

TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS NO POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)

Paula Cristina Dartora¹, Ana Cristina Fontes Moreira², Ruth Marlene Campomanes Santana^{1*}

¹Departamento de Engenharia de Materiais - UFRGS – RS (ruth.santana@ufrgs.br)

²Braskem – Ciência de Polímeros – RS

Resumo– Duas resinas de mPELBD simbolizadas como mPELBD-A e mPELBD-B foram analisadas pelas técnicas de GPC, RMN e reologia a fim de identificar a presença de ramificações longas. A menor viscosidade das frações de alto peso identificada na análise de GPC, a presença de sinais no espectro de RMN com deslocamento químico específico e o perfil de viscosidade combinado com os resultados de energia de ativação na análise de reologia são fatores que indicam a presença de ramificações longas no PELBD. Ao quantificar as ramificações longas, as análises de RMN e reologia mostraram resultados diferentes, uma vez que através da reologia quantificam-se apenas as ramificações longas com efeitos reológicos significativos e a análise de RMN quantifica toda e qualquer ramificação. No presente estudo foi possível identificar a presença de ramificações longas no mPELBD-B enquanto o mPELBD-A apresentou os resultados comumente esperados para uma resina convencional de PELBD (sem ramificações longas).

Palavras-chave: *Ramificações longas, PELBD, detecção, GPC, RMN, reologia.*

Introdução

Uma das técnicas mais antigas para a detecção de ramificações longas é a técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC) onde um desvio do comportamento linear no gráfico log (viscosidade) *versus* log (massa molecular) do polímero indica a presença de ramificações longas, entretanto para uma análise confiável inicialmente era preciso realizar um fracionamento do polímero. [1] Com o desenvolvimento da técnica tornou-se possível detectar-se o desvio da linearidade nas frações de alto peso do polímero sem necessidade de fracionamento, utilizando-se um detector triplo acoplado ao GPC. [2]

Mais recentemente, começou a utilizar-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para detecção e quantificação das ramificações longas. [3] Todavia, para que se possa utilizar a análise de RMN é preciso que o comonômero utilizado seja 1-buteno e 1-hexeno, uma vez que para comonômeros com mais de seis carbonos os sinais da ramificação formada pelo comonômero e pela ramificação longa começam a se confundir [3].

A técnica mais sensível à presença de ramificações longas é a reologia, [4] uma vez que a estrutura do polímero e o tamanho das cadeias deste possuem forte efeito nas propriedades reológicas. [5] Para que se possa utilizar a reologia, entretanto, é importante que a polidispersão dos polímeros sejam semelhantes, ou as diferenças observadas podem ser efeito não da presença de ramificações longas, mas sim das diferenças de peso molecular. [6] As ramificações longas aumentam a energia de ativação de fluxo do polímero fundido e essa propriedade não é afetada nem pela distribuição de peso molecular nem pela massa molecular do polímero [6] sendo uma alternativa para comparar resinas de polidispersões distintas. Janzen e Colby construíram um gráfico do $\log(\eta_0) \times \log(M_w)$ (gráfico de Janzen-Colby) onde é possível observar as curvas formadas em função do número de ramificações longas. [7] Com base nas curvas é possível ter uma informação próxima do número de ramificações longas presentes na resina com base nos dados reológicos.

A técnica mais recente para identificação e quantificação de ramificações longas é a técnica de espalhamento de nêutrons [8]. Ramificações longas afetam o tamanho e o dimensionamento da cadeia do polietileno e essas distorções podem ser observadas através do ensaio de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo, o qual permite a determinação do tamanho, da posição e a quantidade de ramificações longas no polímero. [8] Nesse contexto, no presente trabalho utilizaram-se as técnicas de GPC, RMN e reologia para avaliar a presença de ramificações longas em resinas de PELBD base catalisador metalocênico (mPELBD).

Parte Experimental

Materiais

Foram comparadas duas resinas de PELBD produzidas com catalisadores metalocênicos distintos, a resina mPELBD-A e mPELBD-B, ambas produzidas com comonômero hexeno. Na Tabela 1 estão descritas as propriedades das resinas.

Tabela 1: Propriedades das resinas estudadas.

