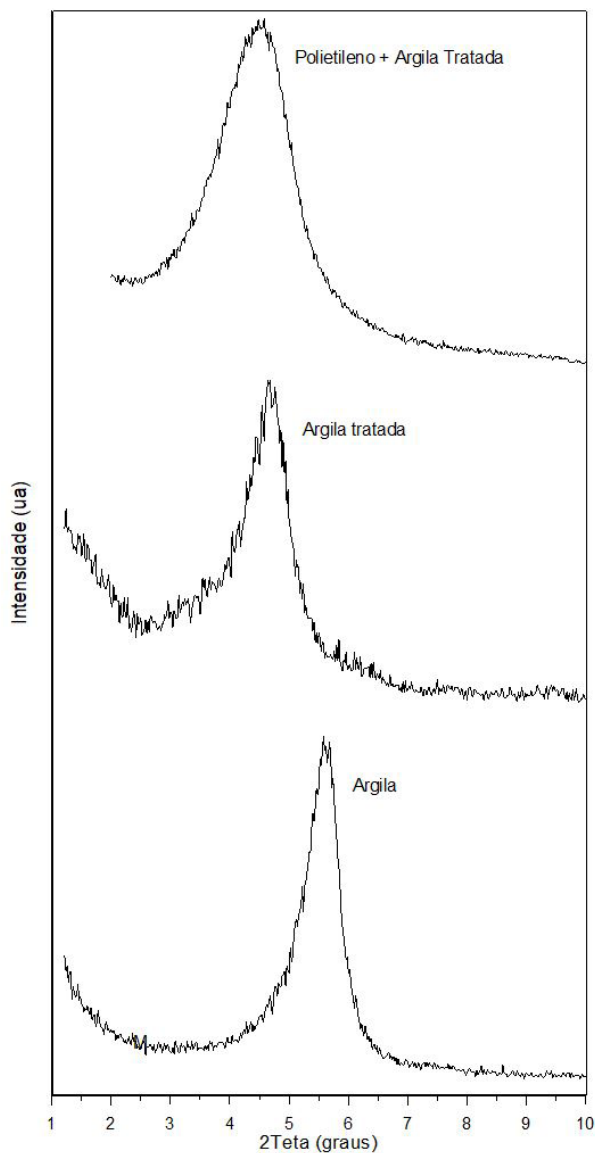


Figura 6. Padrões de difração para argila *in natura*, argila tratada com Cetremide e argila após a polimerização.

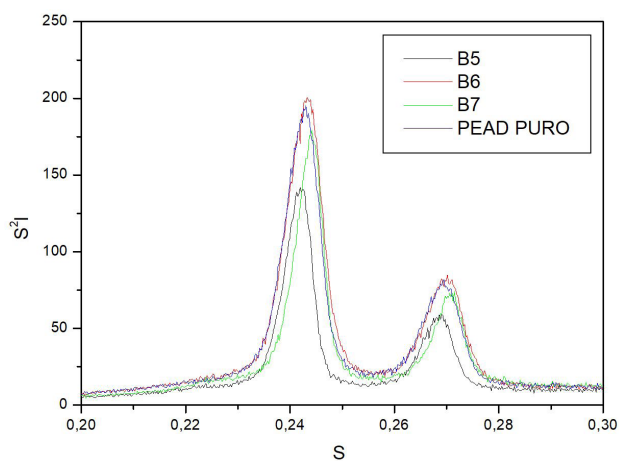


Figura 7. Curvas de $s^2 I(s)$ (em c.p.s./Å²) versus s , onde $s = 2 \sin \theta / \lambda$ (em Å⁻¹), dos nanocompósitos (B5, B6 e B7) e do polímero (PEAD PURO).

nanocompósitos em atmosfera inerte para quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min). Nota-se que a degradação tem início próximo de 400 °C mas apresentam comportamentos diferentes para cada carga usada. A energia de ativação aparente para a degradação térmica dos nanocompósitos é mostrada na Figura 10 em função da conversão. Nota-se um valor próximo de 200 kJ/mol para os nanocompósitos com argila e cerca de 300 kJ/mol para os nanocompósitos com grafita, Estes valores são mais altos que os valores encontrados na literatura para polietileno de alta massa molar, indicando que há uma melhoria na estabilidade térmica do polímero nos nanocompósitos [16].

A Tabela 5 mostra os resultados de tempo de queima para o polietileno puro e para os nanocompósitos. A amostra de polímero puro (A1) queimou totalmente em 5 segundos, ocorrendo o consumo de toda o material. Todas as amostras de nanocompósitos com argila (B2 a B6) queimaram parcialmente (apagaram após certo tempo de queima deixando material remanescente) e o tempo que resistiram foi entre 7 e 20 segundos. A amostra de nanocompósitos com grafita (G1) não queimou (iniciou e parou) e a amostra G2 queimou por 30 segundos. A amostra de nanocompósitos com talco (T1) queimou por 30 segundos. Os valores obtidos no teste mostraram que o aumento do teor de argila organofílica nos sistemas teve uma tendência em aumentar o tempo de queima e que os nanocompósitos com grafita e talco apresentaram tempos de queima semelhantes e superiores aos tempos de queima dos nanocompósitos com argila organofílica. Essas mudanças na forma como o polímero queima no nanocompósito ocorre devido a formação de uma camada de carga mineral que atua como barreira, isolando os gases e produtos voláteis da degradação [14, 15].

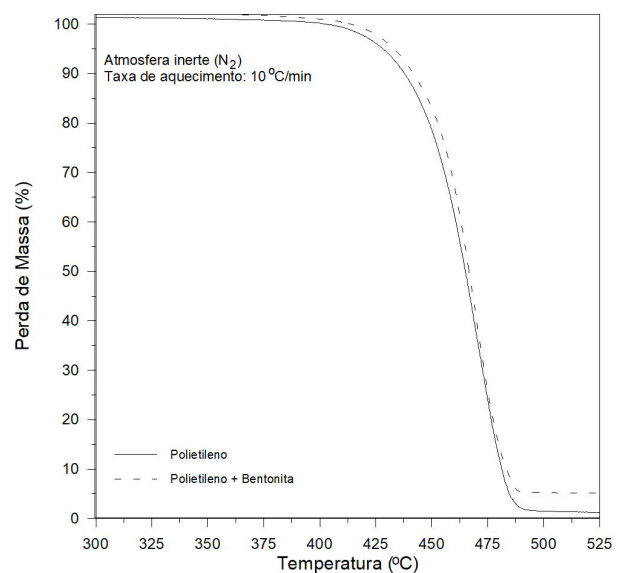


Figura 8. Degradação térmica do polímero puro e no nanocompósito com argila.

