

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL BITELLO SILVA

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA/PROPRIEDADE DE
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE:
INFLUÊNCIA NA TEMPERATURA DE SELAGEM**

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL BITELLO SILVA

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA/PROPRIEDADE DE
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE:
INFLUÊNCIA NA TEMPERATURA DE SELAGEM**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dra. Raquel Santos Mauler
Orientador

Dra. Adriane Gomes Simanke (Braskem)
Co-orientador

Porto Alegre, 2010

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dr^a Raquel Santos Mauler pela orientação e apoio.

À Adriane Simanke pela orientação, incentivo e dedicação empenhada, sempre com disponibilidade e carisma para me atender.

À Márcia Pires pela idéia inicial do trabalho.

À Braskem, pela disponibilidade de seus recursos para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas estagiários Ramon e Camila pela amizade e ajuda na realização das análises.

A todo pessoal do laboratório do Centro de Tecnologia e Inovação pelo apoio técnico e pelos momentos de descontração.

E, especialmente, para a minha família e minha noiva Elisa pelo forte apoio e incentivo durante todo o processo de realização deste trabalho.

Pai e Mãe, dedico este trabalho e a minha formatura a vocês, obrigado por todo carinho e confiança que depositaram em mim.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas três amostras comerciais de polietileno linear de baixa densidade sintetizadas com diferentes comonômeros (1-hexeno e 1-octeno) e diferentes catalisadores (metallocênico, Ziegler-Natta e mistura dos dois catalisadores). As amostras foram caracterizadas através das técnicas de DSC, FTIR, GPC e CRYSTAF. Para um estudo mais aprofundado, as amostras foram fracionadas via TREF e as frações obtidas foram caracterizadas quanto à estrutura e comportamento térmico, possibilitando correlações importantes. A microestrutura estudada foi correlacionada com propriedades de selagem a quente. Foi verificado que as amostras apresentaram microestruturas diferentes entre elas, sendo que a amostra obtida por catalisador metallocênico apresentou distribuição mais homogênea de comonômero na cadeia, enquanto que a amostra obtida por catalisador Ziegler-Natta apresentou distribuição heterogênea de comonômero na estrutura polimérica. A amostra obtida pela mistura dos catalisadores apresentou distribuição heterogênea, porém com grande contribuição de parcelas com altos teores de comonômero. Ao relacionar com a temperatura de selagem observou-se que a estrutura oferecida pelo catalisador metallocênico apresentou menor temperatura de selagem em relação à amostra obtida por catalisador Ziegler-Natta. A amostra obtida pela mistura dos catalisadores obteve resultados de selagem próximos aos da amostra obtida por metallocênico, apesar de sua estrutura diferenciada. Além disso, verificou-se que o tamanho das ramificações (tipo de comonômero) não foi o efeito principal da diminuição da temperatura de selagem, sendo a distribuição de comonômero nas cadeias poliméricas o principal fator para tais resultados.

SUMÁRIO


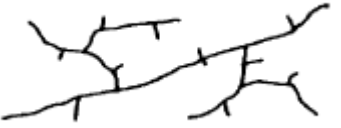

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)	9
2.2. ESTRUTURA CRISTALINA.....	11
2.3. PROPRIEDADE DE SELAGEM	13
2.4. TÉCNICAS DE FRACIONAMENTO POR COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	15
2.4.1. <i>Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (TREF)</i>	15
2.4.2. <i>Análise de Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF)</i>	16
3. OBJETIVO.....	18
4. PARTE EXPERIMENTAL	19
4.1. AMOSTRAS	19
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	20
4.2.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	20
4.2.2. <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	21
4.2.3. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	21
4.2.4. <i>Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF)</i>	22
4.2.5. <i>Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (TREF)</i>	22
4.3. TESTES DE SELAGEM.....	23
4.3.1. <i>Força de selagem a quente (HOT TACK)</i>	23
4.3.2. <i>Força máxima de selagem (Ultimate Strength)</i>	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
5.1.1. <i>Avaliação da composição por FTIR</i>	25
5.1.2. <i>Avaliação dos resultados de GPC</i>	27
5.1.3. <i>Avaliação dos termogramas de DSC</i>	28
5.1.4. <i>Fracionamento via CRYSTAF</i>	33

5.1.5. <i>Fracionamento via TREF</i>	34
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES	37
5.2.1. <i>Composição das frações</i>	39
5.2.2. <i>Comportamento térmico das frações</i>	41
5.3. SOLDABILIDADE	45
5.3.1. <i>Avaliação do Hot Tack</i>	45
5.3.2. <i>Avaliação do Ultimate Strength</i>	46
5.3.3. <i>Correlação soldabilidade com a estrutura</i>	47
6. CONCLUSÃO	50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1. INTRODUÇÃO

Polietileno (PE) é um dos maiores commodities de polímeros no mundo. Convencionalmente, o polietileno é classificado em três tipos de acordo com sua densidade: alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD) e linear de baixa densidade (PELBD). A Tabela 1 resume algumas características dos três tipos de polietilenos associados com a estrutura molecular característica, processo de produção, faixa de densidade e aplicações.

Tabela 1. Características dos tipos de polietilenos ⁽¹⁾

Tipo de PE	Faixa de densidade (g/cm ³)	Estrutura molecular	Síntese	Usos comuns
PEAD	0,945 – 0,965		Polimerização de etileno com catalisadores Phillips, Ziegler-Natta ou metalocênico	Tanques de gasolina de carros, garrafas, cabos, sacos para fertilizantes
PEBD	0,890 – 0,940		Polimerização radicalar de etileno a altas pressões e altas temperaturas	Filmes para embalagem, sacolas, revestimento de fios, tubos, membranas impermeáveis
PELBD	0,910 – 0,925		Copolimerização de etileno com α -olefinas com catálise Ziegler-Natta ou metalocênico	Sacolas de compras, filmes esticáveis, filmes para agricultura

O PEAD é um homopolímero de etileno que possui uma estrutura de cadeia linear com nenhuma ou muito poucas ramificações e até 70% de polímero pode estar na fase cristalina, resultando em uma alta densidade em torno de 0,945 a 0,965 g/cm³. O PEBD também é um homopolímero de etileno, mas tem uma estrutura ramificada, com ramificações de cadeia longa e ramificações de cadeia curta, conforme ilustrado na Tabela 1. As ramificações perturbam o

arranjo ordenado das cadeias macromoleculares. O elevado teor de ramificações de cadeia curtas ou longas geram uma grande quantidade de defeitos de cristal que levam a uma baixa cristalinidade com menor densidade e temperatura de fusão. Em geral, as ramificações de cadeia longa têm um profundo efeito sobre a viscosidade da solução e reologia por causa da redução de tamanho molecular e entrelaçamento, enquanto que as ramificações de cadeia curta são particularmente críticas na influência da morfologia e propriedades de estado sólido de polietileno. ^(1,2)

O PELBD é um copolímero produzido pela copolimerização de etileno com α -olefinas, tais como propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. O PELBD possui uma estrutura molecular linear com ramificações de cadeia curta distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia de polietileno. A quantidade e distribuição de ramificações de cadeia curta têm um grande efeito sobre as propriedades térmicas, físicas e mecânicas do PELBD. A diversidade de diferentes *grades* de PELBD é principalmente um resultado de variações na distribuição da massa molar e ramificações de cadeia curta, dependentes do tipo de catalisador utilizado. Com isso o PELBD apresenta uma estrutura intermediária entre o polietileno de alta densidade (PEAD) e a do polietileno de baixa densidade (PEBD). ^(1,2) Em muitos casos, suas propriedades superam as características do PEBD convencional, especialmente quanto à resistência ao impacto e rigidez. Em termos de processabilidade, o desempenho do PELBD é inferior ao do PEBD. Porém, esta desvantagem já foi superada em algumas resinas comerciais, nas quais há inserção de pequenas quantidades de ramificações longas, possibilitada pela natureza estrutural do catalisador empregado. ⁽²⁾

A caracterização estrutural de PELBD, o que inclui a estrutura e distribuição das ramificações de cadeia curta, tem ganhado importância nas últimas décadas. Isto se deve ao aumento relevante do uso do PELBD em embalagens industriais como requisito de melhora das propriedades mecânicas. Estas propriedades são fortemente influenciadas pela estrutura molecular da ramificação de cadeia curta e sua distribuição. Já as propriedades de fluxo e processamento são influenciadas pelo comportamento da distribuição de peso molecular.

O PELBD geralmente é utilizado para geração de filmes para empacotamento automático, laminação, filmes de baixa espessura, coextrusão, sacaria industrial, filmes esticáveis (*stretch*) e embalagens em geral. Os filmes podem ser preparados a partir de extrusão de filmes tubulares ou

extrusão de matriz plana. Estas resinas podem apresentar excelente resistência à tração, rasgo e à perfuração, com boas propriedades ópticas.

Existem *grades* de PELBD comerciais que possuem desempenho de selagem diferenciado em relação à PELBD convencionais, apresentando uma baixa temperatura de selagem com alta performance, sendo que a capacidade de selagem de um filme flexível é uma das mais importantes propriedades dos materiais utilizados em embalagens flexíveis e fundamental para a integridade da embalagem. Portanto se torna importante o estudo e aperfeiçoamento desta propriedade que é fundamental para a redução de custos, pois permite a utilização de menores temperaturas de solda para a mesma força de solda, diminuindo os gastos com energia e acelerando processos de empacotamento automatizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)

Poliétilenos lineares de baixa densidade são copolímeros de etileno com α -olefinas, que podem ser: 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Sendo que a microestrutura da cadeia destes copolímeros depende principalmente do tipo e teor de comonômero juntamente com o método de polimerização utilizado. ⁽³⁾

O tipo e a concentração de comonômero utilizado influenciam diretamente no número e comprimento das ramificações curtas formadas na copolimerização, enquanto que o tipo de catalisador e as condições de polimerização afetam a distribuição das ramificações na cadeia polimérica. Além disso, o sistema catalítico utilizado influencia não apenas a estrutura do polímero, mas também outras características tais como peso molecular, distribuição de peso molecular e distribuição de comonômero na cadeia polimérica. ⁽³⁾

A distribuição das ramificações de cadeias curtas é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. Os catalisadores utilizados na produção do PELBD são do tipo Ziegler-Natta ou do tipo metalocênico. Geralmente, catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os catalisadores de Ziegler-Natta devido ao sistema catalítico metalocênico ser homogêneo enquanto catalisadores Ziegler-Natta tem natureza heterogênea, como ilustrado na Figura 1. ⁽⁴⁾

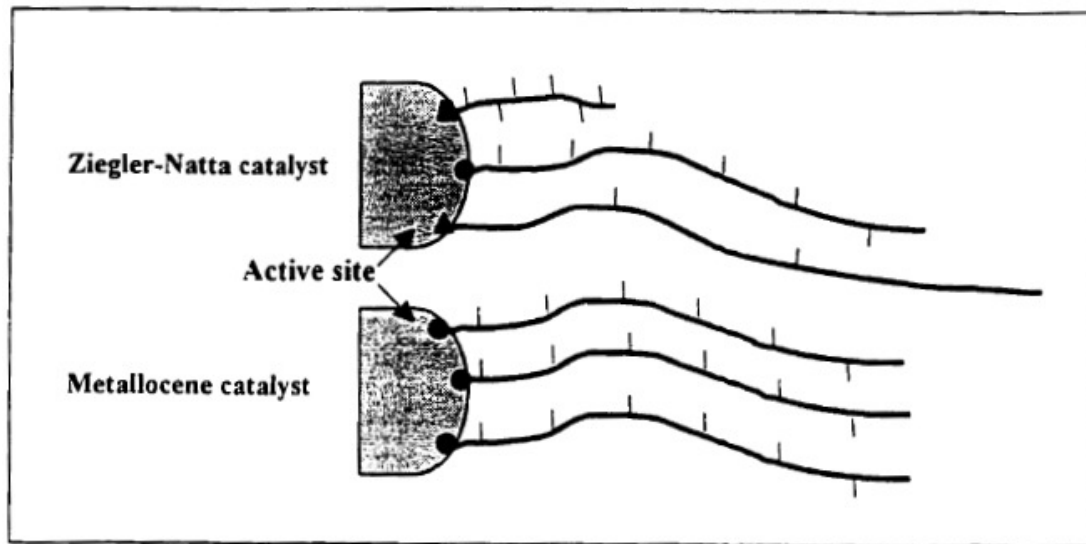


Figura 1. Modelo estrutural dos sítios ativos catalíticos e PELBD correspondente para catalisador Ziegler-Natta e metallocênico ⁽¹⁾

A diferença na microestrutura leva os PELBD a apresentarem diferentes características físicas e mecânicas entre si ⁽²⁾. Embora o controle do tipo e da concentração de comonômeros seja direto, o controle da distribuição das ramificações é mais alusivo. A distribuição das ramificações, considerada um fator importante na resistência dos filmes de PELBD, está relacionada com as condições de processo e também com o tipo de catalisador utilizado. ⁽²⁾

Devido à tamanha influência da microestrutura nas propriedades do PELBD, o conhecimento da distribuição de comonômeros na cadeia leva a um entendimento mais detalhado dos mecanismos de polimerização, do grau de reatividade dos comonômeros, além do comportamento das cadeias com diferentes quantidades de comonômero frente à fusão e à cristalização, uma vez que estas refletem o comportamento global dos PELBD. ⁽⁵⁾

O estudo aprofundado da microestrutura destes polímeros é fundamental para estabelecer a correlação entre suas propriedades e aplicações. A influência do tipo de distribuição dos comonômeros na microestrutura dos PELBD tem sido investigada através do fracionamento destes polímeros, aliado a técnicas como: a cromatografia de permeação em gel (GPC), a ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN¹³C), a espectroscopia no infravermelho e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). O GPC permite a determinação da massa molar média, o RMN¹³C e a espectroscopia no infravermelho permitem a determinação da composição global do PELBD, entretanto, estas técnicas não permitem uma avaliação mais refinada de como os comonômeros se distribuem ao longo das cadeias. ⁽⁵⁾ Uma técnica muito utilizada para a

determinação da distribuição dos comonômeros ao longo das cadeias é o fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF).⁽⁵⁾ Esta técnica baseia-se no princípio de que cristais com lamelas de menor espessura fundem e dissolvem, em um dado solvente, a temperaturas menores. Assim, em um experimento de dissolução, cuja temperatura é progressivamente aumentada, é possível dissolver e, posteriormente, separar as frações, cujos cristais possuem espessuras de lamela diferenciadas. Estas frações podem ser analisadas por GPC, RMN, espectroscopia no infravermelho e análise térmica. Assim, para o PELBD submetido à TREF as diferentes frações coletadas apresentarão diferenças na massa molar média e na distribuição de massa molar e no teor e distribuição de comonômero.⁽⁵⁾

2.2. ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas formando a fase sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa, ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito. A fração cristalina apresenta maior densidade e é responsável pela resistência do material.