Propriedade	mPELBD A	mPELBD B
Densidade (g/cm ³)	0,9176	0,9194
Índice de fluidez 190°C/2,16kg (g/10min)	1,02	0,58

Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Foi utilizado um GPC da Viscotek-Malver denominado HT-GPC triplo detector, dotado de um detector índice de refração, um detector viscosimétrico e um detector light scattering. A análise foi realizada com três colunas marca Shodex, modelo HT-806M, temperatura de 150°C, solvente 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1 g/L de BHT, fluxo de 1 ml/min, volume de injeção de 200 µl e concentração da amostra de 4 mg/mL.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras foram preparadas para a análise de RMN com 50mg do polímero dissolvido em 0,7 mL de ortodichlorobenzeno e 0,2 mL de tetracloroetano deuterado. O espectro foi obtido em um equipamento Varian Wide Bore 400 o qual opera em 400 MHz para Hidrogênio. Os parâmetros de aquisição foram: ângulo de pulso de 74° (tempo do pulso 5,18 µs); potência de 63 dB; tempo entre pulsos de 10 segundos; tempo de aquisição de 1,54 segundos; 32 mil pontos na aquisição; 5 mil scans; janela espectral de 230 ppm; temperatura de 120°C. Os parâmetros de processamento foram: Transformada de Fourier com 128 mil pontos (zero filling); Line broadening LB = 2 Hz. A partir dos resultados calculou-se o teor de ramificações longas de acordo com a Eq 1, onde α é a intensidade média de um carbono de uma ramificação longa e T_{Tot} é a intensidade total de carbono. [3]

$$\text{Ramificações por 10.000 carbonos} = [(1/3) \alpha / (T_{Tot})] \times 10^4 \quad (\text{Equação 1})$$

Reologia: Varredura de Frequências

No ensaio de varredura de frequências foi utilizado o equipamento MCR 501 da Physica, Anton Paar. As amostras utilizadas no ensaio foram discos com 2,5 cm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura. O ensaio foi realizado com tensão de 200 Pa, nas temperaturas de 190, 200 e 210 °C e na faixa de frequências entre 0,001 e 100 Hz. A partir dos resultados do ensaio, utilizou-se a Equação de Arrhenius (Eq. 2), a qual avalia o efeito da temperatura na viscosidade de líquidos [9], para o cálculo da energia de ativação de fluxo das resinas.

$$\eta = B \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

η = viscosidade aparente (Pa.s);

B = parâmetro de ajuste;

E_a = energia de ativação (J/mol);

R = constante universal dos gases (8,314J/mol K);

T = temperatura absoluta (K).

Resultados e Discussão

Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

A partir dos dados coletados no ensaio de GPC, foi possível extrair os valores dos parâmetros K e α da Equação de Mark-Houwink (Equação 3), referentes a cada resina e construir o gráfico $\eta_{int} \times M_w$ a partir dessas constantes. As curvas do perfil de viscosidades de ambas amostras estão apresentados na Figura 1.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (\text{Equação 3})$$

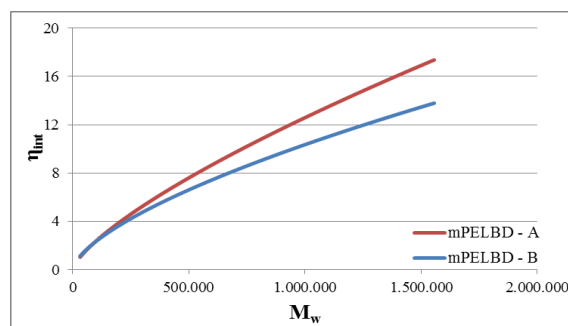


Figura 1: Perfil da viscosidade em função da massa molar.

Na **Figura 1** é possível observar que nas frações de alto peso molecular a resina mPELBD-B apresenta menor viscosidade que a resina mPELBD-A. Essa redução apenas em alta massa molar é característica da presença de ramificações longas, consequência do menor volume hidrodinâmico que essas ramificações possuem. [2] Assim, a

análise de GPC indica que a amostra mPELBD-B possui ramificações longas em sua estrutura, mas não é possível quantificá-las.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Na análise de ressonância magnética nuclear observou-se a presença de dois sinais com deslocamentos químicos característicos que sugerem a presença de ramificações longas na amostra mPELBD – B, conforme pode ser observado na Figura 2.