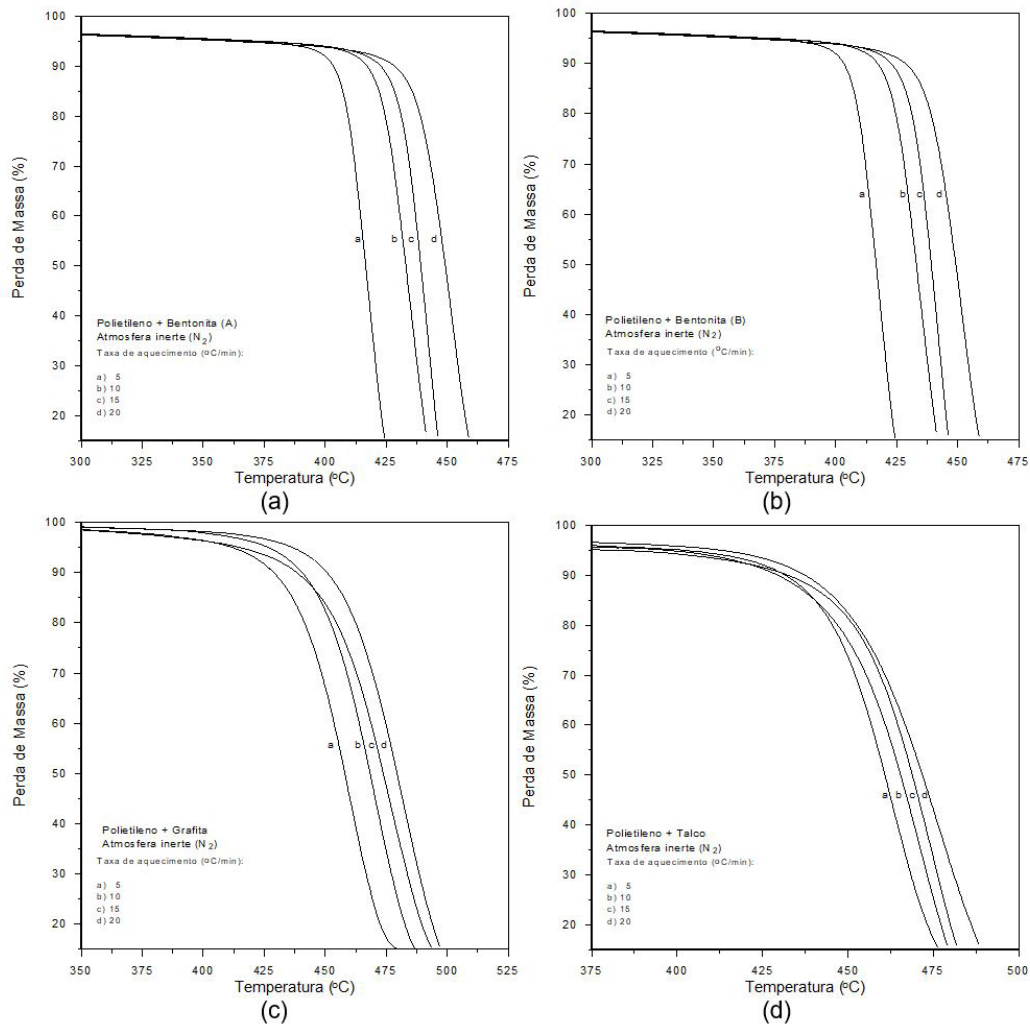


Figura 9. Cinética de degradação térmica do polímero nos nanocompósitos. (a) polietileno-argila; (b) polietileno-argila; (c) polietileno-grafita; (d) polietileno-talco.

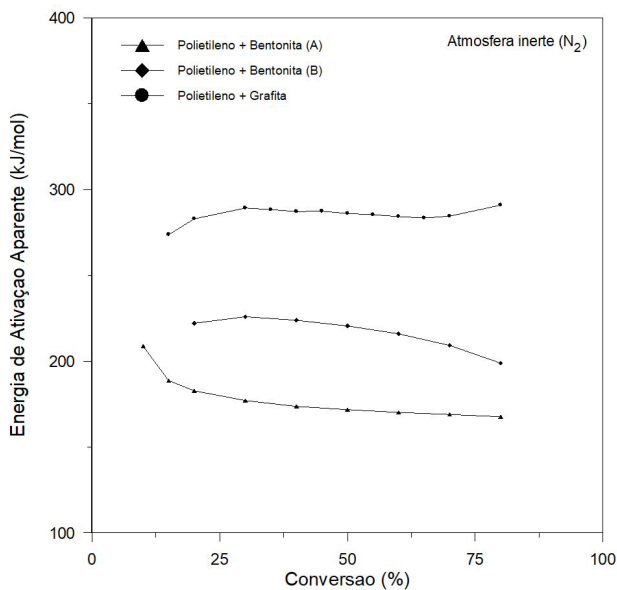


Figura 10. Energia de ativação aparente para degradação térmica do polímero nos nanocompósitos em função da conversão.

Tabela 5. Resultados dos tempos de queima do teste de flamabilidade

AMOSTRA	TEMPO DE QUEIMA (s)	OBSERVAÇÃO
A1	5	Queima total
B2	13	Queima parcial, chama extinguiu
B3	17	Queima parcial, chama extinguiu
B4	7	Queima parcial, chama extinguiu
B5	20	Queima parcial, chama extinguiu
B6	15	Queima parcial, chama extinguiu
G1	5	Queima incipiente, chama extinguiu
G2	30	Queima total
T1	30	Queima total

4 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de polietileno e argila, grafita e talco foram produzidos usando polimerização direta em solventes com um sistema catalítico do tipo Ziegler (TEAL e $TiCl_4$). Os nanocompósitos foram caracterizados

demonstrando que polietileno de alta massa molar e com cristalinidade de cerca de 57% foram obtidos. A degradação térmica em atmosfera inerte do polietileno puro obtido tem início em temperatura acima de 400 °C enquanto o polietileno nos nanocompósito apresentou um deslocamento para região de altas temperaturas indicando um aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica. Os testes de flamabilidade mostraram um efeito de redução ou atenuação da progressão das chamas para os nanocompósitos (tanto com argila quanto com grafita ou talco) devido ao efeito de barreira para gases e compostos voláteis.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi suportado financeiramente pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil) projetos no: 157196/2011-9 e 458098/2014-0. Jonei Marques da Costa (IFBA) é agradecido pelo fornecimento das amostras de argila usadas neste estudo e por realizar análises de XRF deste material. Zênis Novais da Rocha (IQ-UFBA) é agradecida por participar na síntese dos polímeros e nanocompósitos. Os autores agradecem também as análises térmicas e de DRX realizadas nos laboratórios: i) Catálise e Polímeros, ii) Energia e Ciência dos Materiais e iii) Pesquisa em Catálise e Materiais da Universidade Federal da Bahia.