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevada é a densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de impacto, alongação na ruptura, claridade ótica, etc.⁽⁶⁾

O polietileno é um polímero semicristalino, ou seja, apresenta uma combinação de zonas amorfas, onde as cadeias macromoleculares são desordenadas, e zonas cristalinas, onde as cadeias poliméricas são organizadas. A parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas. Mais precisamente, o polietileno possui uma macroestrutura conhecida como esferulítica. Na Figura 2 é mostrada a estrutura de uma esferulita, mostrando também a estrutura cristalina do PE, onde se pode observar a região cristalina, organizada, e entre elas a região amorfa formada pelas dobras, ramificações e terminações de cadeias.⁽⁷⁾

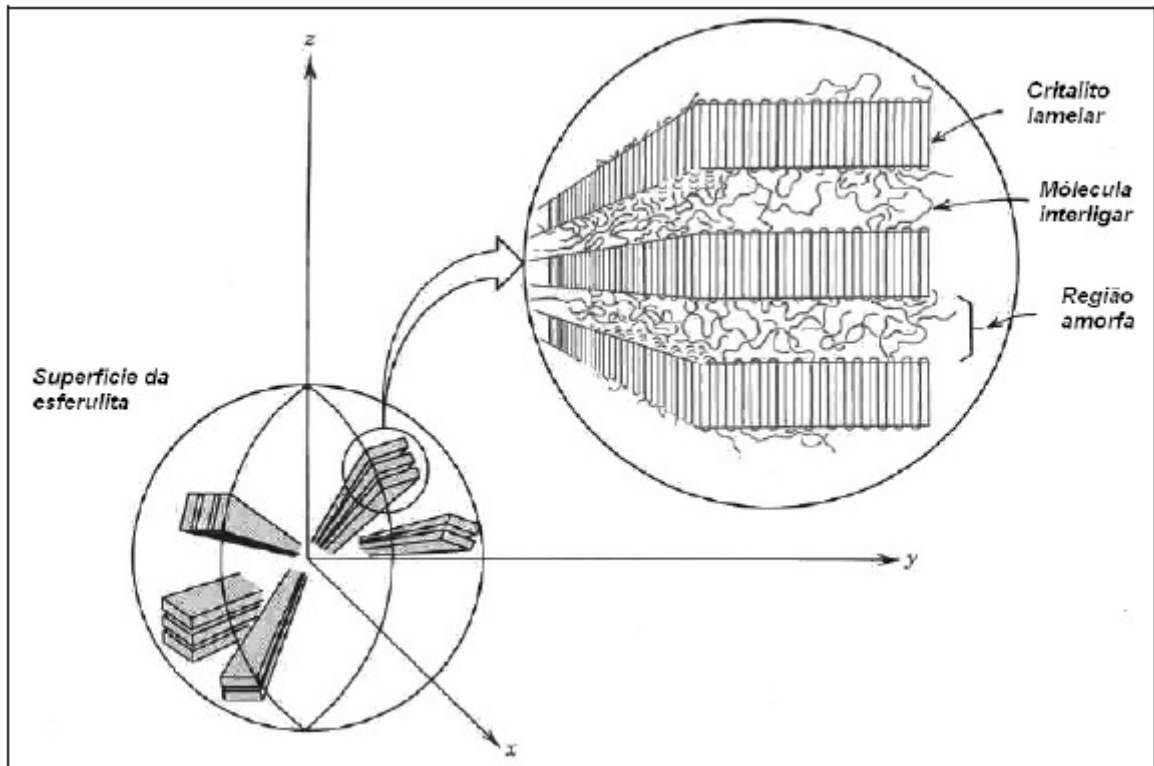


Figura 2: Estrutura cristalina do PE e sua esferulita ⁽⁷⁾

Muitas propriedades físicas e químicas do polietileno dependem da sua cristalinidade. A forte relação entre a cristalinidade e as propriedades físicas ou químicas dos polímeros semicristalinos faz com que cada tipo de polietileno tenha seu próprio campo de aplicação. O pequeno grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade (PEBD) é dado pela presença de grandes ramificações na cadeia, que inibem a formação de cristallitos. Conseqüentemente, este material é bastante deformável, sendo amplamente utilizado em processos de sopro e extrusão para fabricação de filmes e sacos plásticos. Já o polietileno de alta densidade (PEAD) pode alcançar alto grau de cristalinidade, sendo um material mais rígido, portanto, mais indicado para processos de extrusão, sopro e injeção, na fabricação de tubos e peças complexas. O PELBD, por apresentar uma arquitetura molecular intermediária a do PEBD e PEAD, com teores variados de ramificações de comprimento constante em uma estrutura linear, apresenta características diferenciadas dos outros tipos de polietileno. O PELBD geralmente é utilizado para fabricação de filmes para empacotamento automático, filmes de baixa espessura, filmes esticáveis (*stretch*) e embalagens em geral. A massa molar também influencia na processabilidade do PE. Quanto

maior a massa molar, maior será a viscosidade da massa fundida, e conseqüentemente, será dificultada a processabilidade.⁽⁷⁾

2.3. PROPRIEDADE DE SELAGEM

Poliolefinas, tais como o polietileno de baixa densidade linear (PELBD), oferecem um amplo espectro de estruturas, propriedades e processabilidade e, portanto, são amplamente utilizados em aplicações industriais de filme.⁽⁸⁾ Os filmes laminados utilizados em embalagens possuem características tais como transparência, flexibilidade e propriedades de barreira de gás ou de permeabilidade, conforme o caso. A aplicação de filmes em embalagens muitas vezes envolve selagem, para o qual várias técnicas estão disponíveis.⁽⁹⁾ A selagem a quente é uma técnica que consiste em soldar dois materiais sob o efeito combinado de três parâmetros: pressão, tempo e temperatura. Na prática, a soldabilidade é a chave de desempenho para todas as aplicações de embalagem para os quais a união de dois filmes extrusados é necessária.⁽⁸⁾

Nas técnicas de selagem a quente, dois filmes são pressionados juntos entre placas aquecidas para alcançar a fusão e aumento da área de contato na interface entre os filmes. Para alcançar altas taxas de produção na prática comercial, o tempo de contato entre as placas e filmes, ou seja, o tempo de permanência é curto, da ordem de um segundo ou menos. A força de selagem, resistência, modo de falha e a aparência dessas soldas após o resfriamento a temperatura ambiente são propriedades de selagem importantes.⁽¹⁰⁾

Testes de selagem a quente entre filmes finos geralmente são feitos através de testes de força de selagem a quente (*Hot Tack*) e força máxima de selagem (*Ultimate Strength*). Ambos os testes são realizados em equipamentos automáticos específicos para testes de selagem que podem obedecer as normas ASTM 1921 e 2029, respectivamente. O equipamento, para ambos os testes, apresenta duas barras de solda aquecidas. Dois pedaços de filmes da amostra são selados através das barras de solda aquecidas sob condições definidas de temperatura, tempo de contato e pressão. Quando as barras de solda abrem, a tira selada é automaticamente retirada do meio das barras através de duas garras presas uma em cada filme. As garras são movidas com velocidade determinada e a amostra selada é alongada até eventual falha ocorrer, a força necessária para isto é medida pelo equipamento de teste. Na análise de *Hot Tack* a resistência das amostras seladas é testada imediatamente após sua selagem, antes que atinjam a temperatura ambiente. Gerando o

gráfico de Força *Hot Tack* versus temperaturas de selagem escolhidas para este material. No caso da análise de *Ultimate Strength*, a resistência da solda é realizada à temperatura ambiente, após o resfriamento da amostra selada. Neste caso é gerado o gráfico de *Ultimate Strength* (força máxima) versus temperaturas de selagem escolhidas para este material. Os dados de *Hot Tack*, na prática, estão relacionados ao comportamento da solda no momento de envase de determinada substância, onde deve apresentar certa resistência para suportar o produto mesmo que a solda ainda esteja quente. Já os dados de *Ultimate Strength* referem-se ao comportamento da solda já resfriada do filme, no armazenamento e/ou transporte do produto.

O processo de selagem envolve a fusão e interdifusão de macromoléculas na interface de dois materiais a serem soldados. No caso de polímeros semicristalinos (com graus de cristalinidade superior a 30%), a temperatura de selagem deve estar próxima a temperatura de fusão dos cristalitos do polímero para permitir a mobilidade macromolecular na interface.⁽⁸⁾ Os processos moleculares postulados que ocorrem durante a selagem de filmes de polímeros semicristalinos estão esquematicamente ilustradas na Figura 3. A superfície de um filme é rugosa em escala microscópica, e os filmes são inicialmente encostados, o contato de forças de Van der Waals é apenas em uma pequena fração da área de contato aparente do filme. Quando o calor é aplicado, a fusão do polímero cristalino ocorre e a aplicação de uma ligeira pressão provoca o aumento do contato molecular das superfícies do filme. Nos processos comerciais de selagem a quente de filmes é aplicado um tempo de um segundo ou menos. Dado tempo suficiente, os segmentos da cadeia de polímero de lados opostos da interface podem se difundir através da interface e criar entrelaçamento molecular entre as moléculas de polímero na zona interfacial. Posteriormente, o resfriamento e cristalização ocorrem, resultando na selagem.⁽¹¹⁾

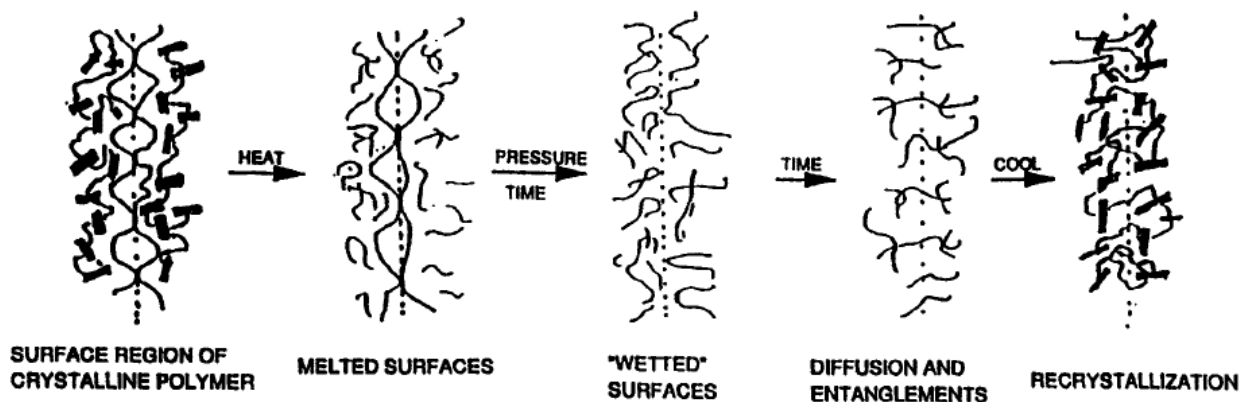


Figura 3. Processo molecular postulado envolvido na selagem a quente de filmes de polímeros semicristalinos⁽¹¹⁾

Devido a importância da propriedade de selagem em termos práticos e comerciais para filmes de embalagens, é importante um estudo da estrutura polimérica através de análises de DSC, FTIR, GPC, além de técnicas de fracionamento, para melhor compreender a influência da estrutura na propriedade de selagem do material.

2.4. TÉCNICAS DE FRACIONAMENTO POR COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Comparando a cristalinidade de homopolímeros com um copolímero formado pelos mesmos monômeros destes homopolímeros, observa-se que a cristalinidade do copolímero é menor que ambos os homopolímeros. Isso ocorre devido as moléculas diferentes quebrarem o ordenamento da cadeia polimérica. Esta redução de cristalinidade reflete em uma menor temperatura de dissolução da macromolécula resultante tornando possível a separação por técnicas de fracionamento através de solventes, dentre as quais se destacam principalmente o TREF e o CRYSTAF, tornando possível um estudo mais detalhado da composição química das cadeias poliméricas.

2.4.1. Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (TREF)

As diferenças estruturais entre as moléculas de um polímero alteram sua solubilidade em solventes em função das alterações no grau de cristalinidade. Os polímeros normalmente fracionados por TREF são semicristalinos como PEBD, PELBD, Polipropileno, copolímeros de propileno, poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e outros.

A sigla TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) foi primeiramente utilizada por Wild,⁽¹²⁾ quando mostrou os princípios do fracionamento por eluição com aumento de temperatura para avaliação de copolímeros lineares de etileno. O TREF baseia-se na relação solubilidade-temperatura⁽¹³⁾ e pode ser dividido em duas etapas: cristalização e eluição.

Na análise de TREF preparativo (p-TREF), o polímero é dissolvido em alta temperatura e a solução diluída é colocada em uma coluna contendo um suporte inerte. A seguir, a amostra é submetida a um lento abaixamento da temperatura fazendo com que as frações sejam depositadas no suporte inerte, formando camadas. Nesta etapa, ocorre o fracionamento por composição química, onde as frações mais ramificadas cristalizarão em temperaturas mais baixas. O ciclo

subseqüente de eluição envolve o aumento da temperatura, enquanto o solvente é bombeado através da coluna e a amostra coletada em diferentes temperaturas. Solventes geralmente utilizados são xileno, TCB (1,2,4-triclorobenzeno) ou oDCB (1,2-diclorobenzeno). O monitoramento da concentração da solução coletada em cada fração permite determinar a distribuição de ramificação de cadeia curta.^(12,14) É evidente que os dados obtidos com a análise de TREF, embora bastante úteis, não são suficientes para a caracterização completa do polímero. O que torna esta análise mais interessante é o fato de que as frações coletadas em cada temperatura podem ser posteriormente analisadas através de GPC, FTIR, NMR e DSC, permitindo sua completa caracterização estrutural e molecular.

Existe outro tipo de TREF, denominado TREF analítico (a-TREF), que difere do p-TREF por gerar menos quantidades de amostras fracionadas, que geralmente não são coletadas. Seu principal objetivo é o monitoramento *on line* das propriedades do polímero através de um detector colocado na saída da coluna. Estas análises podem ser totalmente automatizadas e realizadas em menor tempo, porém fornecem menor quantidade de informações do que o p-TREF, sendo que a desvantagem do p-TREF é o longo tempo de análise que pode ser em torno de três dias.

2.4.2. Análise de Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF)

Enquanto que no TREF o fracionamento é realizado em duas etapas, resfriamento/cristalização e aquecimento/solubilização, no CRYSTAF (Crystallization Analysis Fractionation) a separação e a análise são realizadas em uma única etapa.

Inicialmente, o polímero é solubilizado a altas temperaturas dentro de um reator. A seguir, a temperatura é reduzida à taxa controlada (geralmente 0,1 °C/min) até a temperatura ambiente. Durante o processo de resfriamento, alíquotas da amostra são coletadas e a concentração do polímero em solução é determinada por um detector infravermelho.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ Basicamente, esta separação é possível considerando que as frações poliméricas apresentam diferentes solubilidades no solvente nos ciclos de resfriamento/aquecimento, sendo que a solubilidade está relacionada à cristalinidade, ou seja, à composição de cada fração.

Os primeiros pontos são coletados em temperaturas acima de qualquer cristalização, indicando uma concentração constante e igual à concentração inicial da solução do

polímero, conforme indicado pela zona 1 da curva cumulativa, na Figura 4. Com a redução da temperatura as frações mais cristalinas, compostas das moléculas sem ou com muito poucas ramificações, precipitarão primeiro, tendo como resultado uma redução brusca da concentração do polímero em solução (zona 2). Em seguida, precipitam frações com níveis de ramificações cada vez maiores com a redução contínua da temperatura (zona 3). O último ponto corresponde à menor temperatura do ciclo da cristalização, representando a fração que ainda não cristalizou e permaneceu solúvel (material altamente ramificado). Por esta técnica não é possível coletar frações com diferentes composições, mas obtém-se de forma mais precisa, através da primeira derivada, a curva de distribuição de ramificações de cadeia curta em função da temperatura (dw/dT). Cerca de cinco amostras podem ser avaliadas em 10 horas de teste.

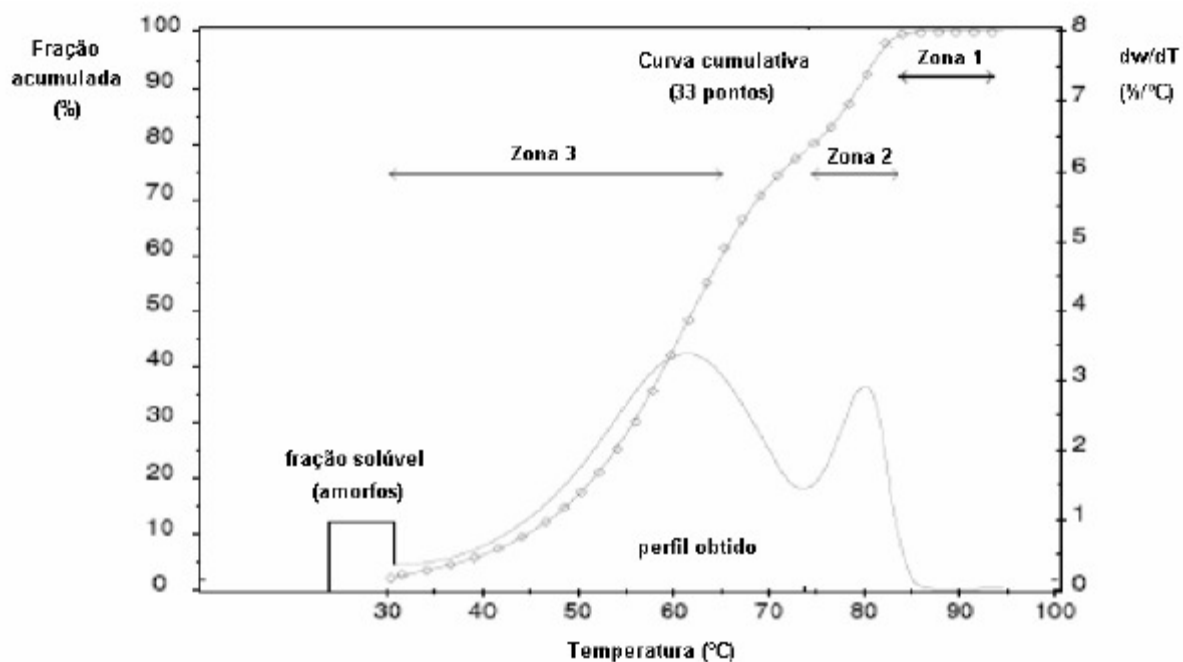


Figura 4. Curva acumulativa e perfil de distribuição de ramificações curtas de CRYSTAF ⁽¹⁷⁾

3. OBJETIVO

Estudar a microestrutura de copolímeros de etileno e α -olefina produzidos por diferentes catalisadores com diferentes tipos e teores de ramificações através das técnicas de TREF, CRYSTAF, DSC, FTIR, GPC e correlacionar com a propriedade de selagem obtida para filmes.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. AMOSTRAS

Neste trabalho foram estudadas três amostras comerciais de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD). Procurou-se selecionar amostras que apresentam as melhores propriedades de selagem encontradas no mercado de poliolefinas para embalagens de filme com composições diferentes (comonômeros) e obtidas por diferentes catalisadores. As amostras foram nomeadas de acordo com suas características, sendo denominadas de EH-M, EO-ZN e EO-ZN/M. Onde “E” representa o comonômero principal, no caso o eteno. Enquanto que a segunda letra representa o outro comonômero presente no copolímero. Sendo que “H” indica 1-hexeno e “O” indica 1-octeno. As letras após o traço simbolizam o tipo de catalisador utilizado. Onde é utilizado “M” para metalocênico, “ZN” para Ziegler-Natta e “ZN/M” para a mistura dos dois catalisadores como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Características das amostras de PELBD.