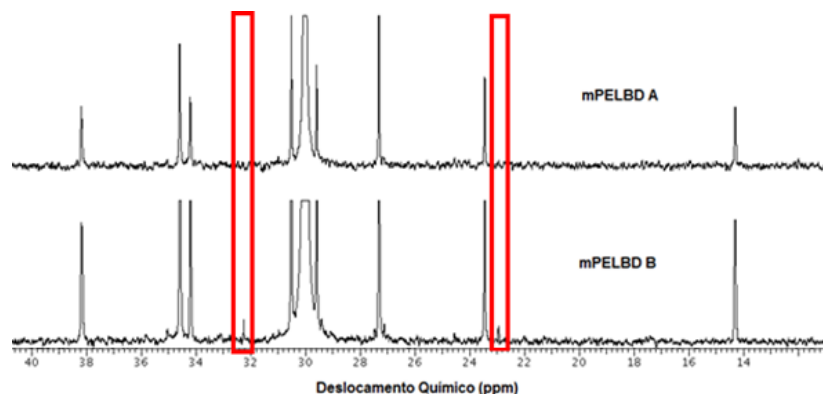


Figura 2: Espectros de ressonância magnética nuclear das resinas de PELBD.

Os sinais com deslocamento químico em 32,2 ppm e em 23,8ppm quando presentes, podem indicar a presença de ramificações com 6 ou mais núcleos de carbonos. Sendo o mPELBD-B uma resina base hexeno, a existência desses sinais indica a presença de ramificações longas no polímero. [3] Utilizando a Eq. 1, determinou-se que o teor de ramificações longas no mPELBD-B é igual a 4,7 por 10000 carbonos. Interessante ressaltar, que no polímero mPELBD-A não foi observado a presença de tais sinais, e considerando que ambos os polímeros apresentam semelhante peso molecular, podemos afirmar que tais sinais no espectro de carbono da amostra B sugerem ramificações maiores que C6 (hexilas+). Entretanto, o valor de 4,7/10000C calculado através da metodologia de Randall, considera toda e qualquer ramificação maior que C6, não considerando qual destas ramificações são efetivamente uma ramificação longa com efeito em propriedades.

Reologia: Varredura de Frequências

O ensaio de varredura de frequências gerou como resultado os perfis de viscosidade apresentados na Figura 3.

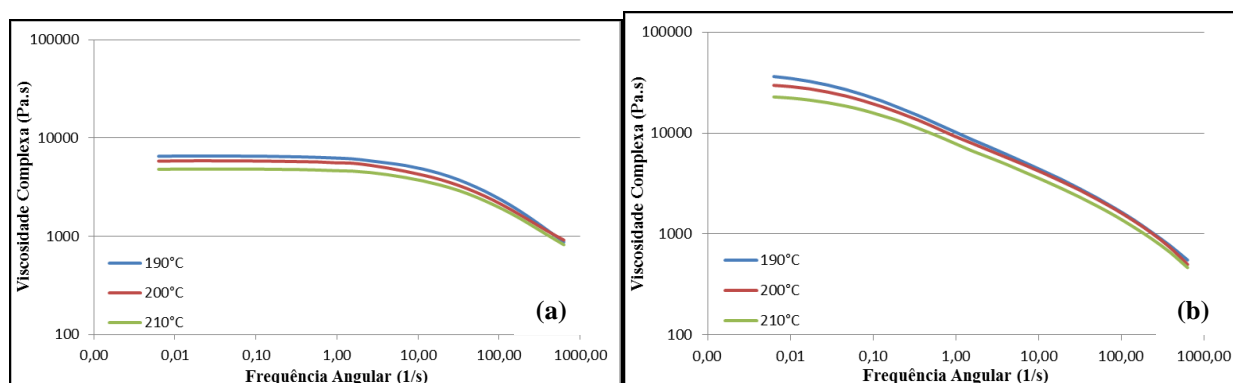


Figura 3: Perfis de viscosidade gerados no ensaio de varredura de frequências nas temperaturas de 190, 200 e 210°C do mPELBD-A (a) e do mPELBD-B (b).

A partir dos perfis de viscosidade gerados, temos que para ambas as resinas que a viscosidade diminui ao aumentar a temperatura de ensaio. A resina mPELBD-A apresenta menor viscosidade em baixas taxas de cisalhamento (menor frequência angular) do que a resina mPELBD-B, atingindo o patamar de regime estacionário em frequências relativamente altas; enquanto o mPELBD-B não chega a formar o patamar estacionário, apenas apresenta uma tendência à formação do patamar.

Extrapolando-se as curvas dos perfis de viscosidade, é possível extrair os valores de viscosidade zero e então determinar a energia de ativação de fluxo a partir da Eq. 2. O mPELBD-A apresentou energia de ativação (E_a) de fluxo igual a 28kJ/mol enquanto o mPELBD-B apresentou E_a de fluxo de 43kJ/mol. Os dados estão coerentes com os valores da literatura, uma vez que o PELBD costuma apresentar energia de ativação de fluxo na faixa dos 28-30kJ/mol e resinas de

PELBD com ramificações longas apresentam energias de ativação maiores, na faixa dos 45kJ/mol, mais próximas ao PEBD (54 - 60kJ/mol). [6] Também é possível plotar os resultados no gráfico de Janzen-Colby [7] e estimar aproximadamente o número de ramificações longas presentes no mPELBD - B.