REFERÊNCIAS

- 1 Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*. 2008;49:3187-3204.
- 2 Silva BL, Nack FC, Lepienski CM, Coelho LAF, Becker D. Influence of intercalation methods in properties of clay and carbon nanotube and high density polyethylene nanocomposites. *Materials Research*. 2014;17:1628-1636.
- 3 Araujo EM, Barbosa R, Rodrigues AWB, Melo TJA, Ito EN. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*. 2007;445-446:141-147.
- 4 Suarez JCM, Bonello CMC, Eltom AE, Mano EB. Comportamento físico-químico de uma mistura LDPE/HDPE irradiada: efeito da atmosfera. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. 2005;2:18-23.
- 5 Pandey JK, Reddy KR, Kumar AP, Singh RP. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation & Stability*. 2005;88:234-250.
- 6 Jin YH, Park HJ, Im SS, Kwak S. Polyethylene/clay nanocomposite by *in-situ* exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002;23:135-140.
- 7 Ramazani A, Tavakolzadeh F, Baniasadi H. *In situ* polymerization of polyethylene/clay nanocomposites using a novel clay-supported Ziegler-Natta catalyst. *Polymer Composites*. 2009;30:1388-1393.
- 8 Nikkhah S, Ramazani A, Baniasadi H, Tavakolzadeh F. Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new *in situ* Ziegler-Natta catalyst. *Materials & Design*. 2009;30:2309-2315.
- 9 Abedi S, Abdouss M, Haghghi M, Sanjani N. PE/clay nanocomposites produced via *in situ* polymerization by highly active clay-supported Ziegler-Natta catalyst. *Polymer Bulletin*. 2013;70:1313-1325.
- 10 Haag RB, Silva JC. Process for preparing a Ziegler type catalytic system and process for preparing ultra high molecular weight polyethylene. United States patent US 4983693. 1991.
- 11 Valanzuela-Diaz FR. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas organofílicas [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1994.
- 12 Bruce Prime R, Bair HE, Vyazovkin S, Gallagher PK, Riga A. Thermogravimetric Analysis (TGA). In: Menczel JD, Bruce Prime R, editors. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2009.
- 13 Alexander LE. *X-ray diffraction methods in polymer science*. New York: Wiley-Interscience; 1970.
- 14 Tang Y, Lewin M. New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites. *Polymer Degradation & Stability*. 2008;93:1986-1995.
- 15 Hull TR, Stec AA, Nazare S. Fire retardant effects of polymer nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008;8:1-9.
- 16 Khaghanikavkani E, Farid MM. Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study. *Energy Science and Technology*. 2011;2:1-10.

Recebido em: 8 Set. 2019

Aceito em: 7 Fev. 2020

Thermal Stability of High Density Polyethylene-Clay Nanocomposites Produced by *in situ* Solvent Polymerization

Sara Pereira de Agrela^a, Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^{a*}, Rosemário Cerqueira Souza^b

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Aristides Novis, 2, 40210-630, Salvador, BA, Brasil

^bDepartamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40.170-115, Salvador, BA, Brasil

Received: February 4, 2019; Revised: July 12, 2019; Accepted: December 4, 2019

High density polyethylene and high density polyethylene-clay nanocomposites were produced using direct solvent polymerization and a Ziegler catalyst system (TiCl_4 and triethylaluminum in hexane). The produced polymer has a high average molecular weight and a multimodal molecular weight distribution composed of four distributions including a very high molecular weight component. The laboratory polymer has a thermal stability in inert atmosphere similar to the commercial high density polyethylene produced by Braskem. In oxidant atmosphere the produced polymer presents three thermal oxidation events above 400°C due to the combustion of low, medium and high molecular weight molecules. The thermal oxidation of the nanocomposites is shifted and reduced for high temperatures indicating an improvement in the thermal stability of the polymeric matrix due to the clay barrier effect for gases and volatile compounds.

Keywords: Polyethylene, Nanocomposite, Thermal degradation, Clay, *In situ* polymerization.

1. Introduction

Polymer-clay nanocomposites have received considerable attention in recent years due to their excellent mechanical and barrier properties. Polyolefines-clay nanocomposites are a very promising material, but the non-polar characteristic of these polymers makes the production of nanocomposites a challenging task^{1,2}. Nowadays melt and solution intercalation are the most popular methods for nanocomposite production using a polymeric matrix that contains polar groups^{3,4,5}. However, for a polyolefin matrix the *in situ* polymerization is the most effective method in clay exfoliation and in the production of nanocomposites¹. In this study the production and the thermal stability of high density polyethylene produced using the conventional Ziegler-Natta catalyst system is addressed.

Several studies discuss the thermal stability of polymers in nanocomposites. The thermal degradation of polyethylene-clay nanocomposites produced by melt processing improves the stability and reduces inflammability due to the barrier effect and the charring process^{1,6}. The thermal stability of high density polyethylene-clay nanocomposites produced by *in situ* polymerization has received less attention and only a few papers discuss this topic.

Jin *et al.*⁷ produced polyethylene nanocomposites by *in situ* polymerization using (i) sodium and (ii) organophilically modified montmorillonites intercalated with TiCl_4 and activated by triethylaluminum (TEAL). The results indicated an average molecular weight of 102800 and 204600 and crystallinity of 37 and 34%, respectively. The silicate layers were well dispersed in the polymer matrix.

Ramazani *et al.*⁸ produced polyethylene nanocomposites by *in situ* polymerization using a modified montmorillonite. The clay was activated using triisobutylaluminum (TIBA) or TEAL and after TiCl_4 and ethylene was used in the polymerization. They used 2 to 9% clay and the produced polymer had a melting temperature between 132 and 133°C, crystallinity of 66 to 70%, and exhibited thermal stability until 400°C.

Nikkhah *et al.*⁹ investigated the properties of polyethylene/clay nanocomposites using the *in situ* polymerization and bi-supported catalyst (bentonite clay and $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$). The results indicated that the crystallization temperatures of the nanocomposites were significantly higher than that of pure polyethylene. There was an improvement in the thermal stability of the polymers. The good dispersion and exfoliation of the clay during the polymerization were responsible for obtaining improvements in the reinforcing properties of the clay in the polymer matrix.

Abedi *et al.*¹⁰ produced polyethylene/clay nanocomposites via *in situ* polymerization using TiCl_4 , TEAL and organometallic modifier butyloctylmagnesium (BOM) as the catalyst. The clay silicate layers were completely exfoliated in the polymer matrix. The thermal properties of the nanocomposites produced indicated the improved thermal stability of the nanocomposites when compared with pure polyethylene.

The purpose of this work is to produce a high density polyethylene and high density polyethylene-clay nanocomposite using direct solvent polymerization with a Ziegler type catalyst system¹¹, without catalyst support, and to characterize the polymers obtained and their thermal stability.

*e-mail: lelo@ufba.br.

2. Experimental Procedure

2.1. Materials

The materials used in the present study includes a reference material which was a commercial high density polyethylene produced by Braskem PE2 using the slurry-Mitsubishi process, a Ziegler-Natta catalyst (diethylaluminum chlorid, DEAC), co-catalysts (ethylaluminium sesquichloride, EASC and triethylaluminum, TEAL) and hexane as the solvent. This process uses controlled operating conditions and: i) parallel reactors for the production of the polymer with bimodal molecular weight distribution and ii) reactors in series, for the production of polymers with a monomodal molecular weight distribution. In the present case the sample BS002W is a bimodal resin and the sample JVU060 is a monomodal resin.