	<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 3</i>
Nomenclatura	EH-M	EO-ZN	EO-ZN/M
Comonômero	1-hexeno	1-octeno	1-octeno
Catalisador	Metalocênico	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta / Metalocênico
Densidade (g/cm³)^(a)	0,917	0,921	0,916
Índice de Fluidez (g/10min)^(b)	1,0	0,75	1,0

(a) Dado fornecido pelo fabricante de acordo com método ASTM D792

(b) Dado fornecido pelo fabricante de acordo com método ASTM D1238 a 190°C e 2,16 kg

Como as amostras escolhidas são produtos comerciais, há certa limitação quanto ao conhecimento e controle das condições de síntese utilizadas para cada uma delas. Isso ocorre devido a necessidade de controle de especificação do produto realizado pelo fabricante durante a reação de polimerização, sendo acompanhada através de análises de densidade e índice de fluidez, entre outras. Com esses dados pode-se verificar a necessidade de alterar o teor de comonômero adicionado, adicionar gás hidrogênio ou alterar a temperatura, entre outros parâmetros.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier marca Nicolet, modelo 710 foi utilizado para obter os espectros no infravermelho das amostras e suas frações para calcular o teor de 1-hexeno e 1-octeno. O tratamento dos espectros foi realizado via software OMNIC versão 2.1. Os espectros foram obtidos com uma média de 24 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre 4500 e 400 cm^{-1} sob fluxo constante de nitrogênio. As amostras foram analisadas na forma de filmes, prensados a uma temperatura de 175°C.

O teor de comonômero é obtido utilizando-se o princípio da Lei de Lambert-Beer, uma vez que a absorbância do pico referente ao 1-hexeno ou 1-octeno (metilas) é diretamente proporcional à sua concentração. Utiliza-se uma curva de calibração que relaciona a área da banda das metilas (1379-1360 cm^{-1}) com a área das bandas relacionadas à espessura da amostra (4482 – 3950 cm^{-1}). Esta curva é construída com padrões gerados a partir de análises de ressonância magnética nuclear (RMN) e fornece a equação linear utilizada nos cálculos. A partir da equação, determina-se o teor em amostras desconhecidas por interpolação. A quantificação é realizada através do programa Macros Basic, que acompanha o software do equipamento. Este programa executa as macros, que consistem numa série de passos através dos quais são realizadas as interações necessárias para as quantificações.

4.2.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O peso molecular e distribuição de peso molecular das amostras foram determinados por GPC. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de infravermelho (IR) e um detector viscosímetro (DV) modelo Viscotek e quatro colunas Toso-Hass (HT3, HT4, HT5, HT6) e uma pré-coluna 500 Å. O 1,2,4 Triclorobenzeno foi utilizado como solvente e as análises foram realizadas a 140°C, com fluxo de solvente de 1 mL/min. Os pesos moleculares foram calculados utilizando-se uma curva de calibração universal de padrões monodispersos de poliestireno.

4.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A caracterização inicial das amostras para determinação das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) foi feita em um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q1000. Para a realização dos experimentos as amostras com massa na faixa de 5 a 7 mg foram seladas em painéis de alumínio e submetidas ao seguinte procedimento: (a) resfriamento até -20°C e manter em isoterma por 5 min; (c) aquecimento a 10°C/min até 200°C; (d) manter em isoterma por 5 min; (c) resfriamento a 10°C/min até -20°C; (d) manter em isoterma por 5 min; (e) aquecimento a 10°C/min até 200°C. A análise levou em torno de 1 hora. Como o primeiro aquecimento serve somente para apagar a história térmica da amostra, a temperatura de fusão a ser considerada foi a determinada no segundo aquecimento.

A entalpia de fusão, correspondente à área do pico endotérmico no segundo aquecimento, foi utilizada no cálculo do grau de cristalinidade (X_c), segundo a equação 1.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (1)$$

onde $\%X_c$ é o grau de cristalinidade em porcentagem, ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra obtidas por DSC e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para um polietileno ideal 100 % cristalino, cujo valor é 286,18 J/g. ⁽¹⁸⁾

4.2.4. Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF)

A análise das amostras via CRYSTAF foi realizada em um equipamento da PolymerCHAR realizando o monitoramento da concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. O tempo total de análise foi 10 horas. O procedimento consistiu em pesar aproximadamente 270 mg da amostra e colocar dentro do vaso juntamente com 30 ml de orto-dicloro benzeno (ODCB). Esta mistura é aquecida até 160°C, permanecendo nesta temperatura por 1h para estabilizar. Após, a temperatura é reduzida até 100°C e mantida nesta temperatura estabilizando por mais 1h. Com uma taxa de 0,2°C/min, o resfriamento é realizado de 100° a 30°C (aproximadamente 350 min). Neste período são realizadas 36 leituras, ou seja, são coletadas 36 alíquotas da solução e sua concentração determinada por um detector de IR.

4.2.5. Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (TREF)

O fracionamento foi realizado em um equipamento chamado PREP da PolymerCHAR, onde cerca de 1,5 gramas de amostra são pesados e colocados em reator de inox juntamente com 100 ml de xileno PA, onde a solução é posteriormente aquecida até 130 °C e mantido nesta temperatura por 60 min. Após, inicia-se o resfriamento da solução a uma taxa de 0,1°C/min até atingir 30°C, nesta etapa ocorre a cristalização das frações sendo que as frações mais cristalinas cristalizam antes das menos cristalinas. Na etapa de eluição a temperatura é aumentada até a temperatura desejada, aguardando um tempo de 40 min para estabilização nesta temperatura. Então são adicionados mais 50 ml de xileno e após 20 min é feita a eluição deste volume para o frasco coletor. Novamente adiciona-se 100 ml de xileno e a temperatura é aumentada para o próximo valor programado, repetindo o procedimento até a obtenção de todas as frações desejadas. As soluções coletadas são precipitadas com 200 ml de acetona e 100 ml de metanol, filtradas em filtro de teflon previamente tarado, secas em estufa, e por fim o resíduo é pesado. O tempo total de análise para cada amostra foi 3 dias.

Foram coletadas 8 frações para as amostras EH-M e EO-ZN nas temperaturas de eluição de 30, 45, 60, 73, 83, 90, 100 e 130°C e para a amostra EO-ZN/M foram coletadas 12 frações nas

temperaturas de eluição de 30, 45, 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100 e 130°C. Nem todas as frações eluídas geram resíduos de polímero com massa suficiente para as análises posteriores.

4.3. TESTES DE SELAGEM

4.3.1. Força de selagem a quente (*HOT TACK*)

A análise de *Hot Tack* foi realizada em um equipamento de *Hot Tack* Tester, modelo 4000. As amostras, em forma de filme, foram cortadas em tiras de uma polegada de largura e comprimento suficiente para que possa ser fixado nas garras do equipamento. Os corpos de prova foram analisados de acordo com a norma ASTM F1921, com tempo de selagem (tempo em que a amostra fica em contato com as barras de solda aquecidas) de 1 segundo sob uma pressão de 44 psi. A resistência da solda é medida imediatamente após um tempo de 0,2 segundos sob velocidade de puxamento de 1200 cm/min. A análise de *Hot Tack* é iniciada na temperatura de 95°C, subindo de 5°C em 5°C até o máximo de 160°C (caso não ocorra solda da amostra testada nas temperaturas anteriores). Na temperatura em que é verificado que ocorreu a solda no corpo de prova, esta é repetida pelo menos mais duas vezes, para assim obter um valor de média de três corpos de prova. Na seqüência, são realizadas mais três leituras nas temperaturas de 5°C e 10°C acima da primeira temperatura de selagem.

4.3.2. Força máxima de selagem (*Ultimate Strength*)

A análise de *Ultimate Strength* foi realizada em um equipamento da marca Theller, modelo PC2 Heatsealer. As amostras, em forma de filme, foram cortadas em tiras de uma polegada de largura e comprimento suficiente para que possa ser fixado nas garras do equipamento. Os corpos de prova foram analisados de acordo com a norma ASTM F2029, com tempo de selagem (tempo em que a amostra fica em contato com as barras de solda aquecidas) de 1 segundo sob uma pressão de 44 psi. A resistência da solda é medida após o resfriamento da solda. O tempo de resfriamento deve ser o suficiente para a temperatura da solda atingir a temperatura ambiente, foi utilizado o tempo de 20 segundos de resfriamento forçado. A resistência é medida sob velocidade de puxamento de 30 cm/min. A análise de *Ultimate Strength*

é iniciada na temperatura de 95°C, subindo de 5°C em 5°C até o máximo de 160°C (caso não ocorra solda da amostra testada nas temperaturas anteriores). Na temperatura em que é verificado que ocorreu a solda no corpo de prova, esta é repetida pelo menos mais duas vezes, para assim obter um valor de média de três corpos de prova. Na seqüência, são realizadas mais três leituras nas temperaturas de 5°C e 10°C acima da primeira temperatura de selagem.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1.1. Avaliação da composição por FTIR

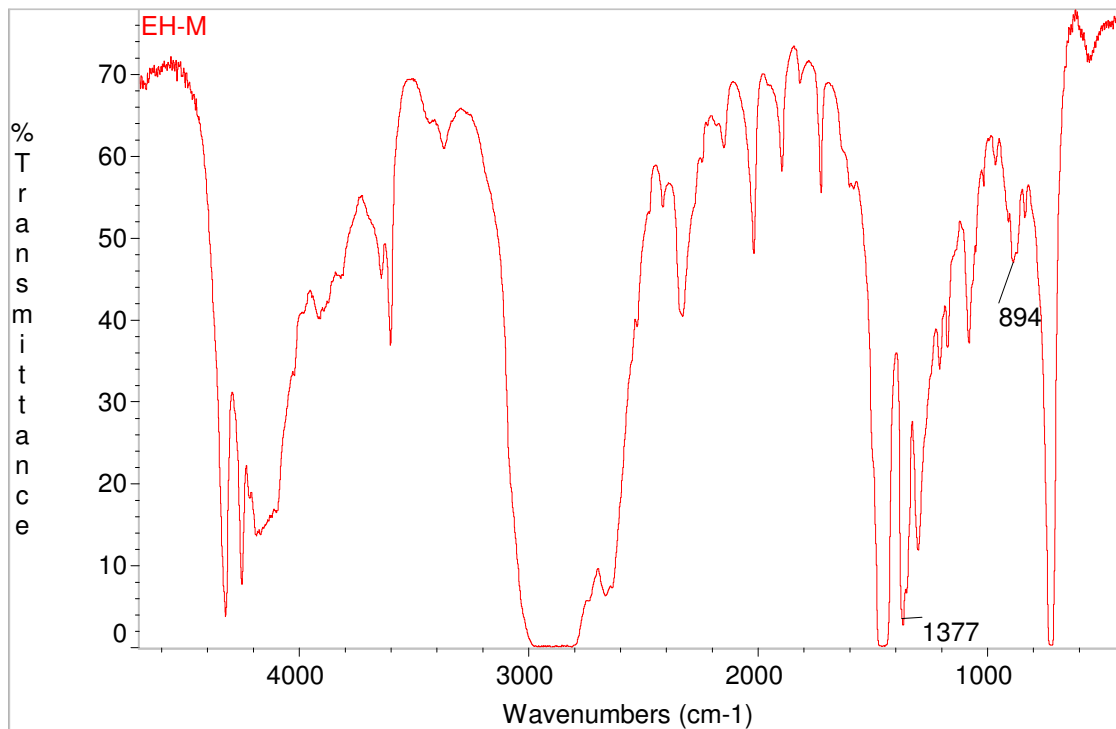
Para avaliar o teor de comonômero na estrutura dos copolímeros, que está diretamente relacionado com a composição química das amostras, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho (FTIR). O método analítico baseia-se em uma curva de calibração com padrões gerados a partir de análises de ressonância magnética nuclear (RMN), gerando valores de teor de comonômero em porcentagem em massa. Para possibilitar a comparação entre as amostras formadas por diferentes comonômeros, foi utilizado o teor de comonômero em percentual molar. Os valores encontram-se na Tabela 3. As amostras apresentaram teores de comonômero relativamente próximos, sendo que a amostra EO-ZN apresentou um valor um pouco inferior às demais amostras.

Tabela 3. Teor de comonômero das amostras via FTIR.

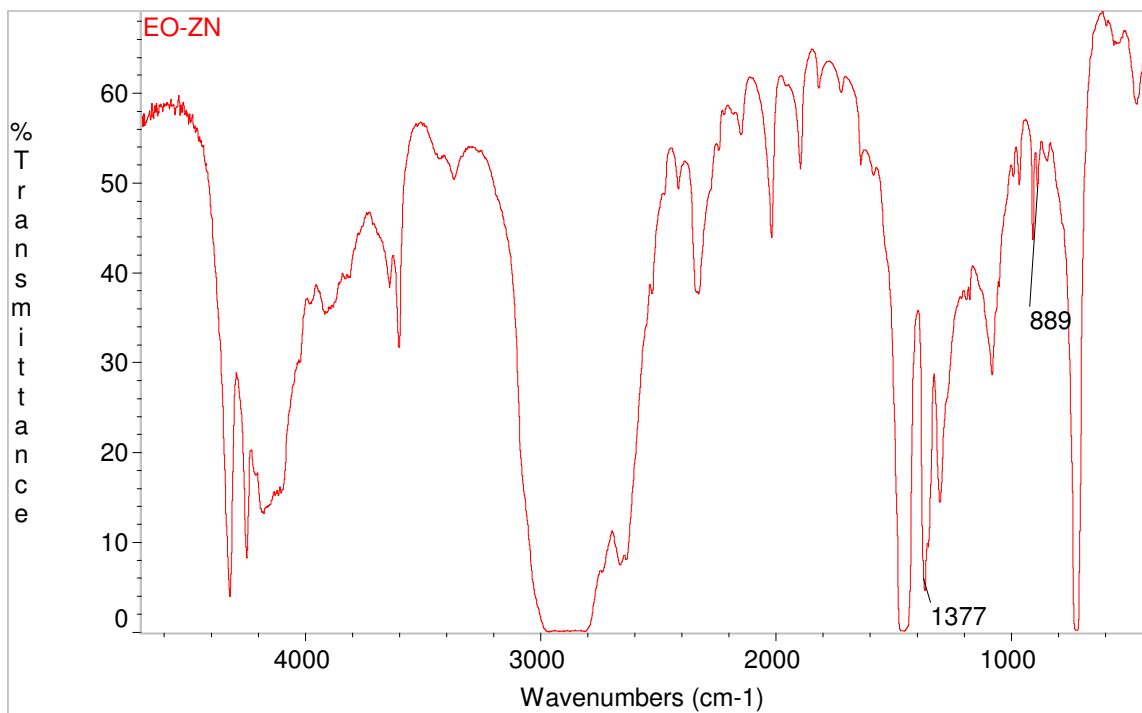
<i>Amostras</i>	<i>Comonômero</i>	<i>Teor de comonômero (%massa)</i>	<i>Teor de comonômero (%mol)</i>
EH-M	1-hexeno	8,3	2,9
EO-ZN	1-octeno	8,3	2,2
EO-ZN/M	1-octeno	10,2	2,8

As Figuras 5 (a), (b) e (c) mostram os espectros de FTIR obtidos para as amostras EH-M, EO-ZN e EO-ZN/M, respectivamente. Onde a banda em 894 cm^{-1} (Figura 5 (a)) confirma a presença de 1-hexeno na amostra EH-M, pois está relacionada à banda de deformação *rocking* do grupo metila da ramificação butila. A presença de 1-octeno nas amostras EO-ZN e EO-ZN/M (Figuras 5 (a) e (b)) foi confirmada através da banda de deformação *rocking* do grupo metila para a ramificação hexila que apresenta absorção em 889 cm^{-1} . Já a banda em 1378 cm^{-1} é

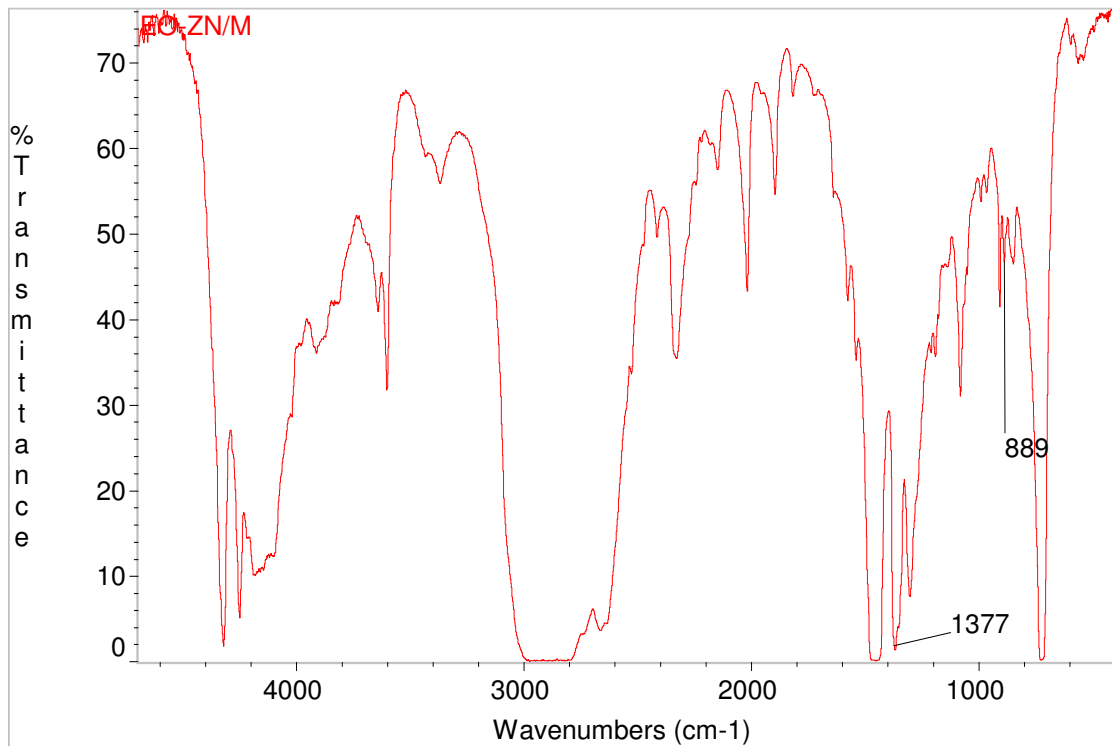
característica de deformação angular simétrica do grupo metila e a sua absorbância foi medida para o cálculo do teor de comonômero em todas as amostras mostrado na Tabela 2.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Espectros de infravermelho utilizados para o cálculo de teor de comonômero das amostras (a) EH-M, (b) EO-ZN e (c) EO-ZN/M.