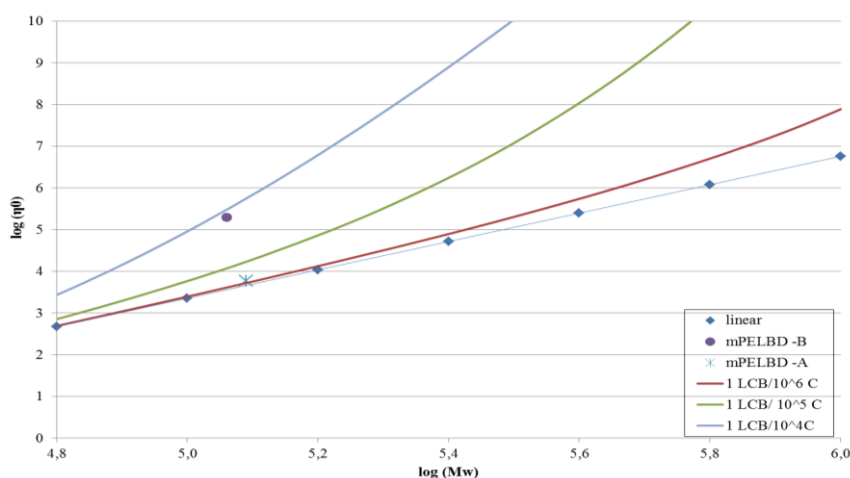


Figura 4: Curvas de Janzen-Colby para determinação de teor de ramificações longas. LCB = long chain branch.

De acordo com a Figura 4, o mPELBD-A está muito próximo à curva de PE linear enquanto o mPELBD-B está próximo à curva de 1 ramificação longa/10.000 C. Este resultado é inferior ao obtido por RMN.

É importante ressaltar que para uma ramificação longa ser reologicamente significativa ela precisa possuir uma massa maior que a massa crítica de entrelaçamento do polímero. [7] Conforme citado anteriormente no espectro de RMN qualquer ramificação que possua 6 ou mais carbonos será quantificada nos picos anteriormente mencionados. Mas nem todas essas ramificações serão grandes o suficiente para atingir a massa crítica de entrelaçamento do PE.

Conclusão

As diferentes técnicas aqui apresentadas são eficientes na identificação da presença de ramificações longas. A técnica de GPC fornece apenas dados qualitativos enquanto as técnicas de RMN e varredura de frequências são capazes de fornecer dados quantitativos. As ramificações quantificadas no ensaio de RMN muitas vezes não possuem efeito reológico significativo. Assim, o ensaio de varredura de frequência realizado em diferentes temperaturas combinado com o gráfico de Janzen-Colby traz resultados mais significativos em termos de processamento do polímero do que o ensaio de RMN.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte oferecido pela Braskem S. A., em especial aos analistas e pesquisadores que apoiaram o presente trabalho: Marco Antônio da Silva, Bruna Elisa da Silva Mendonça, Francisco Paulo dos Santos, Simone da Silva Staub e Cátia Ellwanger.

Referências

1. G. R. Williamson; A. Cervenka. *European Polymer Journal*, 1974, 10, 295.
2. F. J. Stadler; C. Piel; W. Kaminsky; H. Münstedt. *Macromolecules*, 2006, 236, 209.
3. J. C. Randall. *Polymer Reviews*, 1989, 29, 201.
4. H. Y. Lee; D. H. Kim; Y. Son. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 107, 2350.
5. T. I. Butler in *PE Processes*, J. R. Wagner Jr. Ed.; Multilayer Flexible Packaging, New York, 2009; vol. 1, 15-31.
6. C. Gabriel; H Münstedt. *Rheological Acta*, 1999, 38, 393.
7. Q. Yang; M. D. Jensen; M. P. McDaniel. *Macromolecules*, 2010, 43, 8836.
8. R. Ramachandran; G. Beaucage; D. McFaddin; J. Merrick-Mack; V. Galiatsatos; F. Mirabella. *Polymer*, 2011, 52, 2661.
9. M. Rigo; J. R. M. V. Bezerra; K. R. V. Córdova. *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*, 2010, 6, 25.