For the production of the polymer and nanocomposites the reactants used were: ethylene (99,99%, White Martins SA), solution of $TiCl_4$ (1 mol/L in methylene chloride, Sigma-Aldrich), solution of triethylaluminum (93% Sigma-Aldrich), ethanol (99.99%, Merck), hexane (99.99%, Merck), metallic sodium (99.99%, Merck), benzophenone (99.99%, Merck), nitrogen (99.99 %, White Martins SA) and Nanomer ® I.44 P (Sigma Aldrich), which is 35-45 wt% dimethyl dialkyl (C14-C18) amine montmorillonite clay with particle size finer than 20 μm .

2.2. Production of polymers and nanocomposites

The ethylene polymerization reactions were carried out in a 250 mL stainless steel bench top Parr Instruments stirred reactor (Series 4560), which had a gas inlet, stirring speed adjustment and temperature control. Initially the reactor was purged with N_2 and 150 mL of dry hexane was added, then a hexane solution of $TiCl_4$ (0.3 or 0.8 mL of $TiCl_4$ in 10 mL of hexane) and a hexane solution of TEAL was added (0.9, 1.8 or 2.6 mL of TEAL in 10 mL of hexane) as catalyst and co-catalyst. The molar ratio (Al/Ti) was 20 or 29. The injection of ethylene in this system initiated the polymerization that was discontinued after 60 or 90 minutes by reactor depressurizing and the addition of 10 mL of ethanol. The polymerizations were carried out at a temperature between 77 or 85°C with constant stirring at 190 rpm and pressure between 2.1 and 2.7 bar.

The experimental conditions for polymer synthesis, selected according with previous work by Jin *et al.*⁷ and Haag and Silva¹¹, are summarized in Table 1. After the reaction ended, the reactor content was filtered at vacuum and washed using ethanol and then distilled water to remove the hexane and catalytic residues. After this, the polymer was dried at 80°C for 24 hours.

For the synthesis of the nanocomposites three different addition strategies were used:

- i) Initially the nanoclay (Nanomer® I44 P) was added to the reactor, then it was purged with N_2 and 150 mL of dry hexane was added. It was impregnated by $TiCl_4$ (a solution of 0.6 mL of $TiCl_4$ in 10 mL of hexane) for 60 minutes, then a solution TEAL (1.8 mL in 10 mL of hexane) was added, the following steps are the same as for the production of the polymers described above.
- ii) Initially the nanoclay was added to the reactor, then it was purged with N_2 and 150 mL of dry hexane was added, the following steps are the same as for the production of the polymers described above.
- iii) Initially the nanoclay was added to the reactor and 150 mL of dry hexane was added. The Lab_Line Ultratip Labsonic System was used to enhance the clay dispersion on the hexane. Then it was purged with N_2 and the following steps are the same as for the production of the polymers described above.

The molar ratio (Al/Ti) used in the polymerizations was 29. The experimental conditions for the synthesis of composites and nanocomposites are summarized in Table 2.

2.3. Polymer and nanocomposite characterizations

The catalyst activity or efficiency on the polymerization (r_p) was estimated taking into account the mass of polymer produced (m_{PE}), the reaction time (t_p) and the amount of titanium used in the reaction (m_{Ti}):

$$r_p = \frac{m_{PE}}{m_{Ti} t_p} = \frac{m_{PE}}{V_{Ti} C_{Ti} t_p} (kg_{PE} / mol_{Ti} h) \quad (1)$$

Table 1. Experimental conditions used in the polymers production

Test	Temperature (°C)	Reaction Time (min)	Stirring speed (rpm)	Volume of $TiCl_4$ (mL)	Volume of TEAL (mL)	Al/Ti (mol _{Al} /mol _{Ti})
HDPE 1	85	60	190	0.8	2.6	29
HDPE 2	50	90	190	0.3	0.9	20
HDPE 3	85	90	190	0.8	2.6	29

Table 2. Experimental conditions used in the nanocomposites production

Test	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Stirring speed (rpm)	Volume of $TiCl_4$ (mL)	Volume of TEAL (mL)	Nanoclay weight (g)	Al/Ti (molAl/molTi)
N1, N2 and N3	85	90	190	0.6	1.8	0.2	29

The average molecular weight is related to the viscosity of the polymer. In the present study it was estimated using the Braskem method, which is based on the ASTM D-4020 and ISO 1628-3 methods^{12,13}. A Ubbelohd viscosimeter n.1 was used to measure the polymer solution viscosity as a function of the polymer concentration (between 0.01 and 0.02 g/dL in decahydronaphthalene at 135°C). The specific viscosity (η_{sp}) is defined as the ratio of the difference between the viscosities of the solution (η) and solvent (η_s) and the viscosity of the solvent:

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_s)}{\eta_s} \quad (2)$$

The relative viscosity (η_{rel}) is defined as the ratio of the viscosity of the solution to the viscosity of the solvent:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (3)$$

The intrinsic viscosity ($[\eta]$) for high density polyethylene is estimated at very low solution concentration using a single concentration and solution viscosity data (C and η) and the ASTM correlation:

$$[\eta] = \frac{(2\eta_{sp} - 2\ln(\eta_{rel}))^{1/2}}{C} \quad (4)$$

The viscosimetric molecular weight of a polymer is close to the average molecular weight and is estimated using the Margolies equation:

$$Mv = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49} \quad (5)$$

The melting temperatures of the polymers were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) using the Shimadzu DSC-50, with nitrogen flow at 30 mL/min and a heating rate of 10°C/min in a temperature range of 30 to 600°C.

The polymer solid content was evaluated after the thermal degradation of the samples at 600 and 900°C in an oxidant atmosphere in a laboratory bench Quimis oven. The solid content was characterized using a scanning electron microscope and X-ray spectra (EDS) using the JEOL JSM 6610LV.

The polymer crystallinity (χ_c) was estimated from the melting enthalpy for the samples (ΔH_{Sample}^o estimated as the area under the endothermic peak/heating rate) using as reference enthalpy for 100% crystalline high molecular weight polyethylene ($\Delta H_f^o = 293$ J/g) as follows:

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_{Sample}^o}{\Delta H_f^o} \right) \times 100 \quad (6)$$

The thermal stability of the polymers was evaluated using thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA), performed using the Shimadzu DTG-60H. In this case samples of about 4.0 mg were placed in the platinum sample holder and the runs were performed in the range of 25-600°C, with a heating rate of 10°C/min under 50 mL/min of nitrogen atmosphere.

The kinetics for most of the cases of polymer thermal degradation are described as a single-step process by the rate equation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

where α is the conversion ($\alpha = (m_i - m_t)/(m_i - m_f)$, where m_t is the mass at temperature T , m_i is the initial mass and m_f is the final mass), E_a is the Arrhenius activation energy, A is the preexponential factor, R is the universal gas constant, T the temperature, and $f(\alpha)$ is the reaction mathematical model. The conversion can be estimated by thermogravimetric analysis (TGA). In the present case, the apparent activation energy for the polymer degradation was evaluated using TGA at different heating rates using Shimadzu TGA-50, under 50 mL/min of nitrogen and heating rates of 5, 10, 15 and 20°C/min. The activation energy was estimated using the Ozawa-Flynn-Wall method for conversion ranging from 20 to 90%, using the Arrhenius plotting of the heating rate (β) and the temperature at the defined conversion (T_i). The slope of the plot $\ln \beta$ versus $1/T_i$ is E_a/R^{14} .

