

**Caracterização de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos Diferentes Tipos de Microestruturas.**

*Lilian Satomi Hanamoto (PG) e Maria Isabel Felisberti (PQ)*

Instituto de Química - Unicamp – Campinas – SP – Fax: (019) 788-3023

e-mail: hanamoto@iqm.unicamp.br

**Palavras chaves:** PELBD, fracionamento, microestrutura, sistema catalítico.

**Resumo**

O PELBD apresenta diferentes microestruturas em relação a massa molar e sua distribuição e a distribuição das ramificações na cadeia polimérica, dependendo do tipo de catalisador utilizado na sua fabricação. Neste trabalho, três PELBD foram fracionados através da técnica do fracionamento por cristalização isotérmica em solução. As frações foram caracterizadas por DSC, FTIR, RMN-<sup>13</sup>C e GPC-HT, indicando que o fracionamento ocorre tanto em função da massa molar, como do teor de comonômeros.

**Abstract**

The LLDPE microstructure in terms of molecular weight distribution and comonomer distribution greatly depends on the catalytic system and polymerization conditions. In this work the three LLDPE was fractionated by solution isothermic crystallization fractionation. The fractions characterized by DSC, FTIR, <sup>13</sup>C NMR and GPC. It was seen that fractioning is related with molecular weight and with comonomer content.

## Introdução

Os polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) são copolímeros de etilenos com  $\alpha$ -olefinas que apresentam algumas propriedades intermediárias em relação aos polietilenos de alta densidade (PEAD) e os de baixa densidade (PEBD). Ao contrário do PEBD convencional, que contém uma combinação aleatória de ramificações de cadeias curtas e longas, o PELBD tem ramificações de cadeias curtas e comprimento constante (*short chain branching* – SCB). Essas propriedades levam o PELBD a ter alta cristalinidade, alto ponto de fusão e melhores propriedades mecânicas que o PEBD. E por isto que o PELBD tem sido utilizado com sucesso nas últimas décadas. A sua maior aplicação tem sido na produção de filmes para embalagens alimentícias. Atualmente, existem os PELBD que, além das ramificações de cadeias curtas, possuem também pequenas quantidades controladas de ramificações de cadeias longas (*long chain branching* – LCB).

A cristalização de PELBD é afetada pela massa molar e pela distribuição da massa molar, bem como pelo tipo, número e distribuição das ramificações. O número e o comprimento dessas ramificações estão diretamente relacionadas com a concentração e a massa molar dessas  $\alpha$ -olefinas. Sabe-se que dependendo do tipo de catalisador utilizado na sua fabricação ocorre a formação de diferentes tipos de microestruturas em relação a massa molar e sua distribuição, bem como a distribuição das ramificações na cadeia polimérica. Em uma primeira aproximação, o PELBD pode ser considerado como uma mistura de cadeias com diferentes comprimentos e teor de comonômeros. O tipo de catalisador utilizado na sua produção determina a distribuição de massa molar e de comonômeros. Assim, por exemplo, os catalisadores Ziegler Natta originam PELBD com ampla distribuição de massa molar e distribuição heterogênea de comonômeros. Neste caso, as cadeias menores são mais ricas em comonômeros. Já os catalisadores metalocênicos originam PELBD com distribuição mais estreita de massa molar e distribuição mais homogênea de ramificação. Isto leva os PELBD a apresentarem diferentes características físicas e mecânicas entre si. Os efeitos da quantidade de ramificações e a da massa molar nas características do material não são facilmente diferenciadas porque a massa molar está inversamente relacionada à quantidade de SCB. Desse modo, o fracionamento de PELBD é necessário para o estudo da influência da quantidade e distribuição de SCB na cinética de cristalização, na morfologia da fase cristalina e no comportamento do fundido das frações [1-6].

