



CRISTALIZAÇÃO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR: FRACIONAMENTO EM SOLUÇÃO POR CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA.

Lilian Satomi Hanamoto e Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP
CP 9154, CEP 13083-970
e-mail: hanamoto@iqm.unicamp.br

Abstract

This work describes the development of a solution fractionation methodology related with linear low density polyethylene crystallization. This method involves isothermal crystallization/dissolution of semicrystalline polymer in order to obtain fractions with different contents and distribution of short chain branching (SCB). The fractions were characterized through DSC and FTIR techniques.

PALAVRAS -CHAVE

PEBDL, cristalização, fracionamento

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é um copolímero de etileno com α -olefina, que apresentam algumas propriedades intermediárias em relação aos polietilenos de alta densidade (PEAD) e os de baixa densidade (PEBD). 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 curtas e de comprimento constante (*short chain branching* – SCB). Isto leva os PEBDL a apresentarem diferentes características físicas e mecânicas entre si.

O fracionamento de PEBDL é necessário para o estudo da influência da quantidade e distribuição de SCB na cinética de cristalização, na morfologia semicristalina e no comportamento do fundido das frações. A técnica mais utilizada tem sido o fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (*temperature rising elution fractionation* - TREF)^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}, que baseia-se no princípio de que para uma determinada temperatura a solubilidade da fração de um polímero semicristalino 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 que seja capaz de fornecer informações semelhantes aos obtidos por TREF. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de fracionamento de PEBDL em solução por cristalização isotérmica, caracterizando as frações por calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry* –DSC) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Utilizou-se o PEBDL etileno/octeno Dowlex 2045, produzido pela tecnologia Dow, que utiliza catalisador Ziegler-Natta (catalisador de múltiplo sítio), fornecido pela Dow Chemical Company.

O método desenvolvido baseia-se no mesmo princípio do TREF, porém não requer o uso de colunas, consistindo no fracionamento por cristalização/dissolução dentro de um aparato mais simples. Este aparato consiste basicamente na utilização de um banho de silicone, de uma placa de aquecimento com um termômetro com controle de temperatura e um recipiente de vidro para a amostra em solução. Para o fracionamento partiu-se de uma solução de PEBDL à 2,5 % em xileno à 140 °C. Adicionou-se a esta solução 25% de sílica, cuja função é a de suporte para a cristalização. A cristalização foi conduzida isotermicamente por 6 horas a diferentes temperaturas em ordem decrescente até atingir 30 °C. Após a cristalização, obtém-se as frações pelo caminho inverso, isto é, pela dissolução a diferentes temperaturas separando o sobrenadante.

Através da técnica de DSC obteve-se a temperatura de fusão, de cristalização e o grau de cristalinidade do PEBDL puro e de suas frações. As amostras foram aquecidas de 20 a 150 °C à taxa de 10 °C/min, mantendo-se em isoterma à 150 °C por 5 minutos para anular a história térmica. Em seguida, foram resfriadas à taxa de 10 °C/min e novamente aquecidas. O grau de cristalinidade foi calculado considerando-se o ΔH igual a 293 J/g para o polietileno 100 % cristalino, obtido na literatura.

Utilizou-se a técnica de RMN-13C para determinar o grau de ramificação expresso como CH₃/1000C na amostra pura e, assim, obtendo-se uma amostra padrão para calcular a quantidade de ramificações nas frações pelos espectros de FTIR, onde foi considerada a altura da banda em 1377 cm⁻¹, relativa a deformação da metila, na análise quantitativa.

Observando-se os dados obtidos pelo DSC na tabela 1, constata-se que a temperatura de fusão das frações aumenta de acordo com a temperatura de extração indicando que a amostra foi fracionada de acordo com o número de ramificações. O grau de cristalinidade também aumenta visivelmente até a temperatura de extração à 90°C e a partir daí começa a diminuir, sendo que a fração a essa temperatura de extração encontra-se em maior proporção e apresenta maior temperatura de fusão. Isto significa que esta fração possui predominantemente cadeias com baixa inserção de comonômeros. Já as frações extraídas a 40, 50, 60 °C possuem um grau de ramificação semelhante, porém a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade diferem consideravelmente. As frações extraídas a 30, 40 e 130 °C têm caráter bimodal, apresentando duas cristalizações distintas. Estes resultados mostram que não só o grau de ramificação mas também a distribuição das ramificações afetam o comportamento da fase cristalina.

Tabela 1. Dados obtidos por DSC e FTIR da amostra pura e suas frações.

	T _(extração) (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)	Grau de cristalinidade (%)	FTIR (CH ₃ /1000C)	Massa obtida (g)
pura		103,1	124,8	55,5	11,45	
F1 (bimodal)	30	67	75,9	6	7,7	0,04
		99,5	115,6	2		
F2 (bimodal)	40	80,4	90,3	7	11,1	0,11
		103,2	118,4	2,6		
F3	50	86,2	99	25,2	12,5	0,25
F4	60	92,3	108,4	31,9	11,1	0,67
F5	70	97,2	112,8	36,1	9,9	0,96
F6	80	102	118,3	37,1	6,2	1,39
F7	90	108	127,6	43,4	2,5	1,63
F8	100	109,6	127,6	41,7	2,5	0,04
F9	110	110,4	126,9	27,1	-	0,02
F10 (bimodal)	130	85,5	113,3	5,6	-	0,02
		111,7				

O método desenvolvido mostrou-se eficiente no fracionamento do PEBDL, sendo uma metodologia mais simples e barata em comparação ao TREF.

REFERÊNCIA:

- 1) Deffor, F.; Groeninckx, G.; Schouterden, P. & Van der Heijden, B.- *Polymer*, 33, p.3878-3883 (1992).
- 2) Mara, J.J & Menard, K.P.- *Acta Polymer*, 45, p. 378-380 (1994).
- 3) Karbasheski, E.; Kale, L.; Rudin, A. Tchir, W.J.; Cook, D.G. & Pronovost, J.-*J. Appl. Polym. Scie.*, 44, p.425-434 (1992).
- 4) Deffor, F.; Groeninckx, G.; Reynaers, H.; Schouterden, P. & Van der Heijden, B.-*J. Appl. Polym. Scie*, 47, p. 1839-1848 (1993).
- 5) Wilfong, D.L. & Knight, G.W.-*J. Polym. Scie.: Part B: Polym. Phys.*-28, p.861-870 (1990).
- 6) Neves, C.J.; Monteiro, E. & Habert, A.-*J. Appl. Polym. Scie.*, 50, p.817-824 (1993).
- 7) Zhou X. & Hay, J.N.-*Eur. Polym. J.*, 29, p. 291-300 (1993).

Agradecimentos: À FAPESP (Proc. nº 98/12239-6)