The molecular weight distribution was measured using gel permeation liquid chromatography (GPC) according to ASTM D6474¹⁵. The samples of polymer were dissolved in a solvent then injected onto a high temperature chromatographic column that had a solid packed substrate. This process separates the molecules of the polymer according to their size in the solution. As the separated molecules permeate from the column they are detected. The retention times are converted through molecular weights and the distributions are determined from the molecular weight concentration data. This method uses a polystyrene standard for calibration. In the present case, the equipment used was the GPC IR Polymer Char (which has three detectors: infrared, viscometer and light scattering) using the infrared detector. The equipment uses four TOSOH GPC TSKgel® speakers. The solvent used was 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), the solvent flow rate was 1 mL/min and the temperature 140°C. The result of the GPC is a plot of the weight fraction as a function of the molecular weight. This plot can have several peaks on a multimodal distribution, so a peak deconvolution, which is a well known mathematical procedure, is mandatory to identify the contribution of each distribution on the experimental result. In the present case the deconvolution of the molecular weight distributions were performed using OriginLab software version 7.0 taking into account the presence of two to four peaks in the molecular weight distribution.

For the nanocomposites, the crystallinity of the polymers was evaluated using X-ray diffraction performed with the Shimadzu XRD-6000 diffractometer. The thermal stability was evaluated using thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA), performed using the Shimadzu DTG-60H with a heating rate of 10°C/min under 50 mL/min of synthetic air.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the polymers

The catalyst activity of the polymerization reaction is relatively low and significantly dependent on the Al/Ti molar ratio as shown at Tables 1 and 3. The intrinsic viscosity for the polyethylene produced was 8.2 dL/g and the average molecular weight was 1.23×10^6 g/mol. This indicates that the polymer produced has a large molecular weight and is classified as high density polyethylene.

Figure 1a shows the DSC results for polyethylene obtained in laboratory (HDPE 1, 2 and 3) and samples of the commercial high molecular weight polyethylene (JV060U and BS002W). The commercial samples present a melting temperature of 131 and 133°C, respectively, and the laboratory samples 133 and 134°C, which confirm the production of high molecular weight polyethylene.

Figure 1b shows the thermogravimetric analysis data for the samples in an inert atmosphere. It can be seen that the samples degrade in a single step and the JV060U sample has higher thermal stability. The JV060U and BS002W polymers start thermal degradation at about 400 and 350°C and reach zero mass at about 500°C. The laboratory sample starts degradation at about 350°C and reaches zero mass at about 500°C, which is the same behavior of BS002W.

The inert atmosphere differential thermal analysis (DTA) curves for the commercially produced and laboratory samples are shown in Figure 1c. Samples JV060U and BS002W showed a first endothermic event which is related to the melting temperatures at 133 and 136°C and a second and third endothermic events at 477 and 442°C and an exothermic event at high temperature. These events are related to the cross chain thermal decomposition including the elimination of volatile molecules of low and medium molecular weight. The laboratory sample has a melting temperature of 134°C and has two decomposition temperatures at 443 and 477°C, similar to those of the commercial sample BS002W.

Tables 3 and 4 shows the solid residual content of the laboratory and commercial polymer samples after the thermal degradation at 600°C in an oxidant atmosphere. It can be seen that the laboratory polymer samples have about 2% solid residues while the commercial samples have about 0.1%. Figure 2a shows the SEM images in the secondary electron of the laboratory polymer. Figure 2b shows the solid residue after the laboratory polymer calcinations at 900°C. It shows that this solid was sinterized and the composition is mainly aluminum oxide with traces of titanium oxide, which is the residue of the co-catalyst and catalyst used in the polymerization process.

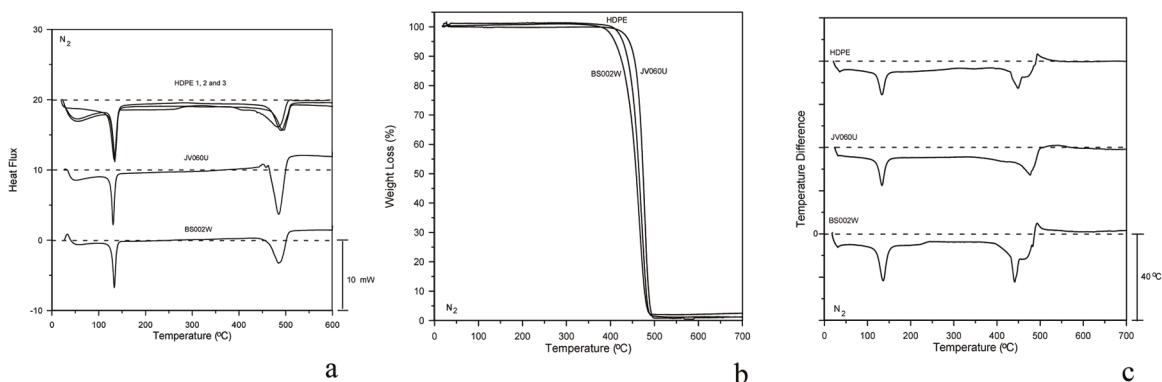


Figure 1. Thermal degradation in an inert atmosphere of commercial (BS002W and JV060U) and laboratory (HDPE) high density polyethylene: a) Differential scanning calorimetry, b) Thermo gravimetric analysis, c) Differential thermal analysis.

Table 3. In situ polymerization results and properties of polymers produced

Sample	Catalyst efficiency ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h}$)	Solid weight fraction after thermal oxidation at 600°C (%)	Melting Temperature, T_m (°C)	Enthalpy of fusion, ΔH_m (J/g)	Degree of crystallinity, χ_c (%)
HDPE 1	2.5	1.9	134.4	163.9	52
HDPE 2	1.8	2.7	134.3	164.1	52
HDPE 3	2.1	-	133.2	-	-

Table 4. Properties of the commercial polymers

Sample	Melting Temperature, T_m (°C)	Solid weight fraction after thermal oxidation at 600°C (%)	Enthalpy of fusion, ΔH_m (J/g)	Degree of crystallinity, χ_c (%)
JV060U	130.9	0.1	194.8	61
BS002W	133.4	0.1	167.6	53

The DSC results (Figure 1a) also enable the evaluation of the degree of crystallization of the polymers. For the commercial samples, JV060U has a melting temperature of 131°C and heat of fusion 194.8 J/g and BS002W has melting temperature of 133°C and heat of fusion 167.6 J/g. For the laboratory polymers the melting temperature is 133 and 134°C, which correspond to the melting enthalpies of 163.9 and 164.1 J/g. The degree of crystallization of the laboratory and commercial polymers are presented in Tables 3 and 4. The crystalline of

the commercial polymers (JV060U and BS002W) was 61 and 53%, and the crystalline of the laboratory polymer was 52%, which is close to the value of one of the commercial samples.