A técnica mais utilizada para o fracionamento é o fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (temperature rising elution fractionation - TREF) [7-13], que baseia-

se no princípio de que para uma determinada temperatura, a solubilidade da fração de um polímero semi-cristalino está relacionada com a concentração de SCB através do grau de cristalinidade. Porém, esta técnica possui um alto custo de implementação. Portanto, faz-se necessário implementar um método alternativo mais simples e barato capaz de fornecer informações semelhantes aos obtidos por TREF.

Desta forma, desenvolveu-se uma metodologia de fracionamento de PELBD por cristalização isotérmica em solução (FCIS), com o mesmo princípio de fracionamento do TREF. Caracterizou-se as frações de diferentes PELBD através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN-<sup>13</sup>C) e por cromatografia de exclusão em gel a alta temperatura (GPC-HT).

## Experimental

A tabela 1 apresenta as características dos diferentes de PELBD comerciais utilizados neste trabalho.

Tabela 1. PELBD comerciais fornecidas pela Dow Chemical Company.

	Affinity	Dowlex 2045	Elite 5400
Catalisador	metalloceno	Ziegler-Natta	Metalloceno/Ziegler-Natta
IF (g/10 min) <sup>(a)</sup>	1	1	1
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>(a)</sup>	0,902	0,920	0,916
Comonômero <sup>(a)</sup>	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Ramificação	hexila e LCB	hexila	hexila
T <sub>c</sub> (°C) <sup>(b)</sup>	80	102	101
T <sub>f</sub> (°C) <sup>(b)</sup>	102	124	125
$\chi$ (%) <sup>(b)</sup>	38	55	51
CH <sub>3</sub> /1000C <sup>(c)</sup>	33,61	11,45	13,21
M <sub>w</sub> (10 <sup>3</sup> ) <sup>(d)</sup>	184	247	235
Polidispersidade <sup>(d)</sup>	4	7	6

(a) Fornecido pelo fabricante; (b) Determinado por DSC; (c) Determinado por RMN-<sup>13</sup>C; (d) determinado por GPC-HT.

## Fracionamento por cristalização isotérmica em solução (FCIS)

O aparato para o fracionamento dos PELBD consiste basicamente de um banho de óleo de silicone, de uma chapa de agitação e aquecimento com controle de temperatura à qual está acoplado um termômetro de contato, um recipiente de vidro para a amostra em solução e um agitador mecânico.

Para o fracionamento partiu-se de uma solução de PELBD à 2,5% e 0,1% de antioxidante Irganox 245 em xileno à 140<sup>0</sup>C. Adicionou-se a essa solução cerca de 25% em massa de sílica, cuja função é o de suporte para a cristalização. A cristalização foi conduzida isotermicamente a diferentes temperaturas, a partir de 140<sup>0</sup>C, até atingir a temperatura ambiente. Após a cristalização, obteve-se as frações pelo caminho inverso, isto é, pela dissolução a diferentes temperaturas separando-se o sobrenadante, e adicionando-se mais 50 ml de solvente para a dissolução da próxima fração.

## Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se o equipamento TA Instruments modelo 2910. A calibração da temperatura e da célula foram feitas com indium, sendo utilizadas porta amostras herméticos de alumínio.

Para a determinação da temperatura de fusão, de cristalização e do grau de cristalinidade foram conduzidos experimentos consistindo de uma rampa de aquecimento, uma de resfriamento e novamente uma de aquecimento, todas à taxa de 10<sup>0</sup>C/min no intervalo de temperatura de 20 a 150<sup>0</sup>C. Manteve-se um isoterma de 5 minutos a 150<sup>0</sup>C no primeiro aquecimento para apagar a história térmica. As temperaturas de fusão e de cristalização foram obtidas no segundo aquecimento e no resfriamento, respectivamente.

## Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C (RMN -<sup>13</sup>C)

Dissolveu-se aproximadamente 0,3 a 0,4 g de amostra em 3 ml de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) à 140<sup>0</sup>C e adicionou-se benzeno deuterado. Utilizou-se o equipamento Varian-Gemini 2000 e Bruker – 300AC/P para análise, nas seguintes condições: 75,4 MHz com transformada de Fourier (FT); pulsos de 90<sup>0</sup>; 15 s de retardamento (delay) entre os pulsos; com efeito Overhauser Nuclear (*Nuclear Overhauser Effect*- NOE); sem acoplamento de próton e temperatura de 125<sup>0</sup>C.

## Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram obtidas espectros de filmes dos polímeros não fracionados por moldagem à 160 °C e 11 MPa. Para as frações do PELBD foram obtidos filmes por dissolução das amostras em xileno à 130 °C, seguida de evaporação lenta do solvente em placas de Petri em atmosfera de N<sub>2</sub> e, posteriormente, secagem à vácuo à 90 °C por três dias.

Utilizou-se o equipamento Bomem MB Series com 11 scans / min, resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, 16 scans de varredura, de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

## Cromatografia de Permeação a Gel a Alta Temperatura (GPC-HT)

Utilizou-se o equipamento da Waters, modelo 150 C, equipado com 3 colunas lineares HT4, HT5, HT6 e 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) como fase móvel. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno num intervalo de massa molar de 10<sup>4</sup> a 10<sup>7</sup> g/mol.

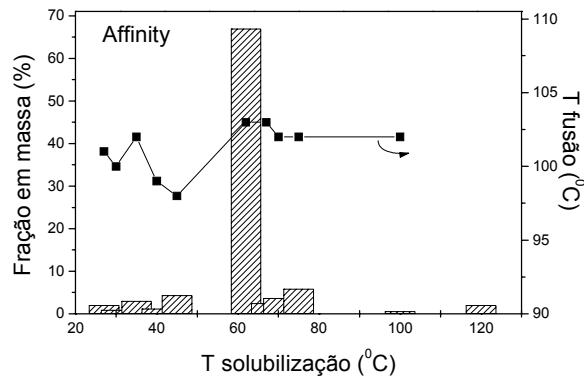
Dissolveu-se cerca de 0,03 g de amostra em 4 ml de TCB com 0,001% de antioxidante Irganox 1076. As análises foram realizadas a 140 °C, com fluxo de 1ml/min e volume de injeção de 150 µL.

## Resultados e Discussões

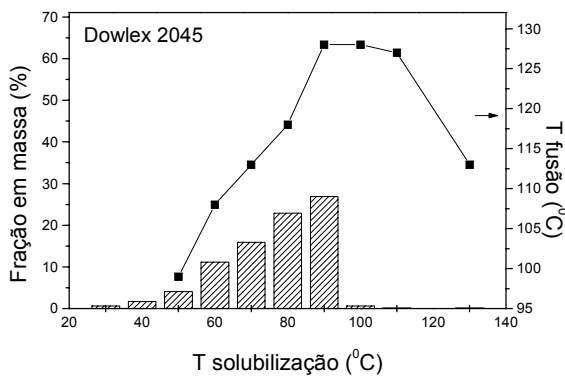
A Figura 1 mostra a fração em massa para cada fração obtida e a temperatura de fusão para cada uma. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade foram obtidos por DSC.

O fracionamento do Affinity resultou em uma fração predominante (60% em massa) que foi solubilizada a 62 °C, conforme mostrado na Figura 1(A). As demais frações obtidas a diferentes temperaturas representam no máximo 5 % em massa de polietileno não fracionado. Este resultado indica que o Affinity apresenta uma distribuição estreita de comonômeros nas cadeias.

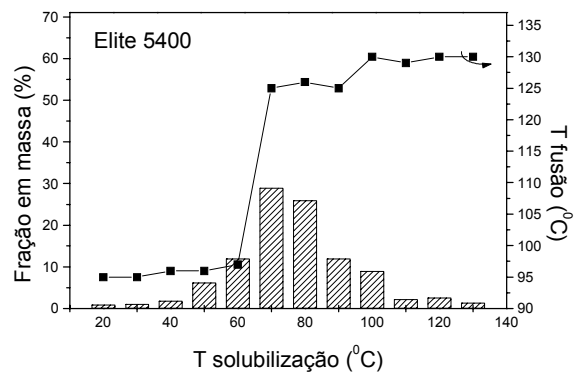
Já o Dowlex 2045 e o Elite 5400 apresentam uma distribuição de comonômeros mais ampla, sendo obtidas frações mais significativas em termos percentuais e com diferentes temperaturas de solubilização, possivelmente correspondendo cada uma a cadeias com diferentes teores de comonômeros ou massas molares (Figura 1B e 1C).