5.1.2. Avaliação dos resultados de GPC

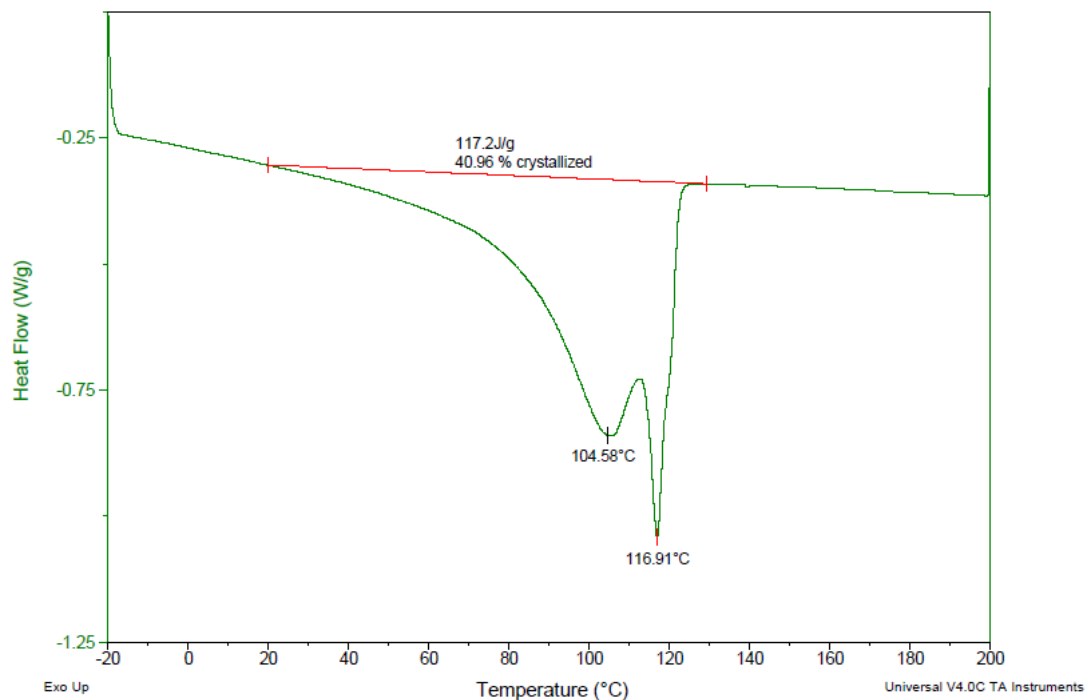
Os pesos moleculares ponderal médio (M_w), numérico médio (M_n) e a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) das amostras são apresentadas na Tabela 3. Observa-se que há certa diferença na distribuição de peso molecular (M_w/M_n). A amostra EH-M apresentou distribuição de peso molecular de 2,2 já a amostra EO-ZN apresentou uma distribuição maior, de 3,3. Verifica-se que a polidispersão para catalisadores metallocênicos (EH-M) é menor, sendo característico de produtos originados por catalisadores com um único sítio ativo, enquanto que para catalisadores Ziegler-Natta (EO-ZN) sua polidispersão é maior, originada pela quantidade de sítios ativos diferentes. A amostra EO-ZN/M apresentou distribuição de peso molecular intermediária, porém mais próxima do valor da amostra EO-ZN, o que indica uma distribuição de peso molecular mais característica de catalisador Ziegler-Natta. A diferença no teor de comonômero das amostras não influenciou na distribuição de peso molecular.

Tabela 4. Valores de Mn, Mw e Mw/Mn para as amostras

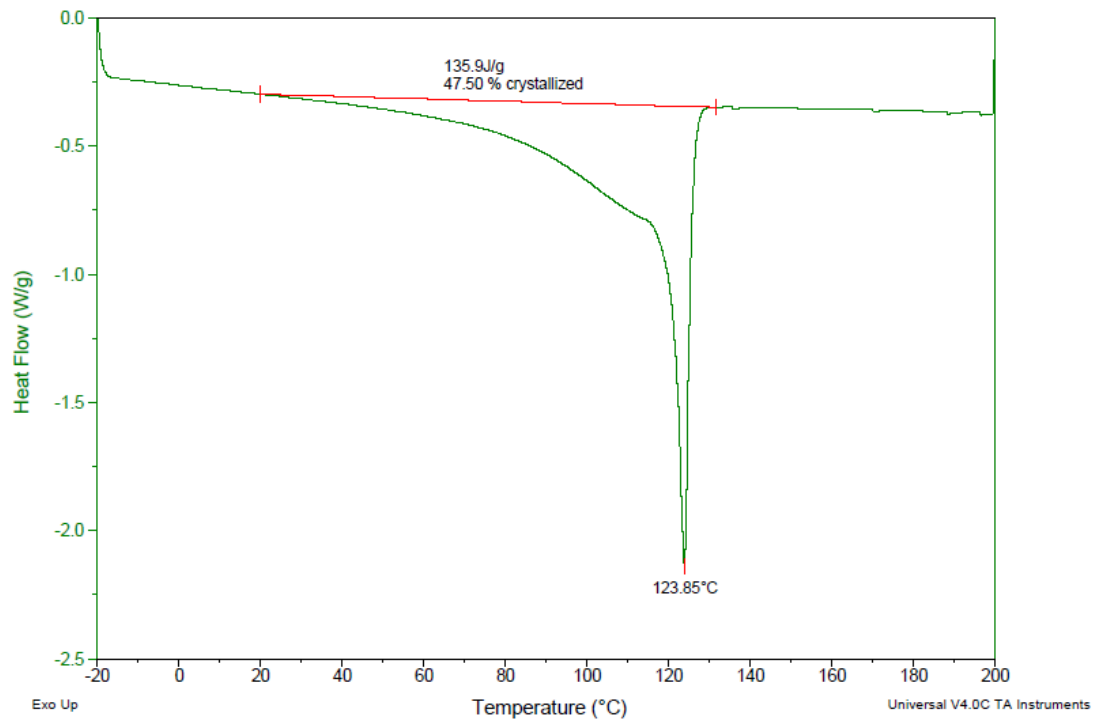
Amostras	Mn (Da)	Mw (Da)	Mw/Mn
EH-M	43.542	97.200	2,2
EO-ZN	32.698	106.243	3,3
EO-ZN/M	33.253	102.343	3,1

5.1.3. Avaliação dos termogramas de DSC

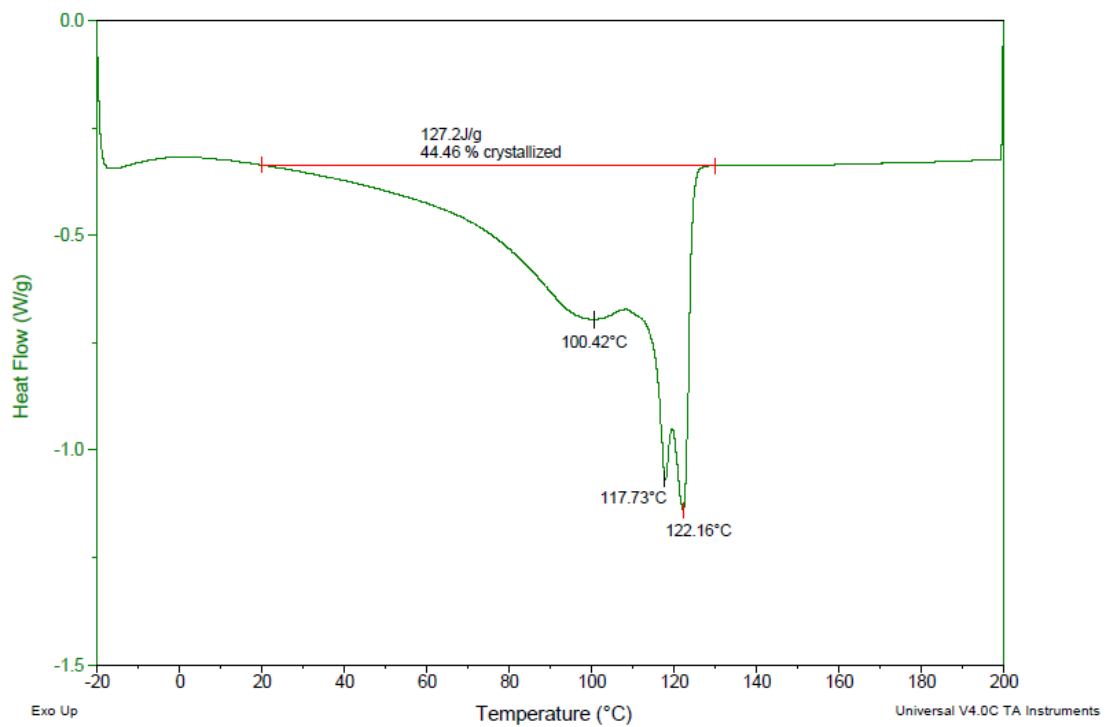
Através dos termogramas de DSC é possível analisar a cristalinidade da amostra, que representa uma média dos calores de fusão dos cristais de diferentes tamanhos e graus de perfeição. Como esta diferença entre os cristais está relacionada com sua composição química, isto é, com o teor de comonômero incorporado na cadeia polimérica, é possível estudar a sua microestrutura. Os termogramas de fusão e cristalização obtidos para cada amostra estão dispostos respectivamente nas Figuras 6 e 7.



(a) EH-M

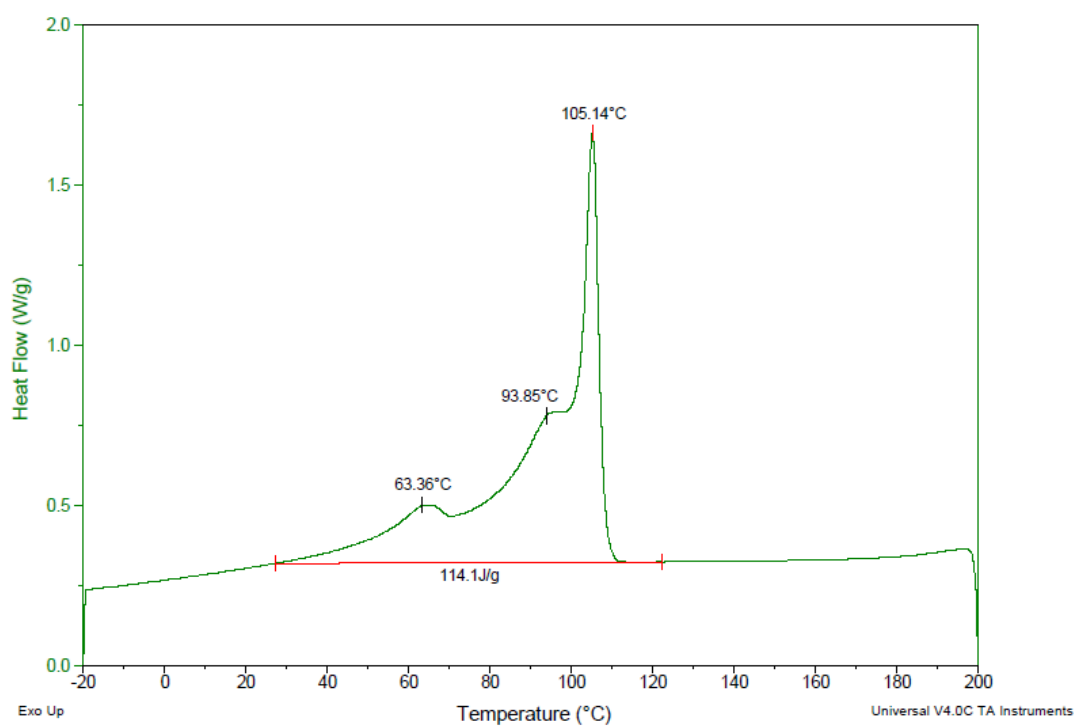


(b) EO-ZN

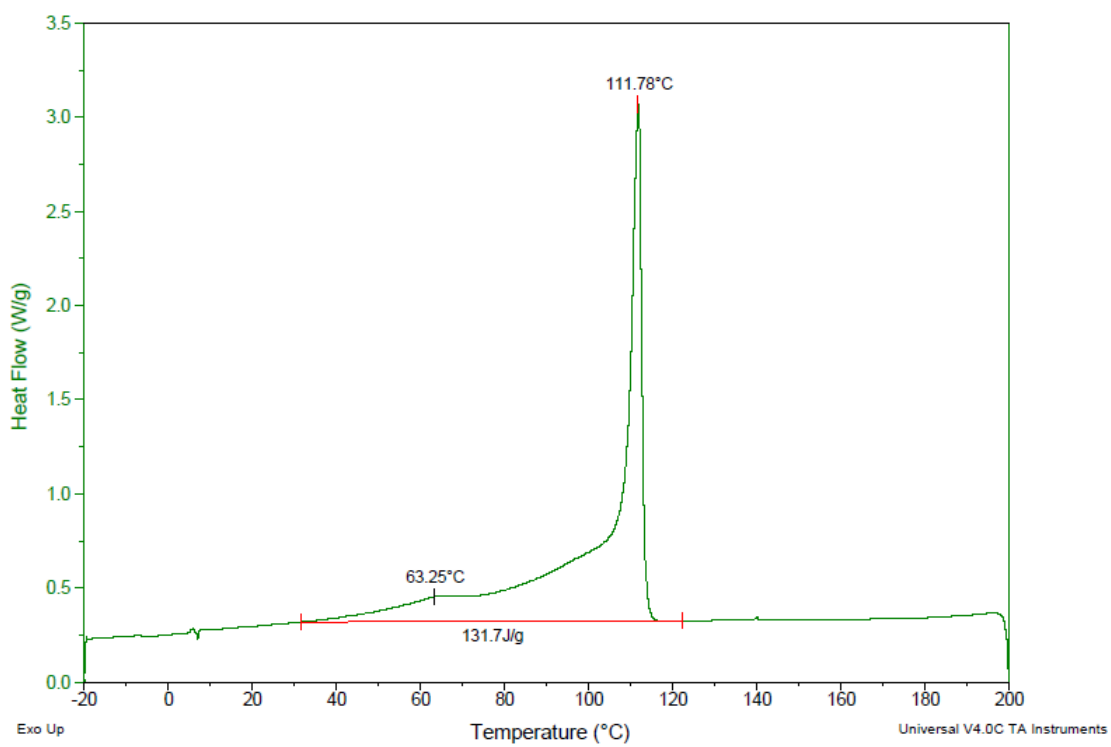


(c) EO-ZN/M

Figura 6. Termogramas de fusão das amostras (a) EH-M, (b) EO-ZN e (c) EO-ZN/M



(a) EH-M



(b) EO-ZN

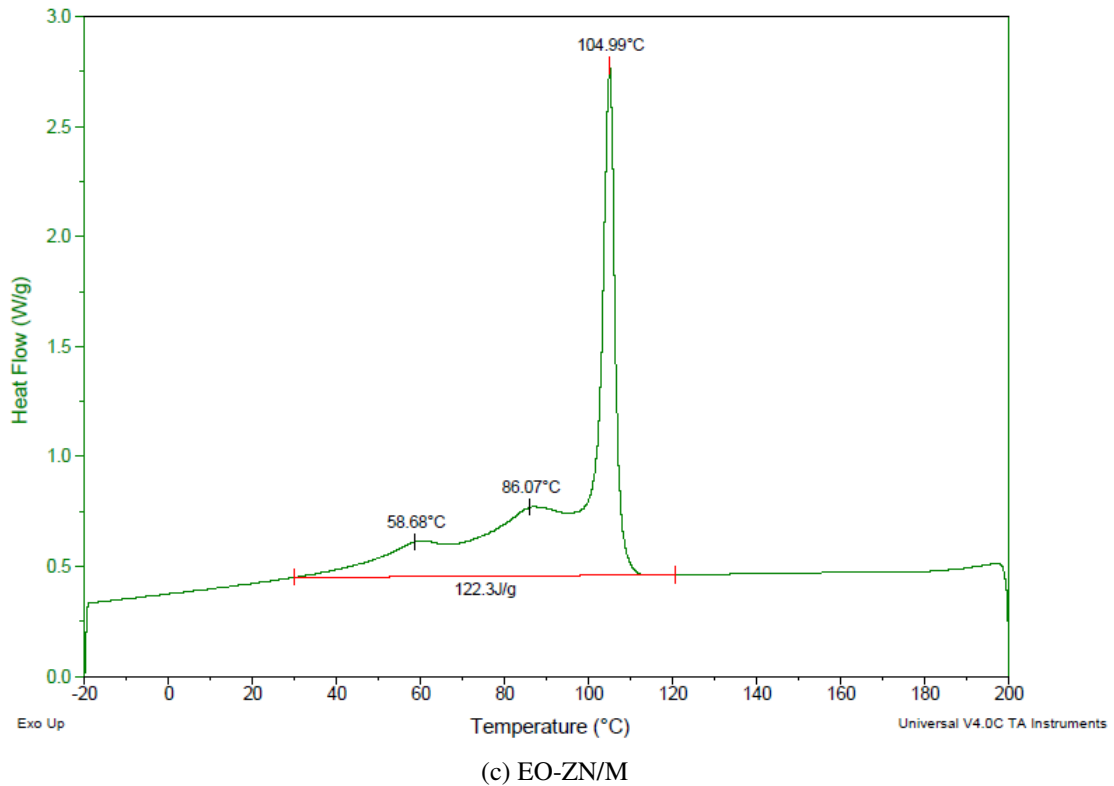


Figura 7. Termogramas de cristalização das amostras (a) EH-M, (b) EO-ZN e (c) EO-ZN/M

Para melhor visualização e comparação dos resultados de análise térmica através de DSC, as temperaturas de cristalização (T_c), fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) encontram-se dispostas na Tabela 5.