Figure 3a shows the TGA curves for the thermal degradation of the laboratory polymers at an inert temperature for four different heating rates (5, 10, 15 and 20°C/min). It was found that the thermal degradation occurs in a single step between 400 and 500°C. The apparent activation energy for the laboratory polymers thermal degradation is shown in Figure 3b.

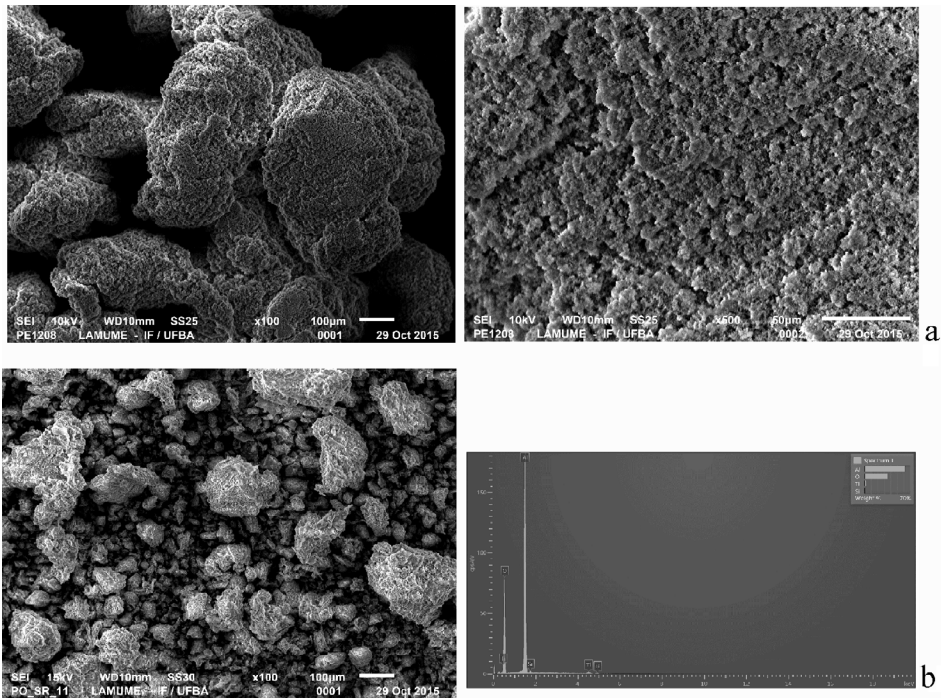


Figure 2. a) SEM image in secondary electron of laboratory polymer. b) SEM image in secondary electron and EDS spectra of the polymer solid residue after thermal oxidation at 900°C.

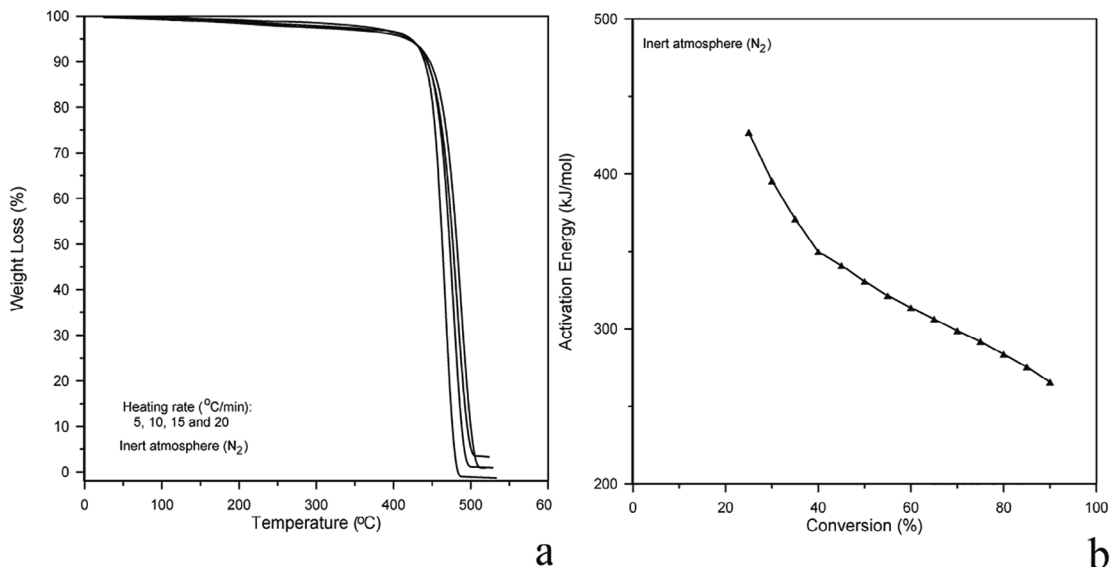


Figure 3. Thermal degradation kinetics on inert atmosphere of the laboratory (HDPE) high density polyethylene: a) Thermo gravimetric analysis for heating rate between 5 and 20°C/min, b) Apparent activation energy obtained by isoconversional analysis of TGA data.

The activation energy is from 260 to 440 kJ/mol, values higher than those reported in the literature^{16,17}, indicating that the molecular weight for the laboratory polymers is higher than conventional high density polyethylene.

The molecular weight distribution of the commercial and laboratory polyethylene samples estimated using GPC are shown at Figure 4. It can be observed that JV060U exhibits a narrow dispersion monomodal molar weight distribution, and BS002W presents a medium dispersion bimodal molar weight distribution, both distributions with a similar average value ($\log M = 4.7$). The laboratory polymers (HDPE 1, 2 and 3) present a broad dispersion multimodal molar weight distribution with a high average value ($\log M = 5.5$).

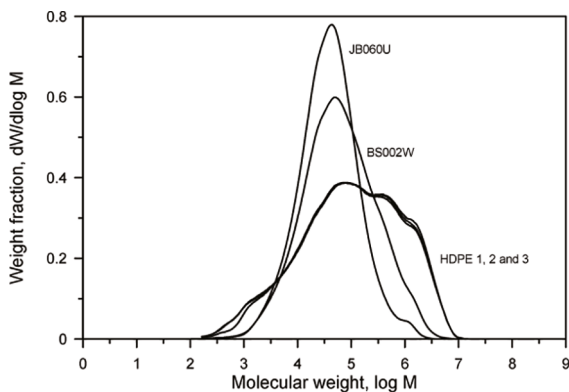


Figure 4. Molecular weight distribution of the commercial and laboratory polymers.

Figure 5a shows the deconvolution of the molecular weight distributions of sample JV060U. It has two peaks (at $\log M = 4.6$ and 6.0), but the second peak is very small indicating that this material is practically monomodal. Figure 5b shows the deconvolution of the molecular weight distributions of sample BS002W. There are two peaks (at $\log M = 4.7$ and 5.8) indicating that this material is bimodal. Figure 5c shows the deconvolution of the molecular weight distribution of a laboratory polymer (HDPE). Here there are 4 peaks (at $\log M = 3.3, 4.8, 5.8$ and 6.3) indicating a large molar weight and multimodal distribution. The predominant distributions are the second and fourth, which have average values (at $\log M = 4.8$ and 6.3).