(A)



(B)



(C)

Figura 1. Fração em massa e da temperatura de fusão das frações obtidas a diferentes temperaturas de solubilização obtidas pelo FCIS para os três polietilenos. (A) Affinity, (B) Dowlex 2045 e (C) Elite 5400.

O grau de cristalinidade ( $\chi$ ) foi calculado considerando-se o  $\Delta H$  de fusão, determinado por DSC, e o  $\Delta H$  de fusão para o PEAD 100 % cristalino ( $\Delta H = 293$  J/g), obtido na literatura [8,11]. O grau de cristalinidade é determinado tanto pelo teor de ramificações, como pela massa molar. O menor teor de comonômeros favorece a cristalização. Por outro lado, altas massas molares podem resultar em menor grau de cristalinidade devido a efeitos cinéticos.

Pela Figura 2 observa-se que grau de cristalinidade para as frações de Dowlex 2045 aumenta significativamente com a temperatura de solubilização até 90 °C e a partir daí começa a diminuir, sendo que a fração solubilizada a esta temperatura encontra-se em maior proporção e apresenta maior temperatura de fusão (Figura 1B). Este resultado indica que as frações de Dowlex 2045 diferem não só em composição, mas também em massa molar. As frações obtidas a temperatura maior que 90 °C devem apresentar menor teor de comonômeros, porém maior massa molar, o que dificulta a cristalização. Um comportamento similar foi observado para o Elite, com exceção das frações obtidas na faixa de temperatura de solubilização de 20 a 60 °C. A partir da fração extraída à 60 °C constata-se que a temperatura de fusão das frações e o grau de cristalinidade aumenta de acordo com a temperatura de dissolução, indicando que a amostra foi fracionada de acordo com as diferentes microestruturas.

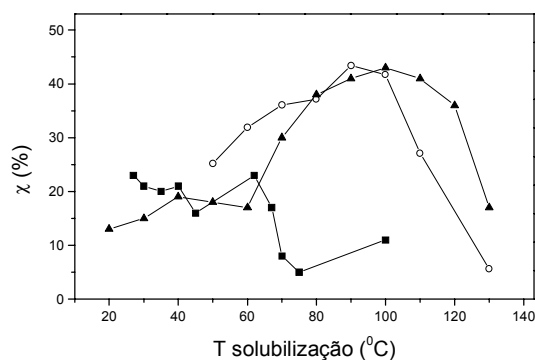


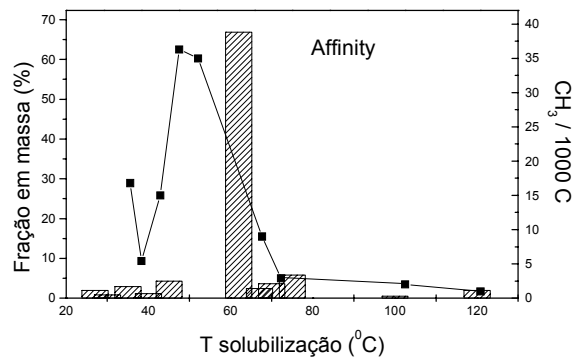
Figura 2. Grau de cristalinidade pela temperatura de solubilização das frações dos três diferentes tipos de PELBD: ■ Affinity, ▲ Elite 5400, ○ Dowlex 2045.