Tabela 5. Temperatura de cristalização, fusão e grau de cristalinidade das amostras.

	EH-M	EO-ZN	EO-ZN/M
T_c (°C)	63, 94 e 105	63 e 112	59, 86 e 105
T_m (°C)	104 e 117	124	100, 118 e 122
X_c (%)	41	47	44

Os termogramas das três amostras apresentam curvas largas de fusão e cristalização (ver Figuras 6 e 7). Tal alargamento está associado a uma larga distribuição de tamanho de cristais. Além do alargamento das curvas, observa-se nas endotermas de fusão (Figura 6) a presença de dois picos de fusão definidos para a amostra EH-M, já a amostra EO-ZN apresenta um pico bem definido e apenas um ombro a uma temperatura inferior a este. As amostras EH-M e EO-ZN apresentam teor de comonômero próximos (Tabela 5), porém apresentam termogramas com perfis e temperaturas de transições diferentes. Esta diferença não está relacionada com o teor de comonômero, e sim na distribuição destes nas cadeias poliméricas. O pico de fusão mais estreito e a uma temperatura superior, da amostra EO-ZN em relação à EH-M, indica que a EO-ZN possui cristais mais perfeitos devido ao maior empacotamento das cadeias poliméricas que está relacionado com uma maior quantidade de cadeias com poucas ramificações, ou seja, de baixo teor de comonômero incorporado e maior seqüências cristalizáveis ao longo das cadeias. A diferença também é notada quando observado o grau de cristalinidade, onde a amostra EH-M possui menor grau de cristalinidade em relação a amostra EO-ZN (Tabela 5). Esta diferença acontece devido ao tipo de catalisador utilizado na síntese do copolímero. O catalisador Ziegler-Natta gera uma distribuição mais heterogênea de comonômero na cadeia polimérica, formando cadeias com alto teor e outras de baixo teor de comonômero, devido à grande diferença entre seus sítios ativos. O catalisador metallocênico gera cadeias com comonômero distribuído homogeneamente por possuir um único tipo de sítio ativo. Analisando o perfil da amostra EH-M (Figura 6 (a)) percebe-se que além do alargamento, observam-se dois picos definidos, indicando heterogeneidade na distribuição do comonômero, não esperada para catalisadores metallocênicos, porém, esta amostra foi produzida comercialmente utilizando catalisador metallocênico suportado. Neste caso, o catalisador suportado pode apresentar diferenciação entre os sítios ativos gerando uma distribuição menos homogênea, mas esta heterogeneidade não supera a do catalisador Ziegler-Natta.

A amostra EO-ZN/M é sintetizada a partir da mistura dos catalisadores Ziegler-Natta e metallocênico, porém, seus perfis nos termogramas se assemelham mais com a amostra EH-M, possuindo então um maior caráter metallocênico. Ao analisar as temperaturas de fusão para EO-ZN/M (Tabela 5), percebe-se que ela apresenta três picos de fusão e, além disso, os valores são próximos aos picos de fusão encontrados na EH-M e ao pico de fusão da EO-ZN, indicando uma

parte característica de Ziegler-Natta em sua estrutura. Com isso, seu grau de cristalinidade fica na média das outras duas amostras.

As amostras apresentam picos de menores intensidades no termograma de cristalização (Figura 7). Este perfil de curva denota possível segregação das espécies mais modificadas no momento da cristalização, ou seja, os segmentos mais modificados cristalizam em temperaturas mais baixas.

5.1.4. Fracionamento via CRYSTAF

Os perfis obtidos após fracionamento das amostras via CRYSTAF estão mostrados na Figura 8. Comparando as três amostras, percebe-se que elas apresentam perfis bem diferentes. A amostra EO-ZN apresenta um pico intenso a altas temperaturas indicando que em sua estrutura existe uma grande parte de cadeias com baixo teor de comonômero incorporado e uma menor parcela que possui uma ampla faixa de distribuição de comonômero. A amostra EH-M apresenta um pico mais largo e centrado a temperaturas intermediárias indicando que não há uma variação tão grande na distribuição dos comonômeros nas cadeias como apresentado pela amostras EO-ZN. Estas diferenças estão diretamente relacionadas com o tipo de catalisador, sendo que, a amostra com catalisador metallocênico, por possuir sítios ativos semelhantes, apresenta uma melhor distribuição do comonômero na cadeia polimérica enquanto que o catalisador Ziegler-Natta, por possuir diferentes sítios ativos, gera uma distribuição mais heterogênea de comonômero nas cadeias, onde muitas cadeias apresentam baixo teor de comonômero e outras apresentam alto teor de comonômero. Já a amostra EO-ZN/M, por ser formada com a mistura de catalisadores Ziegler-Natta e metallocênico, apresenta um perfil diferenciado, com três regiões distintas de distribuição de comonômero, onde a maior porção é de cadeias com alto teor de comonômero incorporado.

A região entre 25 e 30°C, chamada fração solúvel, representa populações de moléculas que não cristalizam (também chamado de amorfo) devido à grande quantidade de ramificação de cadeia curta, ou seja, com elevadíssimo teor de comonômero. Comparando as amostras nesta região, percebe-se que a EO-ZN atinge em torno de 1% de material amorfo, já a amostra EH-M fica próxima de 0%. Isso indica que a heterogeneidade da distribuição de comonômero da amostra EO-ZN é maior do que EH-M, pois apresenta cadeias com elevado teor de comonômero

juntamente com cadeias com baixos teores de comonômeros, como relatado anteriormente. A amostra EH-M apresenta poucas cadeias com elevado ou muito baixo teores de comonômeros, indicando uma distribuição mais homogênea. A amostra EO-ZN/M apresentou um valor mediano de material amorfo entre as duas amostras devido ao seu comportamento intermediário entre as demais amostras causado pela utilização da mistura dos dois catalisadores.

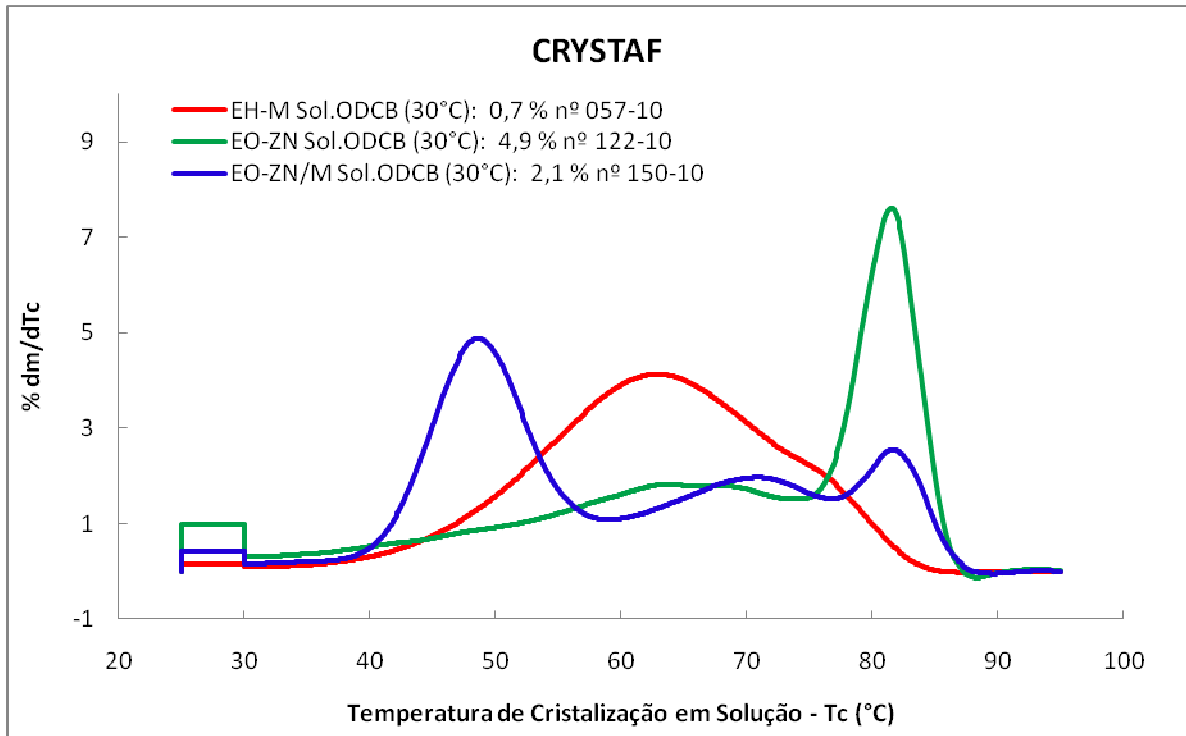
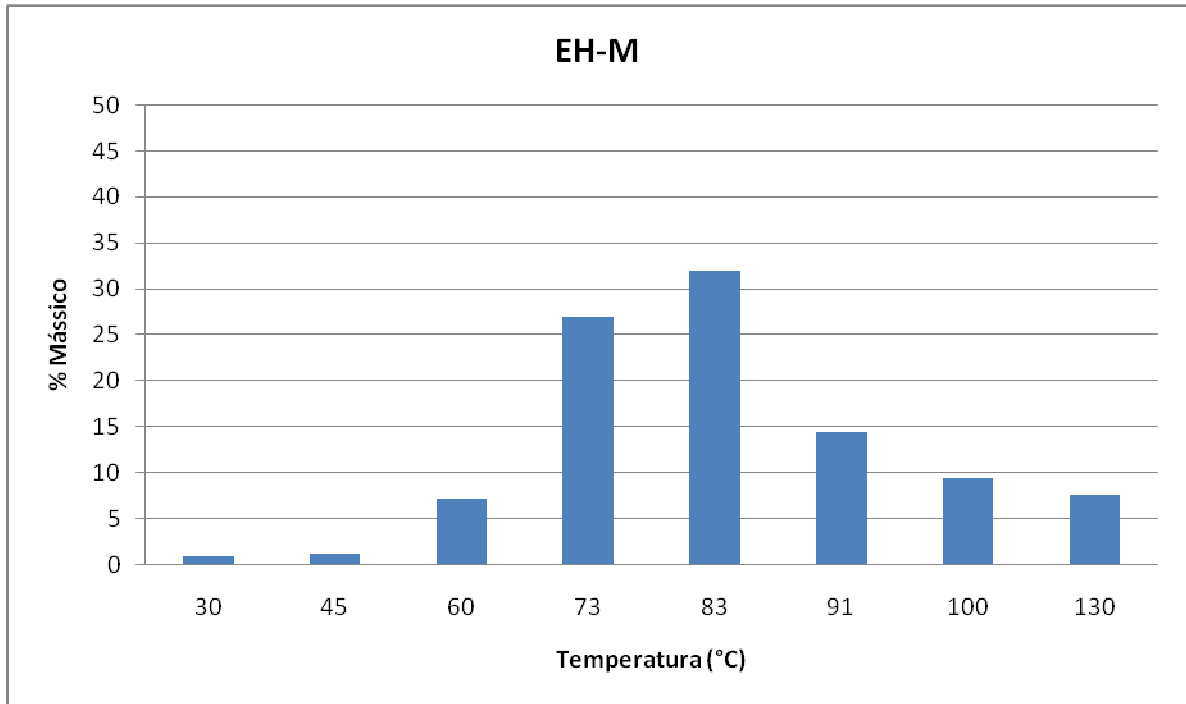


Figura 8. Perfis de CRYSTAF das amostras.

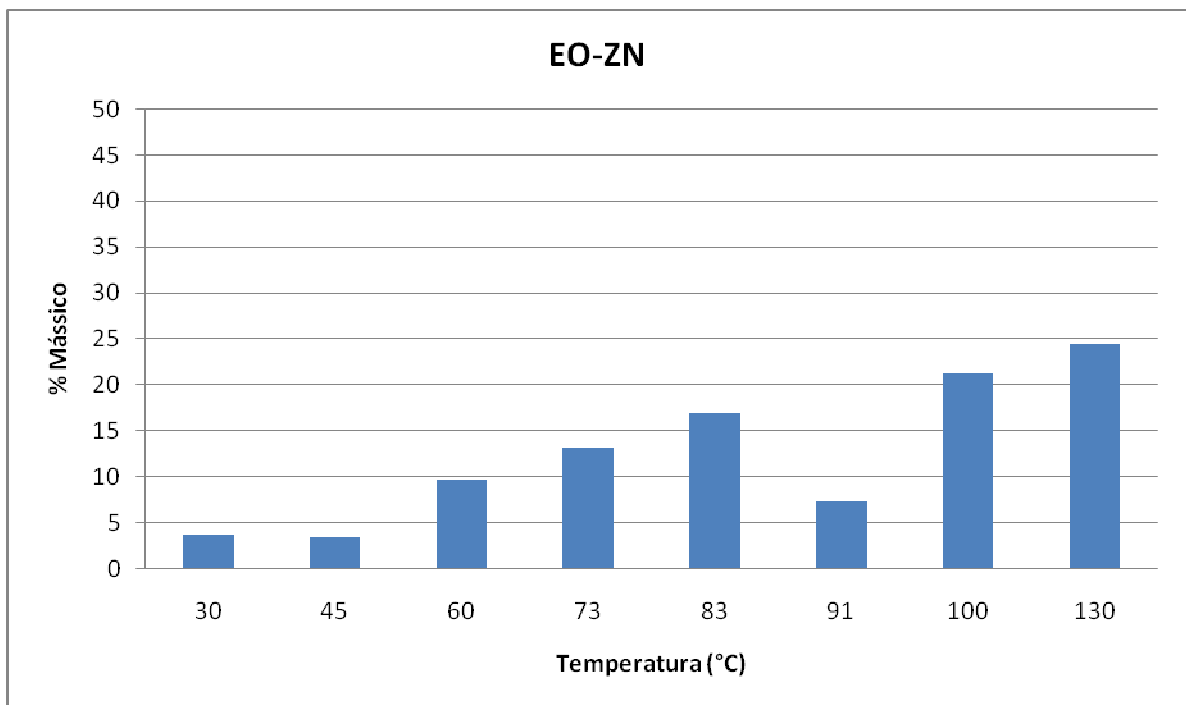
5.1.5. Fracionamento via TREF

As amostras foram fracionadas utilizando a técnica de TREF para um estudo mais aprofundado de sua estrutura, pois através desta técnica as frações podem ser separadas fisicamente e podem ser analisadas por técnicas de caracterização, como FTIR e DSC, além de outras. A condição de análise para a técnica de TREF foi definida com base no perfil da curva de CRYSTAF, onde foram selecionadas as temperaturas de eluição para cada amostra. Nas amostras EH-M e EO-ZN foram coletadas 8 frações enquanto que na amostra EO-ZN/M foram coletadas 12 frações, devido a sua grande diferença observada na curva de CRYSTAF. Os perfis de TREF para cada amostra encontram-se na Figura 9. A massa da fração 3 da amostra EO-ZN/M foi

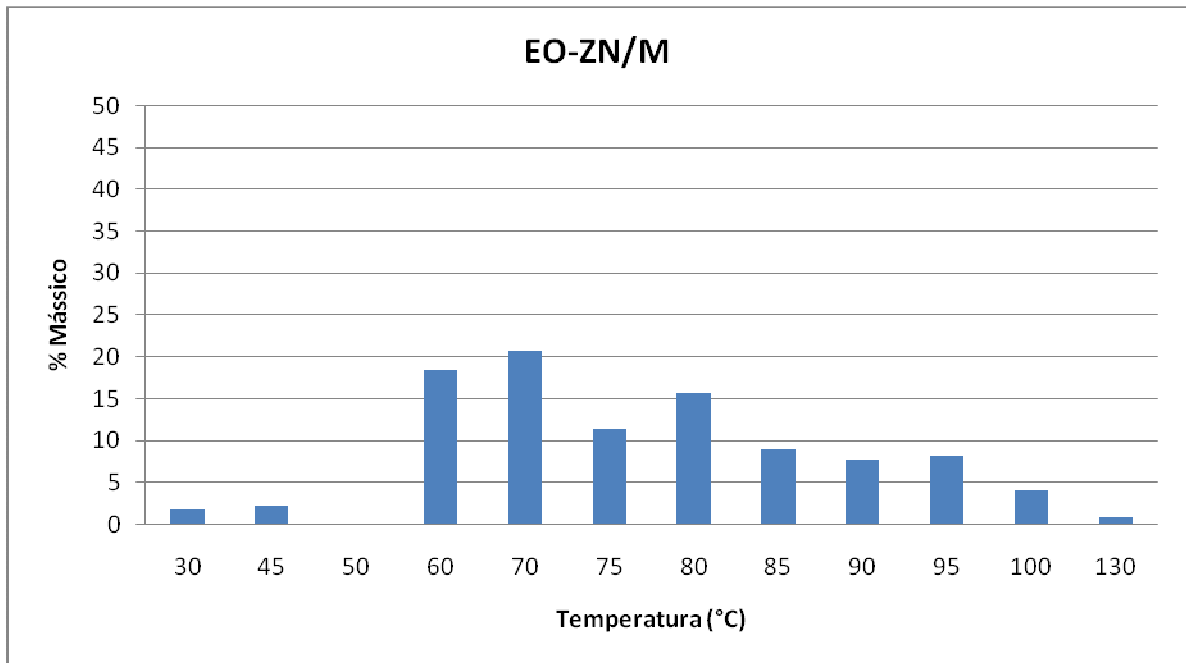
considerada como zero devido a impossibilidade de determinar sua massa, pois houve perda desta fração causada por um problema no momento da filtração.