Figure 6a shows the XRD pattern for the laboratory samples (HDPE 1, 2, and 3) and laboratory nanocomposites (HDPE + Nanoclay 1, 2, and 3). The presence of two characteristic crystalline peaks at $2\theta = 21.7^\circ$ and $2\theta = 24^\circ$ were observed, corresponding to the orthorhombic crystal structure of polyethylene, planes (110) and (200). A small peaks were observed for the nanocomposites at around $2\theta = 35^\circ$, which is probably due to the silicate. Under the large peaks of the polyethylene there is a halo from the amorphous fraction of the polymer. There is no visible difference between the crystalline/amorphous composition in the pure polymers and the polymers in the nanocomposites.

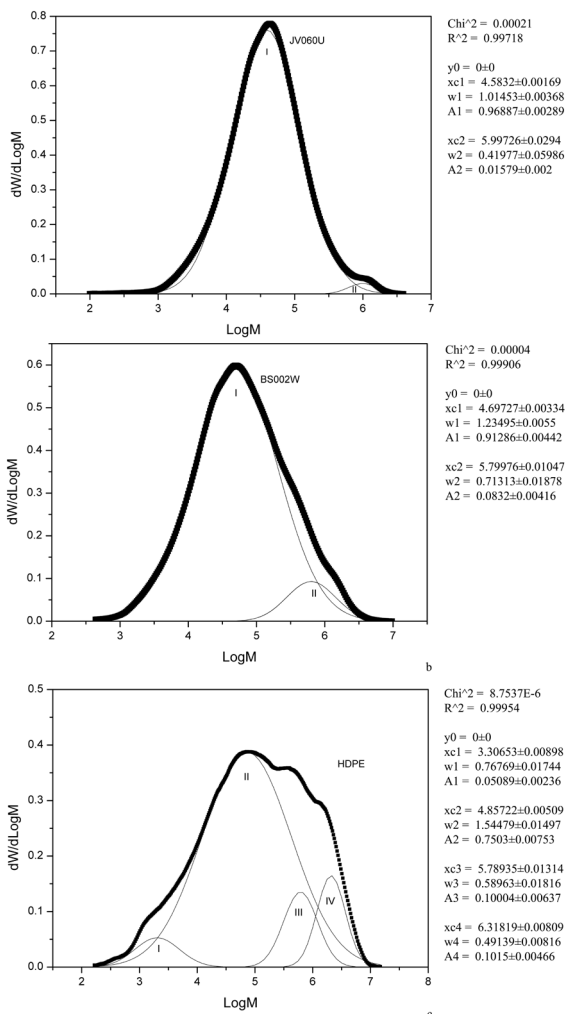


Figure 5. Deconvolution of the molecular weight distribution: a) JV060U, b) BS002W, c) laboratory polymer.

Figure 6b shows the XRD pattern for the nanoclay and the nanocomposites at low angles. The characteristic peak of the modified montmorillonite is not present at the nanocomposite samples, which indicates the exfoliation and homogenization of the nanoclay in the nanocomposites.

Figure 7a shows the thermogravimetric analysis in an oxidant atmosphere for the samples of laboratory polymer (HDPE 1 and 2) and one nanocomposite sample (HDPE + Nanoclay, N1). It can be seen that the polymers curves present several different regions (I, II and III) which indicate the thermal oxidation of low, medium and high molecular weight polymers. The nanocomposite curve presents a low temperature thermal oxidation behavior, but at higher temperatures there is a reduction in the thermal oxidation. The correspondent differential thermal analysis (DTA) for oxidant atmosphere is shown in Figure 7b. For the laboratory polymers, an endothermic event (the polymer melting) and several exothermic events (thermal oxidation) can be observed. The first exothermic event (at about 250°C) corresponds to the oxidation of volatile compounds.

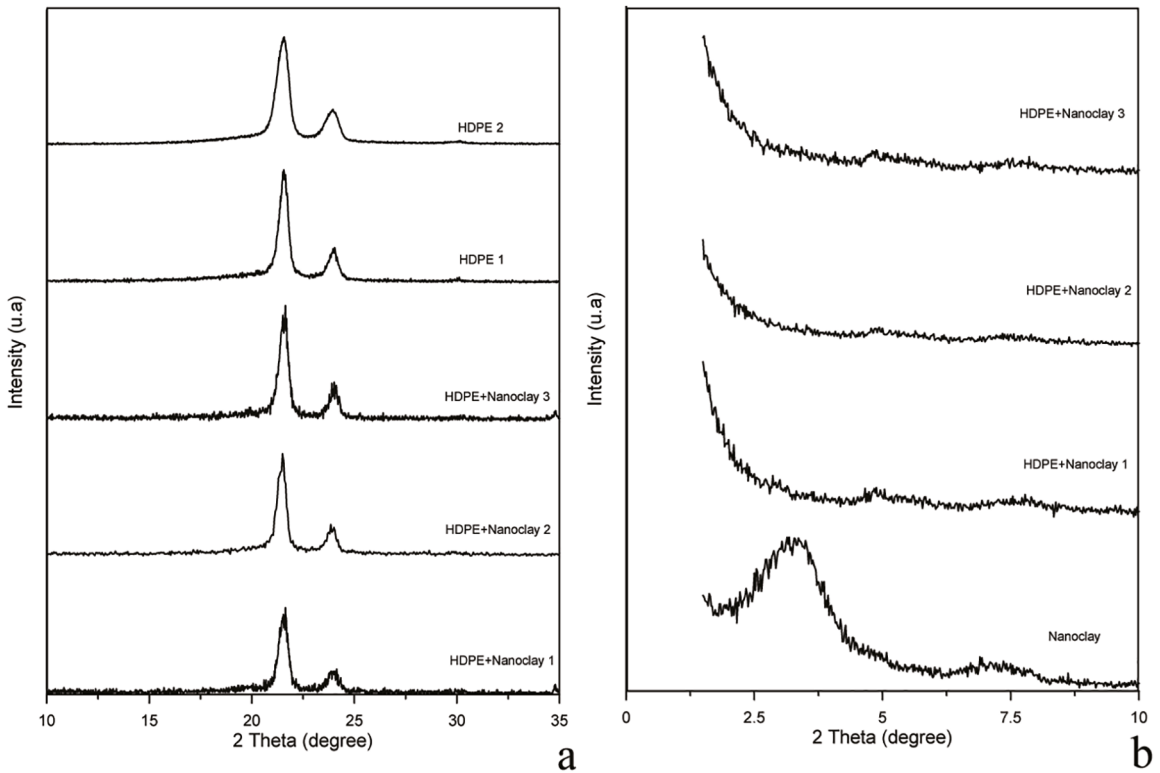


Figure 6. XRD patterns: a) High molecular weight polyethylene and nanocomposites. b) Low angle for the clay and nanocomposites.