A Figura 3 mostra a relação entre o grau de ramificação das diferentes frações obtidos por RMN-<sup>13</sup>C e FTIR e o seu percentual na composição total do polietileno. De um modo geral, observa-se a diminuição do teor de ramificações com o aumento da temperatura da solubilização das frações de Affinity e Dowlex 2045. O menor teor de ramificações para as frações obtidas a menor temperatura de solubilização indicam que estas frações apresentam ramificações longas, que diminuem o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão. As frações de Affinity extraídas à 40 °C e 45 °C são as que apresentam maior teor de ramificações, mas também que se encontram em pequenas quantidades (Figura 3A). A fração

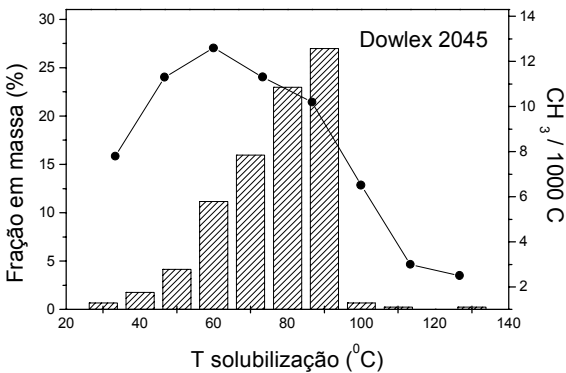
predominante no Affinity, à 62 °C, apresenta aproximadamente 9 CH<sub>3</sub>/1000C, ou seja, apresenta um grau de ramificação quase 4 vezes menor que a do polímero original.

Para o Dowlex 2045, Figura 3(B), a fração predominante é a extraída em 90 °C, que possui baixo teor de comonômeros, com aproximadamente 3 CH<sub>3</sub>/1000C. O fracionamento por teor de comonômeros foi mais efetivo para o Dowlex 2045.

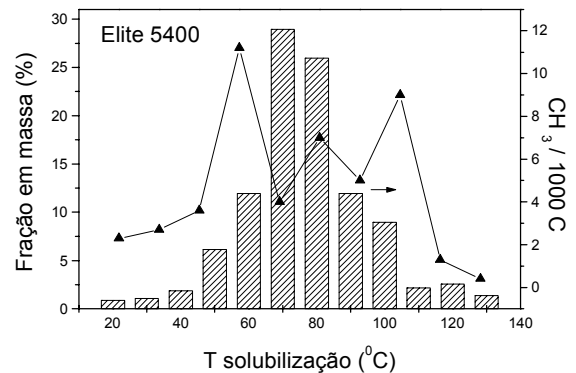
Pela Figura 3(C), as frações predominantes de Elite 5400 variam em torno de 4 a 9 CH<sub>3</sub>/1000C, sendo mais difícil de estabelecer uma relação do teor de comonômeros com a temperatura de solubilização.



(A)



(B)

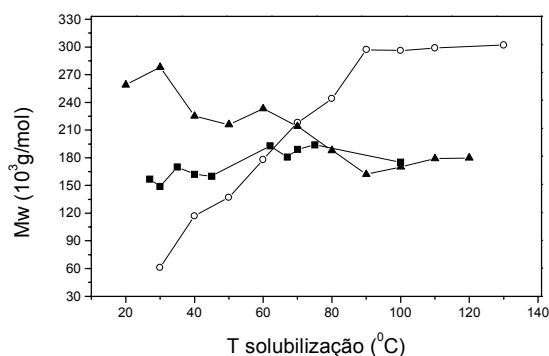


(C)

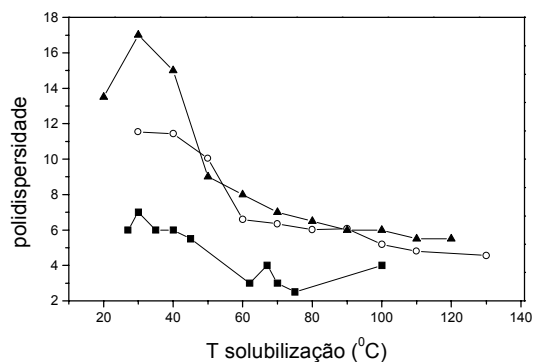
Figura 3. Relação do teor de ramificações e o percentual das frações obtidas por FCIS para as amostras de PELBD (A) Affinity, (B) Dowlex 2045 e (C) Elite 5400.