(a) EH-M



(b) EO-ZN



(c) EO-ZN/M

Figura 9. Perfil de TREF para as amostras (a) EH-M, (b) EO-ZN e (c) EO-ZN/M

A distribuição de composição química obtida para as amostras é diferente. Este resultado está de acordo com o que se observou no CRYSTAF, em termos de diferença de homogeneidade na distribuição de comonômero com os tipos de catalisadores, sendo que a amostra com catalisador metalocênico gera uma distribuição de composições mais centrada enquanto que as amostras com catalisador Ziegler-Natta e mistura dos dois apresenta uma distribuição mais larga.

No caso da amostra EH-M (Figura 9 (a)), a maior concentração de amostra está nas regiões de 73 e 83°C correspondendo a praticamente 60%, o que indica uma distribuição média de comonômeros relativamente regular na estrutura com uma pequena variação de cadeias muito e pouco modificadas. Já a amostra EO-ZN (Figura 9 (b)) tem uma distribuição mais larga e apresentando uma grande quantidade de amostra na região de 100 e 130°C correspondendo a 45%, indicando uma quantidade maior de material pouco modificado (com pouco comonômero). A amostra EO-ZN/M (Figura 9 (c)) apresentou uma distribuição bastante larga com eluição de massa considerável de frações ao longo de toda a faixa de eluição.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES

A caracterização das frações quanto à composição e propriedades térmicas visa avaliar mais detalhadamente a estrutura estudada através do DSC e CRYSTAF, conforme apresentada nas Tabelas 6, 7 e 8. No fracionamento das amostras EH-M e EO-ZN não foi possível caracterizar as frações 1 e 2 por apresentarem massa insuficiente para as análises. Já a fração 3 da amostra EO-ZN/M não foi possível caracterizar devido a perda da amostra no momento da filtração. Não foram considerados os resultados da caracterização da última fração de cada amostra, ou seja, da fração 8 das amostras EH-M e EO-ZN e da fração 12 da amostra EO-ZN/M, todas eluídas a 130°C. Foi feita esta escolha devido à última temperatura de análise (130°C) ser utilizada para limpeza do vaso do equipamento para retirar todo resíduo de polímero, com isso existe contaminação da fração levando a resultados incoerentes.

Tabela 6. Caracterização das frações da amostra EH-M

EH-M					
Fração (n°)	Temperatura de eluição (°C)	Teor de comonômero (% mol)	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c %
1	30	ND	ND	ND	ND
2	45	ND	ND	ND	ND
3	60	5,8	99	81	34
4	73	3,8	107	91	40
5	83	2,3	116	102	47
6	91	1,6	122	109	55
7	100	0,9	127	113	60

Tabela 7. Caracterização das frações da amostra EO-ZN

EO-ZN					
Fração (n°)	Temperatura de eluição (°C)	Teor de comonômero (% mol)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
1	30	ND	ND	ND	ND
2	45	ND	ND	ND	ND
3	60	6,8	103	88	33
4	73	4,6	109	95	43
5	83	2,4	117	103	50
6	91	1,6	122	109	58
7	100	0,9	129	114	63

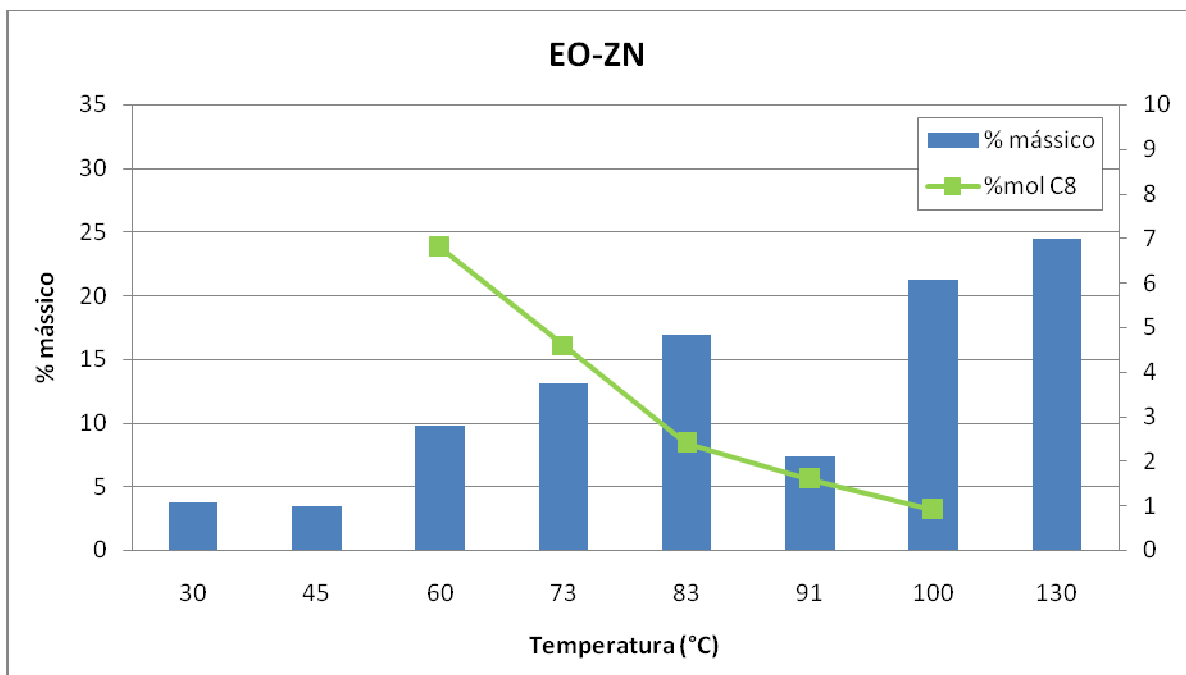
Tabela 8. Caracterização das frações da amostra EO-ZN/M

EO-ZN/M					
Fração (n°)	Temperatura de eluição (°C)	Teor de comonômero (% mol)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
1	30	9,1	82	84	24
2	45	5,1	92	79	29
3	50	ND	ND	ND	ND
4	60	4,6	95	86	32
5	70	3,7	102	91	33
6	75	3,2	111	97	46
7	80	2,3	115	102	52
8	85	1,6	119	107	57
9	90	1,2	123	110	61
10	95	1,0	127	113	66
11	100	0,5	128	117	61

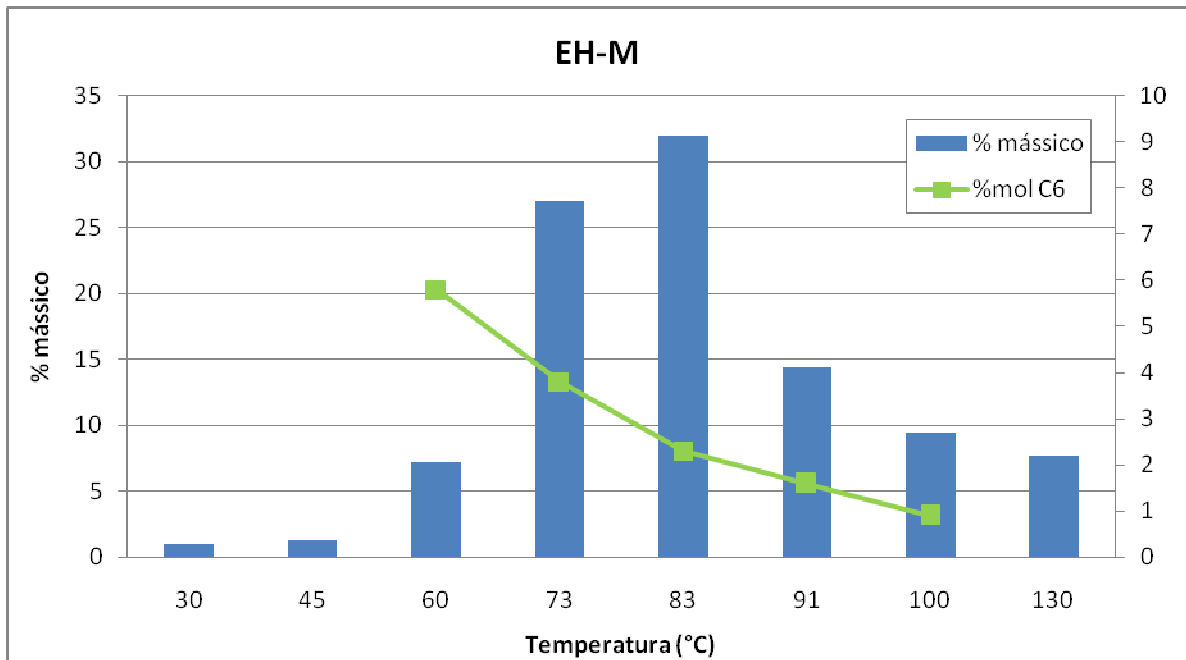
5.2.1. Composição das frações

Foi realizada a determinação do teor de comonômero pela técnica de FTIR nas amostras de frações obtidas por TREF. Como esperado, observou-se que à medida que a temperatura de eluição das frações aumentou, a composição destas tendeu a apresentar um menor teor de comonômero, como representado na Figura 10.

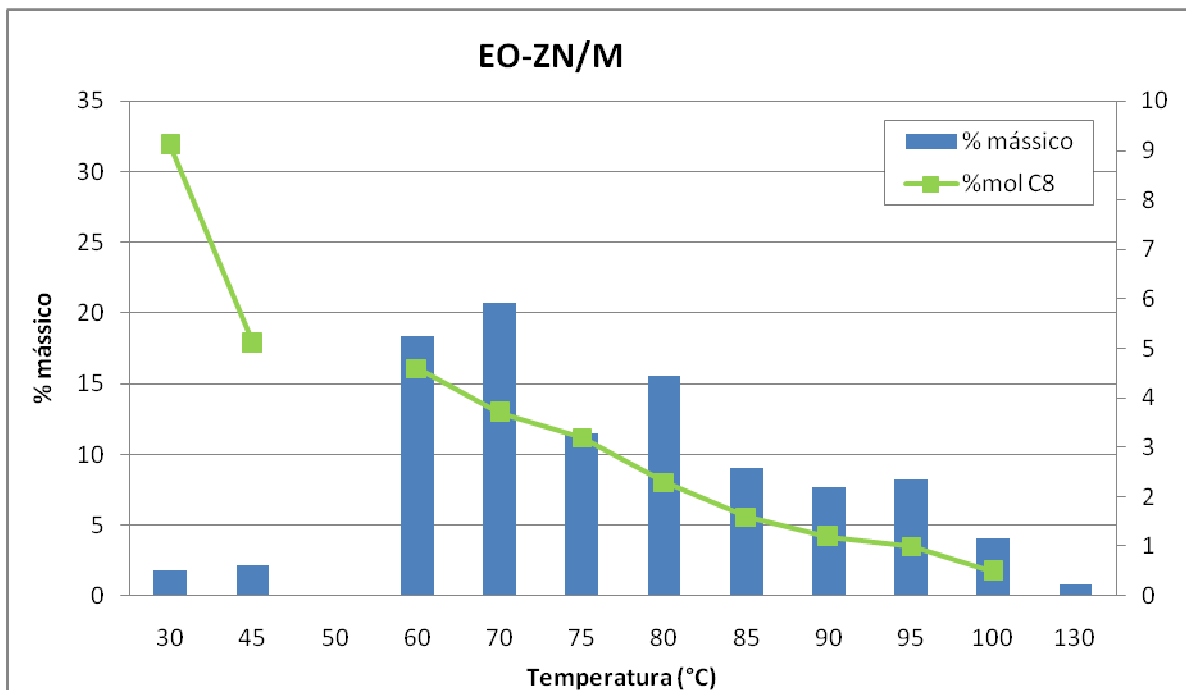
É possível observar que os resultados mostram-se bem coerentes com a análise do CRYSTAF. Pode-se comprovar que a amostra EO-ZN, Figura 10 (a), apresenta uma alta heterogeneidade na distribuição de comonômero, pois apresenta uma grande quantidade cadeias com baixo teor de incorporação de comonômero e outra parte que possui alto teor de comonômero incorporado. Na amostra EH-M, Figura 10 (b), comprova-se uma menor variabilidade na distribuição de comonômero, uma vez que apresenta uma grande quantidade de cadeias com composições próximas e a temperaturas intermediárias, com um número menor de cadeias com elevado ou baixo teor de comonômero. Já amostra EO-ZN/M, Figura 10 (c), apresenta uma distribuição de comonômeros larga e que apresenta uma quantidade maior de cadeias mais modificadas com comonômero do que as com menos incorporação de comonômero na estrutura polimérica.



(a)



(b)



(c)

Figura 10. Perfil de TREF e teor de comonômero das amostras (a) EO-ZN, (b) EH-M e (c) EO-ZN/M

5.2.2. Comportamento térmico das frações

A distribuição de ramificações curtas influencia a temperatura de fusão, cristalinidade e o grau de cristalinidade. As temperaturas de cristalização obtidas por DSC se diferenciam das obtidas através do polímero em solução, pois inicia através do estado fundido tendo maior influência do peso molecular e sua distribuição devido à interferência da mobilidade das cadeias ou viscosidade.

De acordo com a Figura 11, observa-se uma tendência ao aumento na temperatura de fusão (T_m) das frações à medida que a temperatura de eluição no TREF aumenta. Com o menor grau de incorporação, a temperatura de fusão tendeu a subir. Com a diminuição da frequência de ramificação ao longo da cadeia, há um aumento do tamanho de seqüências cristalizáveis de etileno que possibilitam um maior empacotamento das cadeias e o conseqüente aumento na T_m e T_c .