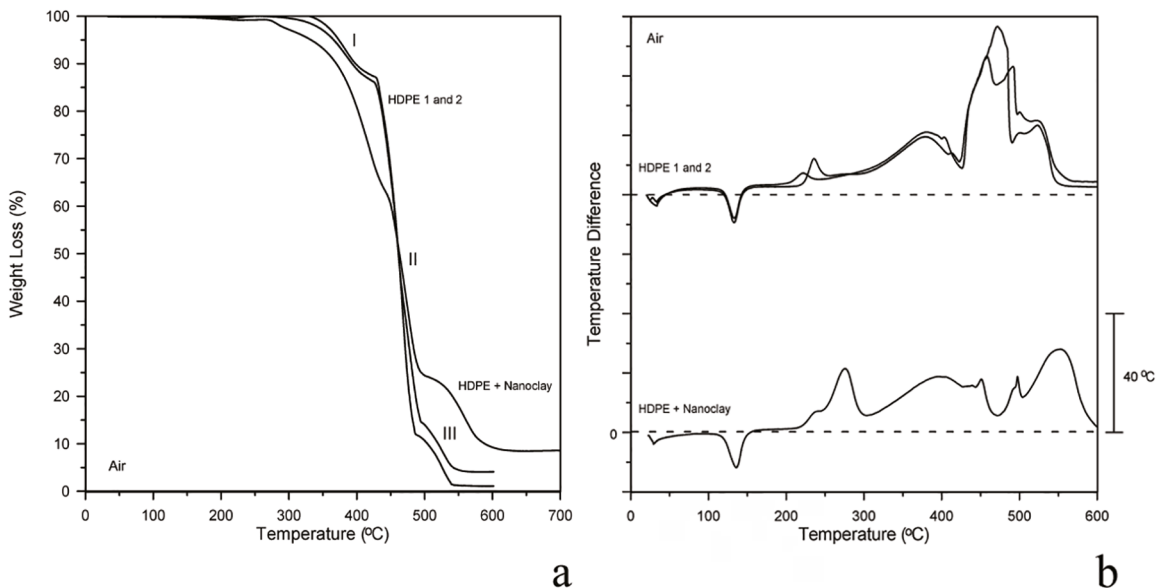


Figure 7. Thermal degradation in an oxidant atmosphere of the polyethylene (HDPE) and the composite polyethylene and nanoclay (HDPE + Nanoclay): a) Thermo gravimetric analysis, b) Differential thermal analysis.

The second, third and fourth events (at about 400, 470 and 500°C) corresponds to the thermal oxidation of polymers of medium and large molecular weight and the combustion of the heavy compounds (char). Quite distinct behavior for the nanocomposites can be seen, especially for temperatures above 450°C. The peaks related to the thermal oxidation of

the medium and large molecular weight polymers shift and reduce indicating that a high temperature is now necessary for the oxidation of the polymers. This improvement in the thermal stability of the polymeric matrix can be explained by the fact that the nanoclay can reduce the diffusion of oxygen and the volatile degradation products acting as a mass transport barrier.

4. Conclusions

This study investigated the production of polyethylene and polyethylene-clay nanocomposite using direct solvent polymerization with a Ziegler type catalyst system (TEAL and TiCl_4). Polymers and nanocomposite samples were characterized and their thermal stability investigated. The produced polymers were multimodal high density polyethylenes composed of four molecular distributions. The crystallinity of the produced polymer was about 52%. The nanocomposite presents low temperature thermal oxidation and high temperature thermal oxidation reduction. Several thermal oxidation events are noted in the polymer: oxidation of volatile compounds at 250°C, thermal oxidation of polymers of medium and large molecular weight at 400 and 470°C and the combustion of the heavy compounds (char) at 500°C. The thermal oxidation of the medium and large molecular weight polymers in the nanocomposites shift and reduces indicating an improvement in the thermal stability of the polymeric matrix due to the clay mass transport barrier effect.

5. Acknowledgements

This study was supported by the *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (CNPq, Brazil) grant numbers 458098/2014-0 and 157196/2001-9. The Braskem PE2 is acknowledged for the GPC analysis and for provide samples of the commercial HDPE. Zênis Novais da Rocha from the Chemical Institute (UFBA) is acknowledged for their valuable help with the polymer and nanocomposite synthesis. The authors acknowledged for the thermal and XRD analysis performed at the laboratories: *i) Catálise e Polímeros*, *ii) Energia e Ciência dos Materiais* and *iii) Pesquisa em Catálise e Materiais* of the Federal University of Bahia.

6. References

1. Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*. 2008;49(15):3187-3204.
2. Camargo PHC, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009;12(1):1-39.
3. Silva BL, Nack FC, Lepiński CM, Coelho LAF, Becker D. Influence of intercalation methods in properties of clay and carbon nanotube and high density polyethylene nanocomposites. *Materials Research*. 2014;17(6):1628-1636.
4. Barbosa R, Morais DDS, Nóbrega KC, Araújo EM, Melo TJA. Influence of processing variables on the mechanical behavior of HDPE/clay nanocomposites. *Materials Research*. 2012;15(3):477-482.
5. Araújo EM, Barbosa R, Rodrigues AWB, Melo TJA, Ito EN. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;445-446:141-147.
6. Pandey JK, Reddy KR, Kumar AP, Singh RP. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;88(2):234-250.
7. Jin YH, Park HJ, IM SS, Kwak SY, Kwak S. Polyethylene/clay nanocomposite by *in-situ* exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002;23(2):135-140.
8. Ramazani A, Tavakolzadeh F, Baniyasi H. *In situ* polymerization of polyethylene/clay nanocomposites using a novel clay-supported Ziegler-Natta catalyst. *Polymer Composites*. 2009;30(10):1388-1393.
9. Nikkhal SJ, Ramazani A, Baniyasi H, Tavakolzadeh F. Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new *in situ* Ziegler-Natta catalyst. *Materials and Design*. 2009;30(7):2309-2315.
10. Abedi S, Abdouss M, Nekoomanesh-Haghighi M, Sharifi-Sanjani N. PE/clay nanocomposites produced via *in situ* polymerization by highly active clay-supported Ziegler-Natta catalyst. *Polymer Bulletin*. 2013;70(4):1313-1325.
11. Haag RB, Silva JC, Abarca JRQ, Coutto Filho O, inventors. Petroleo Brasileiro - Petrobras SA, assignee. *Process for preparing a Ziegler type catalytic system and process for preparing ultra high molecular weight polyethylene*. US patent 4983693. 1991 Aug 08.
12. American Society for Testing and Materials (ASTM). *D4020-11 – Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials*. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2018.
13. Roxo G, Bittencourt B. *UHMWPE molecular weight determination for viscosimetric analysis*. São Paulo: Technical Bulletin (UTEC) - Braskem; 2006.
14. Prime RB, Bair HE, Vyazovkin S, Gallagher PK, Riga A. *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. In: Menczel JD, Prime RB, editors. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. London: John Wiley & Sons; 2009.
15. American Society for Testing and Materials (ASTM). *D6474-99 – Standard test method for determining molecular weight distribution and molecular weight averages of polyolefins by high temperature gel permeation chromatography*. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2018.
16. Khaghanikavkani E, Farid MM. Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study. *Energy Science and Technology*. 2011;2(1):1-10.
17. Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA. Kinetic of the thermal and thermal-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001;202(6):775-784.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