As Figuras 4(A) e 4(B) mostram, respectivamente, a massa molar média ponderada (Mw) e a polidispersidade das frações dos três polietilenos em função da temperatura de solubilização. A massa molar das frações de Dowlex 2045 aumenta significativamente com o aumento da temperatura de solubilização. Isto indica que o PELBD Dowlex 2045 apresenta, além da distribuição ampla de composição, uma ampla distribuição de massa molar. Na figura 4(B), que mostra a polidispersidade das frações em função do aumento da temperatura de solubilização, é possível observar que as frações de Affinity são as que apresentam menor polidispersidade, enquanto que as frações de Dowlex 2045 e Elite 5400 apresentam polidispersidades próximas, com exceção das três frações de Elite 5400 com menor temperatura de solubilização.



(A)



(B)

Figura 4. Relação da temperatura de solubilização das frações das amostras de ■ Affinity, ▲ Elite 5400, ○ Dowlex 2045. (A) massa molar média e (B) polidispersidade.

A massa molar das frações do Elite 5400 praticamente não varia, portanto, o seu fracionamento ocorreu predominantemente pela distribuição de comonômeros.

## Conclusão

O PELBD Dowlex 2045 apresenta entre os outros PELBD analisados maior heterogeneidade de microestruturas com relação a massa molar e sua distribuição e da distribuição das ramificações. Estes resultados estão de acordo com o esperado, pois o Dowlex 2045 é produzido através de catalizadores multisítios, ou Ziegler Natta.

O PELBD Elite 5400 apresenta uma heterogeneidade de microestrutura intermediária entre o Dowlex 2045 e o Affinity, com relação a Mw e inserção de comonômeros.

O Affinity é produzido através de catalisadores metalocênicos. Ele apresenta maior homogeneidade de microestruturas e menor massa molar.

#### Bibliografia

- [1] J. Coronado; Plástico Moderno, mar, 24 (1998)
- [2] L.D. Cady; Plat. Eng., jan, 25-27 (1987)
- [3] J.H. Schut; Plastics World, sept, 43-48 (1996)
- [4] A.A. Montagna, R.M. Burkhart, A.H. Dekmezian, Chemtech, dec, 26-31 (1997)
- [5] M.C. Forte; M.S.L. Miranda, J. Dupont; Polímeros: Ciência e Tecnologia, jul/set, 49-60 (1996)
- [6] T.A. Plumley, K. Sehanobish, R.M. Patel, S.Y. Lai, S.P. Chum, G.W. Knight; J. Plastic Film & Sheeting, 12, 269-277 (1996)
- [7] C.J. Neves, E. Monteiro, A.C. Habert; J. Appl. Polym. Sci., 50, 817-824 (1997)
- [8] D.L. Wilfong, G.W. Knight; J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 28, 861-870 (1990)
- [9] F. Deffor, G. Groeninckx, P. Schouterden, B. Van der Heijden; Polymer, 33, 3878-3883 (1992)
- [10] E. Karbasheski, L. Kale, A. Rudin, W.J. Tchir, D.G. Cook, J.O. Pronovo; J. Appl. Polym. Sci., 44, 425-434 (1993)
- [11] F. Deffor, G. Groeninckx, H. Reynaers, P. Schouterden, B. Van der Heijden; J. Appl. Polym. Sci., 47, 1839-1848 (1993)
- [12] X. Zhou, J.N. Hay; Eur. Polym. J., 29, 291-300 (1993)
- [13] J.J. Mara K.P. Menard; Acta Polymer, 45, 378-380 (1994)
- [14] E. Adisson, M. Ribeiro, A. Defieux, M. Fontanille; Polymer, 33, 4337-4342 (1992)

#### Agradecimentos

À FAPESP (Processo nº 98/12239-6) ao apoio financeiro.