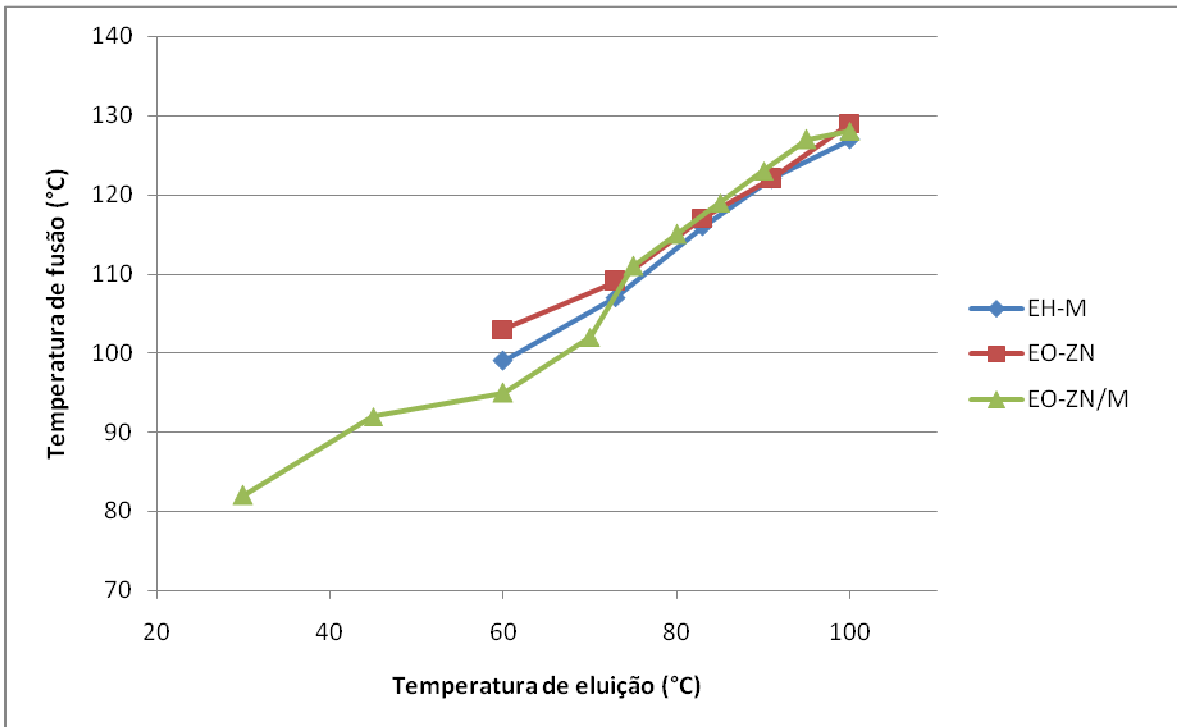
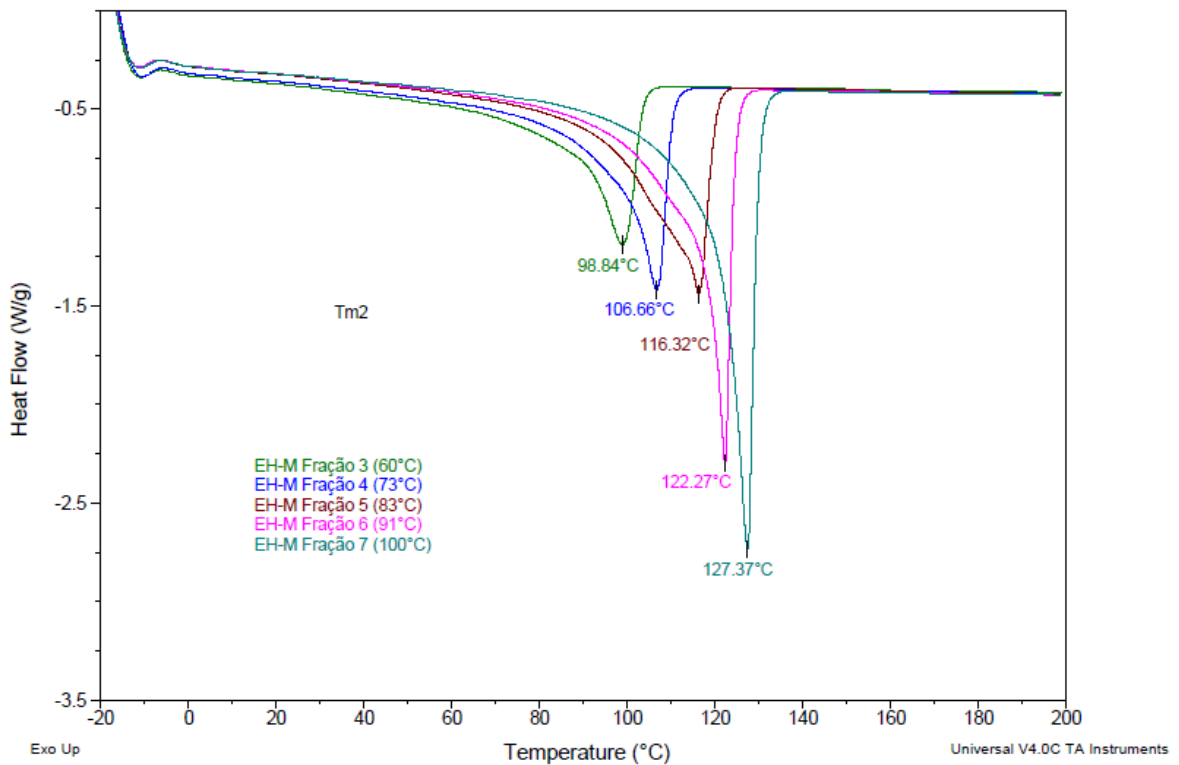


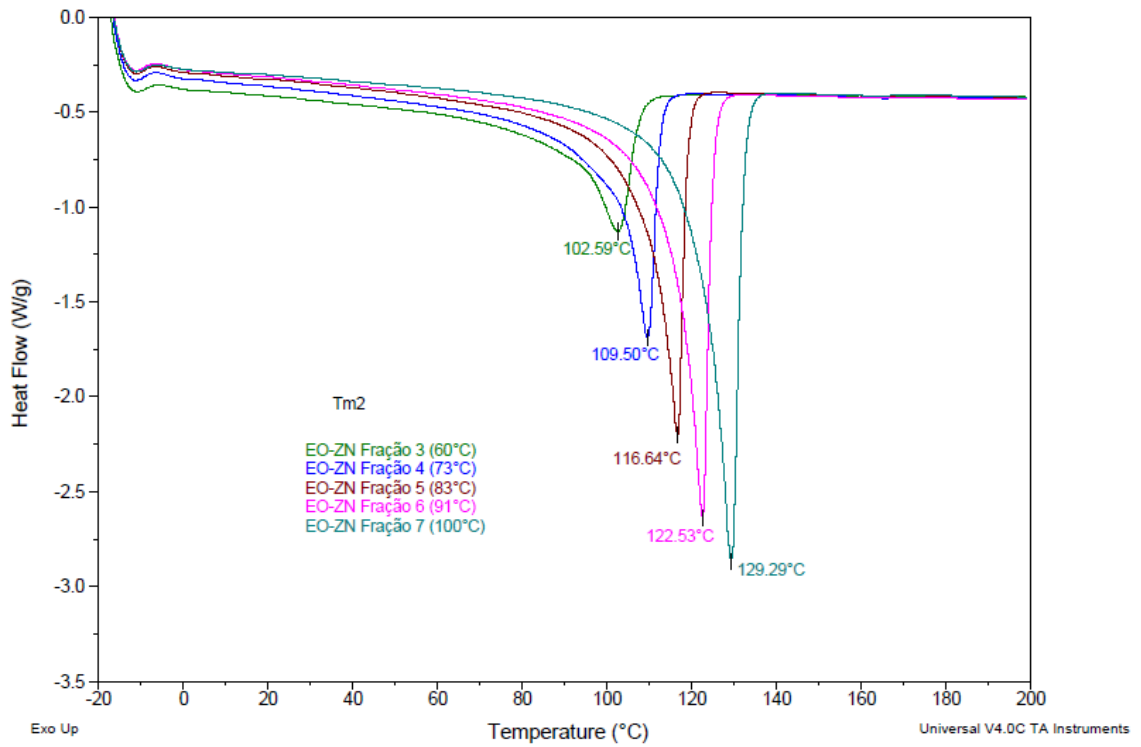
Figura 11. Temperatura de fusão das frações versus temperatura de eluição no TREF

O conjunto de termogramas mostrado na Figura 12 indica que há variação na largura das endotermas de fusão, além do deslocamento dos picos máximos de fusão conforme o teor de

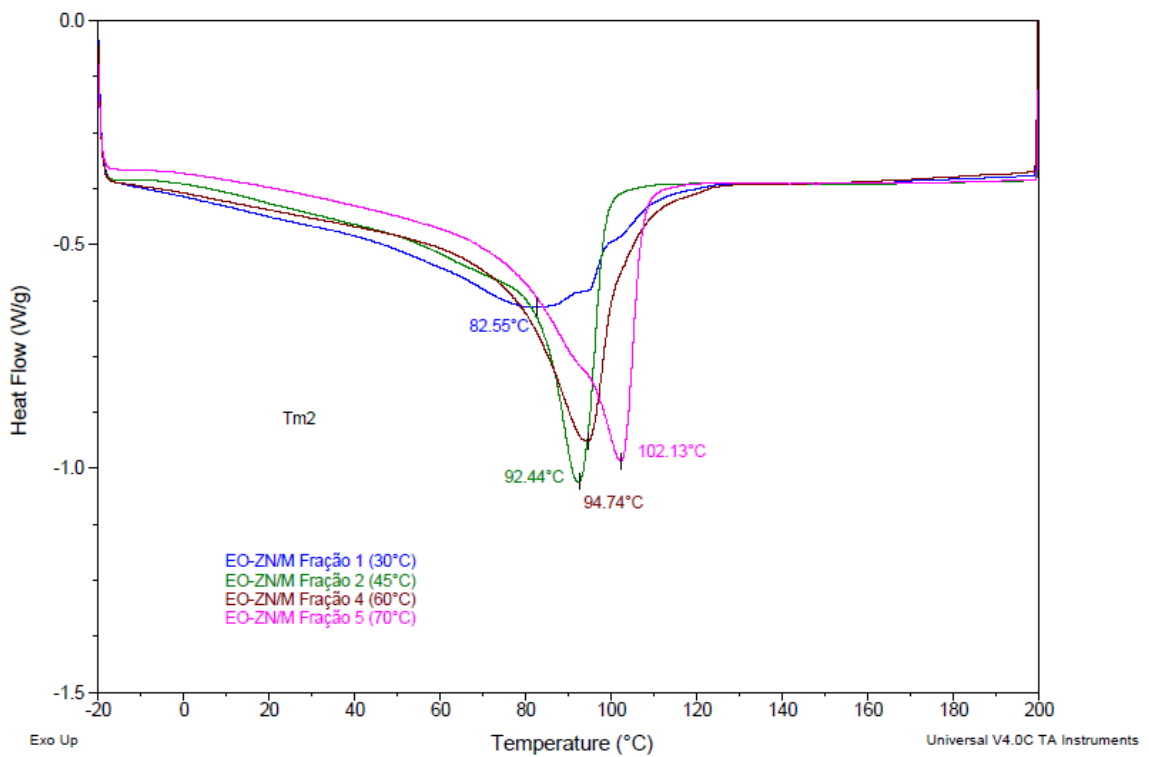
comonômero presente nas cadeias aumenta. A largura da endoterma expressa a variedade de tamanhos de cristais formados durante a cristalização dos copolímeros a partir do estado fundido. As frações mais modificadas possuem cristais mais imperfeitos, os quais fundem a temperaturas inferiores. Desta forma, as frações mais modificadas contêm uma distribuição maior de cristais variados, resultantes da distribuição heterogênea de comonômero. À medida que diminui o teor de comonômero incorporado às cadeias, o início da endoterma de fusão desloca-se para temperaturas mais altas, pois os cristais maiores passam a ter maior probabilidade de ocorrência.



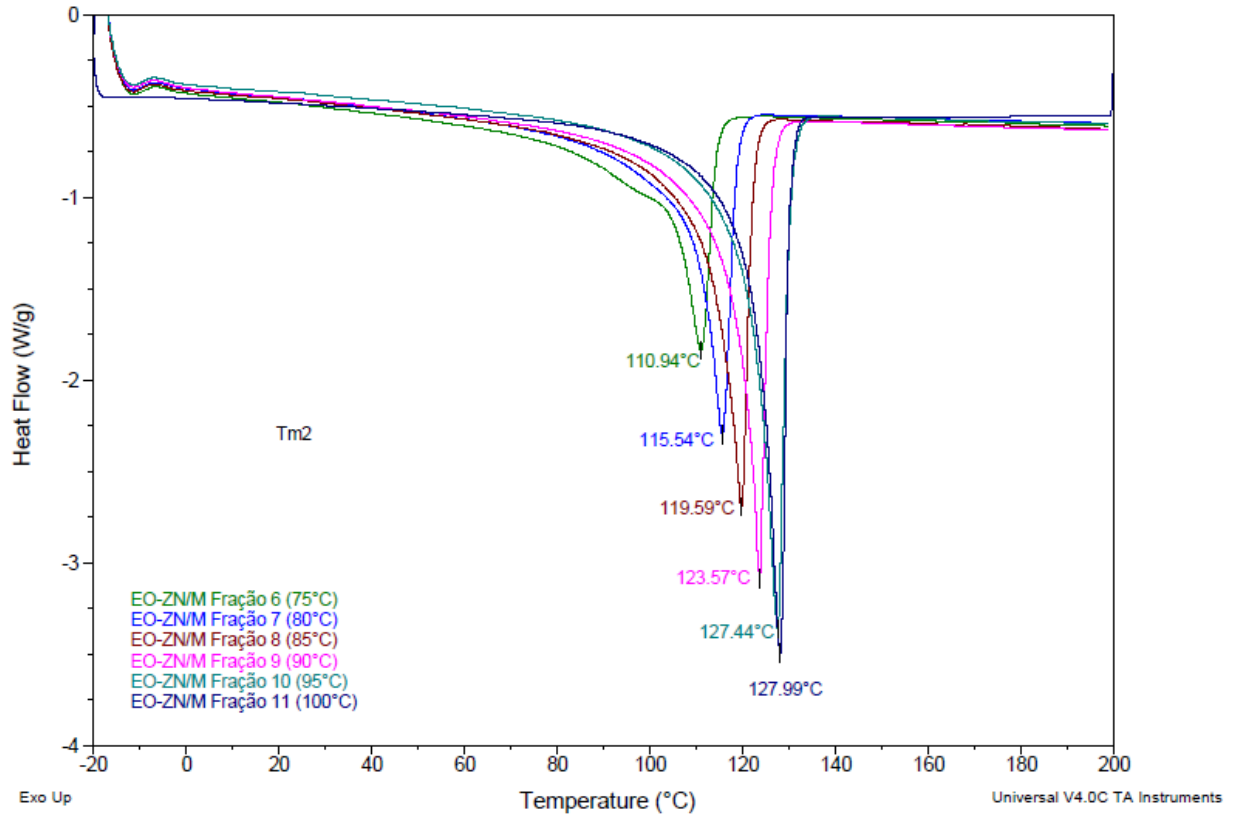
(a) Amostra EH-M



(b) Amostra EO-ZN



(c) Amostra EO-ZN/M frações de 1 a 5



(d) Amostra EO-ZN/M frações de 6 a 12

Figura 12. Sobreposição dos termogramas de fusão das amostras (a) EH-M, (b) EO-ZN e (c) EO-ZN/M frações de 1 a 5 e (d) EO-ZN/M frações de 6 a 12.

A sobreposição dos termogramas de fusão das frações na amostra EH-M mostra que as temperaturas de fusão de suas frações são menores quando comparada a amostra EO-ZN, indicando um número maior de cadeias muito ramificadas. Já a amostra EO-ZN/M apresenta um comportamento intermediário às outras duas amostras. Em suas primeiras frações as temperaturas de fusão são menores que as da amostra EH-M, porém nas frações seguintes apresenta fusões semelhantes à amostra EO-ZN, como pode ser melhor visualizado na Figura 11. Tal comportamento deve-se à mistura de catalisadores utilizados na produção deste copolímero, onde a estrutura formada apresenta características de ambos catalisadores (metalocênico e Ziegler-Natta). Os formatos diferentes e largura dos picos de fusão das frações 1 a 5 da amostra EO-ZN/M indica uma heterogeneidade maior na distribuição de comonômeros na estrutura de cadeias

muito modificadas. Já o restante das frações apresenta curvas de formato semelhante, o que indica uma melhor distribuição de comonômero nas cadeias.

5.3. SOLDABILIDADE

5.3.1. Avaliação do *Hot Tack*

Através da análise de *Hot Tack* pode-se identificar a temperatura a partir da qual houve selagem da amostra e a força necessária para rompê-la, sem o resfriamento da solda. Os resultados da análise de *Hot Tack* realizada nos filmes das três amostras encontram-se na Figura 13.

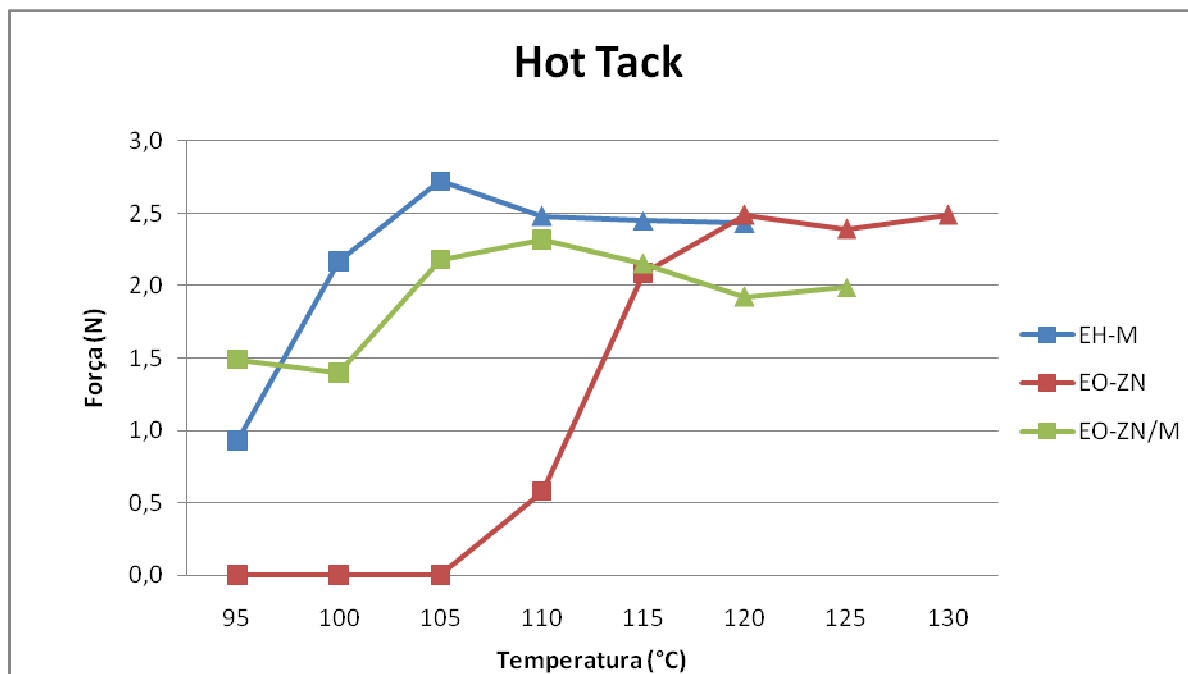


Figura 13. Gráfico de *Hot Tack* para as três amostras.

Os pontos da curva representados por triângulos indicam a formação de uma solda eficiente e os pontos representados por quadrados indicam uma solda não eficiente (ver Figura 13). Através disso, pode-se verificar que a amostra EH-M apresentou selagem a partir de 110°C, a amostra EO-ZN/M a partir de 115°C enquanto que a EO-ZN só selou a partir de 120°C. Portanto a amostra com menor temperatura de selagem foi EH-M, seguida da EO-ZN/M e EO-

ZN, respectivamente. Analisando a força nas temperaturas anteriores a temperatura de selagem eficiente, comumente chamada de “janela de selagem” (Figura 13), observa-se que as curvas das amostras EH-M e EO-ZN/M apresentam uma solda mais resistente do que a amostra EO-ZN. Essa região é importante para a avaliação do desempenho do material referente à selagem, onde as amostras EH-M e EO-ZN/M começam a apresentar algum tipo de selagem a temperaturas abaixo de 105°C, enquanto que a amostra EO-ZN praticamente não solda abaixo de 105°C, começando a apresentar algum tipo de selagem apenas a partir de 110°C.

5.3.2. Avaliação do *Ultimate Strength*

Através da análise de *Ultimate Strength* pode-se identificar a temperatura a partir da qual houve selagem da amostra e a força necessária para rompê-la, após o resfriamento da solda. Os resultados da análise de *Ultimate Strength* realizada nos filmes das três amostras encontram-se na Figura 14.

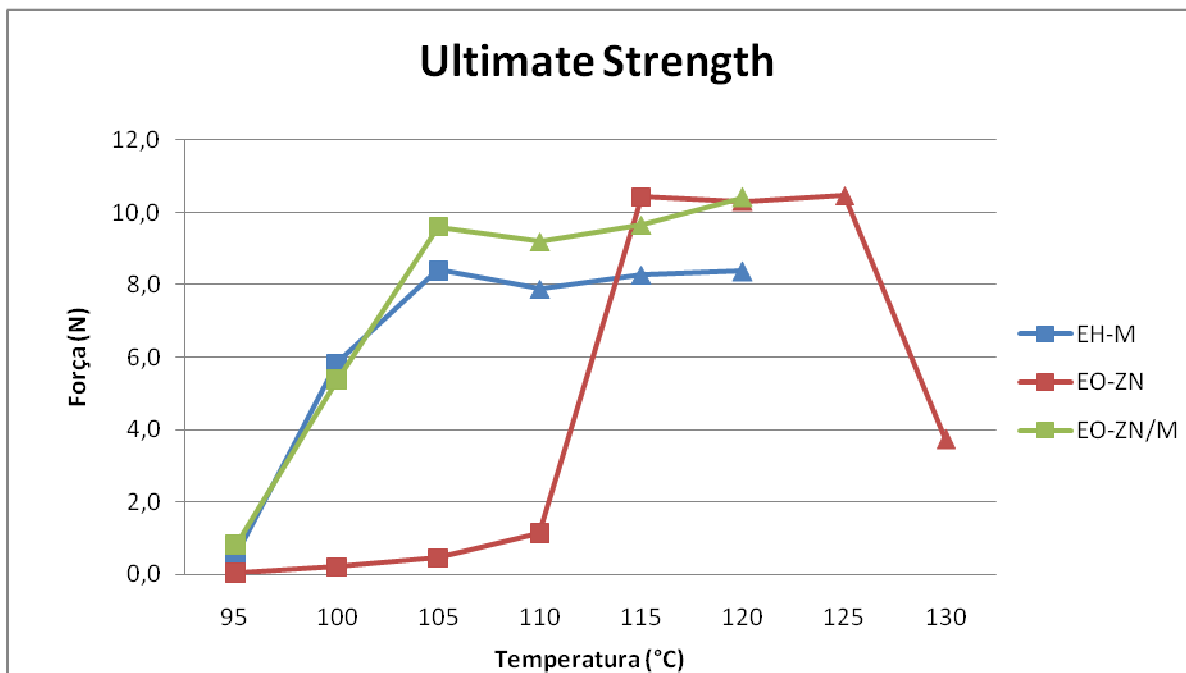


Figura 14. Gráfico de *Ultimate Strength* para as três amostras.

Os diferentes tipos de pontos (triângulos e quadrados) no gráfico de *Ultimate Strength* (Figura 14) representam o mesmo que indicado na análise anterior (*Hot Tack*). No *Ultimate*

Strength a solda só é tracionada, para medir sua resistência, após o seu resfriamento, diferente do *Hot Tack* que é medido imediatamente após a selagem. Com isso pode ocorrer algumas diferenças entre os resultados de uma análise comparando com a outra. Este efeito pode ser devido a condição de análise no modo *Ultimate* (região selada resfriada) a qual pode permitir maior formação de pontos de amarração entre as cadeias após o entrelaçamento (Figura 3), quando comparado com *Hot Tack*, condição na qual a solda é tracionada quando a região selada ainda esta quente, sendo um método que apresenta maior sensibilidade a alterações na microestrutura. De uma maneira geral o comportamento das amostras seguiu a mesma tendência observada na análise de *Hot Tack*. As amostras EH-M e EO-ZN/M apresentaram melhores desempenhos e temperatura de selagem menores. Neste caso, a amostra EO-ZN/M apresentou selagem a partir de 110°C, mostrando que seu comportamento é semelhante à amostra EH-M. Como as amostras possuem temperatura de selagem próxima, a diferença obtida na análise de *Hot Tack* pode ser devido ao método utilizado, como explicado anteriormente, ou também pelo fato da avaliação ser realizada de 5 em 5 °C, podendo então apresentar selagem neste intervalo. A amostra EO-ZN apresentou pior desempenho e também selagem a partir de 120°C, como observado no resultado de *Hot Tack*. No último ponto do gráfico de *Ultimate Strength* da amostra EO-ZN observa-se uma diminuição da resistência da solda indicada pelo menor valor de força comparando com os pontos anteriores próximos. Este comportamento ocorre, pois na temperatura de 130°C inicia a fusão da amostra, fragilizando o corpo de prova, conseqüentemente gerando menor resistência da solda na tração.

5.3.3. Correlação soldabilidade com a estrutura

Com base na análise dos resultados de *Hot Tack* e *Ultimate Strength* verifica-se que as amostras que apresentaram melhores desempenhos de selagem em relação a termos práticos, isto é, menores temperaturas de selagem com boa resistência, foram a EH-M e EO-ZN/M quando comparadas com a EO-ZN. Os fatores que influenciam a temperatura de selagem estão relacionados com a capacidade de fusão e entrelaçamento molecular das cadeias. Com isso, verificou-se que o tamanho das ramificações não foi o efeito principal da diminuição da temperatura de selagem, pois a ramificação de uma das amostras de melhor desempenho (EH-M) é butila (gerada através do comonômero 1-hexeno) enquanto que das outras amostras é hexila

(gerada através do comonômero 1-octeno). O principal fator para tal resultado está relacionado com a distribuição de comonômeros nas cadeias poliméricas.

Através dos resultados de DSC e FTIR das amostras e suas frações pode-se perceber que a amostra EH-M apresentou uma distribuição mais homogênea do comonômero na estrutura. Suas frações apresentaram temperaturas de fusão e cristalinidade menores que a amostra EO-ZN, o que favorece a diminuição da temperatura de selagem, pois necessita de menor energia térmica para amolecer (fundir) a amostra, através da fusão das dos cristais existentes. Como descrito anteriormente, a amostra EO-ZN apresenta uma distribuição mais heterogênea do comonômero, apresentando mais cadeias com regiões de baixo teor de ramificação e outras com regiões de alto teor de ramificações influenciando na sua temperatura de fusão e conseqüentemente, na temperatura de selagem. Isso ocorre devido à grande quantidade de cadeias menos modificadas que conseqüentemente apresentam um percentual maior de cristais mais perfeitos possuindo temperaturas de fusão maiores. De acordo com a Figura 15, que representa a temperatura de fusão em função do teor de comonômero para cada fração, confirma-se que a amostra EO-ZN apresenta temperaturas de fusão maiores que as demais amostras. Este comportamento era esperado, pois sua distribuição de comonômero é a mais heterogênea entre as amostras e também por possuir grande quantidade de cadeias pouco modificadas. Analisando a Figura 15, observa-se que a amostra EO-ZN/M, a baixos teores de comonômero apresentou caráter semelhante à amostra EH-M, e, em teores mais altos de comonômero a temperatura de fusão, em relação à amostra EH-M, é menor. Isso pode indicar um caráter mais homogêneo na distribuição de comonômero nestas frações devido a contribuição do catalisador metalocênico na amostra EO-ZN/M. O que também influencia o comportamento desta amostra é sua distribuição mais larga de peso molecular, devido a contribuição do catalisador Ziegler-Natta. Esta distribuição mostra que existe uma quantidade relativamente maior de cadeias menores (baixo peso molecular) que no processo de selagem apresentam mais mobilidade, em termos de difusão, contribuindo para o entrelaçamento das cadeias e conseqüentemente melhorando sua propriedade de selagem.

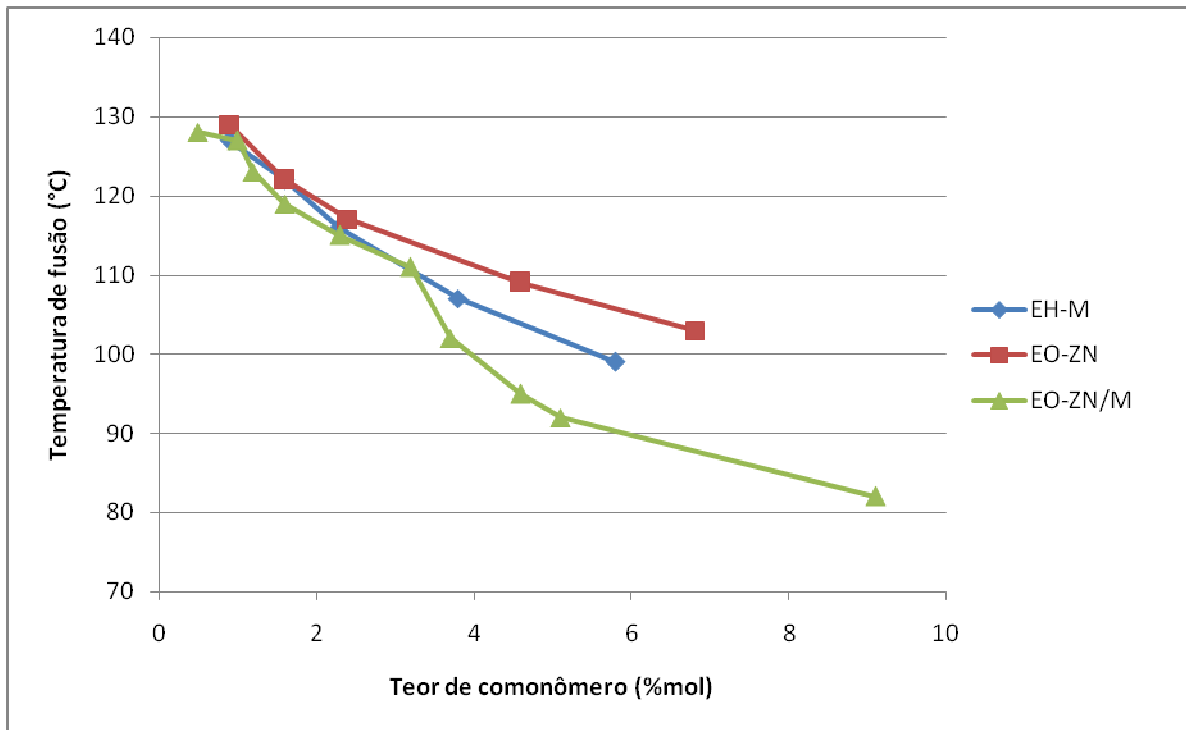


Figura 15. Temperatura de fusão versus teor de comonômero das frações

6. CONCLUSÃO

Através do estudo da microestrutura por diferentes técnicas e análises de amostras de PELBD diferentes pode-se constatar que as amostras apresentaram microestrutura diferente entre elas. A amostra obtida por catalisador metalocênico apresentou uma distribuição de comonômero mais homogênea em sua estrutura polimérica causando uma menor cristalinidade do polímero que influencia em uma temperatura de selagem baixa. Na amostra obtida por catalisador Ziegler-Natta, esta distribuição de comonômero na cadeia polimérica é heterogênea, criando muitas regiões com baixos teores e outras com altos teores de comonômero na sua estrutura, que aumenta sua cristalinidade e com isso eleva sua temperatura de selagem. A amostra obtida pela mistura de catalisadores Ziegler-Natta e metalocênico apresentou comportamento próximo à amostra obtida por metalocênico em relação à selagem. Esta amostra apresentou um perfil de distribuição de comonômero que favorece a formação de frações mais modificadas, conseqüentemente com menor temperatura de fusão gerando menor temperatura de selagem. Além disso, verificou-se que o tamanho das ramificações (tipo de comonômero) não foi o efeito principal da diminuição da temperatura de selagem, sendo a distribuição de comonômeros nas cadeias poliméricas o principal fator para tais resultados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhang, Mingqian. **Characterization of Commercial Linear Low Density Polyethylenes by TREF, SEC, DSC, and Cross-Fractionation**. Tese de Mestrado, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 1999.
2. Quental, A. C., Hanamoto, L. S., Felisberti, M. I. **Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade I. Determinação do Teor de Ramificação por Métodos Espectroscópicos**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 4, p. 274-280, 2005.
3. Krentsel, B. A., Krissin, Y. V., Kleiner, V. I., Stotskaya, L. L. **Polymer and Copolymers of Higher α -Olefins – Chemistry, Technology, Applications**. Hanser/Gardner Publications, N. Y., 1997.
4. Coutinho, F. B., Mello, I.L., Maria, L. C. S. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
5. Quental, A. C., Hanamoto, L. S., Felisberti, M. I. **Caracterização de Polietilenos Lineares e Baixa Densidade II. Fracionamento por Cristalização Isotérmica a Partir do Estado Fundido**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 4, p. 281-288, 2005.
6. Canevarolo Jr., Sebastião; **Ciência de Polímeros**. 2ª edição, São Paulo: Ed. Artliber, 2006.
7. Andrew J. Peacock **Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications**, 2000.
8. Lamnawar, K., Vion-Loisel, F., Maazouz, A. **Rheological, Morphological, and Heat Seal Properties of Linear Low Density Polyethylene and Cyclo Olefine Copolymer (LLDPE/COC) Blends**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, p. 2015-2022, 2010.
9. Tetsuya, T. *Et Al.* **Effect of Heat-Sealing Temperature on the Properties of OPP/PPP Heat Seals. Part II. Crystallinity and Thermomechanical Properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, p. 513-519, 2006.
10. Meka, P., Stehling, F. C. **Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. I. Calculation and Measurement of Interfacial Temperatures: Effect of Process Variables on Seal Properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, p. 89-103, 1994.
11. Stehling, F. C., Meka, P. **Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, p. 105-119, 1994.
12. Wild, L. *Advances in Polymer Science*, vol 98, p. 1, 1990.

13. Silva, A. A. **Caracterização Microestrutural de Copolímeros de Etileno com alfa-olefinas e blendas de reator.** Dissertação de Mestrado, Programa de mestrado em Química UFRGS, Porto Alegre, 1999.
14. Soares, J. B. P., Hamielec, A. E. **Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins.** *Polymer*, vol 36, p 1639, 1995.
15. Britto, L. J. D., Soares J. B. P., Pendlidis, A. Monrabal, B. **Polyolefin analysis by single-step Crystallization Fractionation.** *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, vol 37, 6, p. 539-552, 1999.
16. Bodor, G. **Structural Investigation of Polymers.** Kemp, T. J., Kennedy, J. F., Ellis, Horwood Series, England, 1991.
17. Monrabal, B. **Crystallization analysis fractionation: A new technique for the analysis of branching distribution in polyolefins.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol 52, p 491, 1994.
18. Quijada, R. Narváez, A., Pizzol, M. D., Liberman, S. Filho, A. A., Galland, G. B. **Structural Evaluation of Copolymers of Ethylene and 1-Octadecene by Using the Temperature Rising Elution Fractionation Technique.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, p. 221-227, 2001.