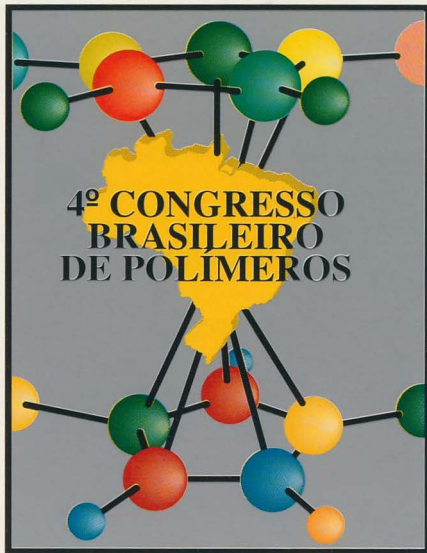


# 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Salvador, 28 de setembro a 2 de outubro de 1997



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## ESTUDO DE ESTRUTURAS DE POLIETILENOS LINEARES DE BAIXA DENSIDADE COM DIFERENTES COMONÔMEROS

MARCUS DAL PIZZOL<sup>(1)</sup>, SUSANA LIBERMAN<sup>(1)</sup>, ADILSON A. DA SILVA FILHO<sup>(1)</sup>,  
RICARDO BAUMHARDT NETTO<sup>(2)</sup>

(1) OPP PETROQUÍMICA, CENTRO DE TECNOLOGIA

III PÓLO PETROQUÍMICO, VIA OESTE, LOTE 5, 95853-000, TRIUNFO, RS, BRASIL

(2) INSTITUTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - BRASIL

**Abstract:** Four samples of linear low density polyethylenes copolymerized with 1-propene, 1-butene, 1-hexene and 1-octene were fractionated by TREF. Fractions were analyzed aiming to determine composition and melting temperature of each fraction. The plots of each group of different ethylene- $\alpha$ -olefin fractions have shown that the effect of melting temperature depletion increases according to branch size.

As resinas comerciais de polietileno linear de baixa densidade são produzidas por copolimerização de etileno com uma alfa-olefina, sendo as mais usadas 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. O teor da  $\alpha$ -olefina incorporado à cadeia polimérica, assim como a distribuição das ramificações geradas, determinam diversas propriedades finais do produto, tais como as temperaturas de transição e densidade, e, como consequência, propriedades mecânicas.

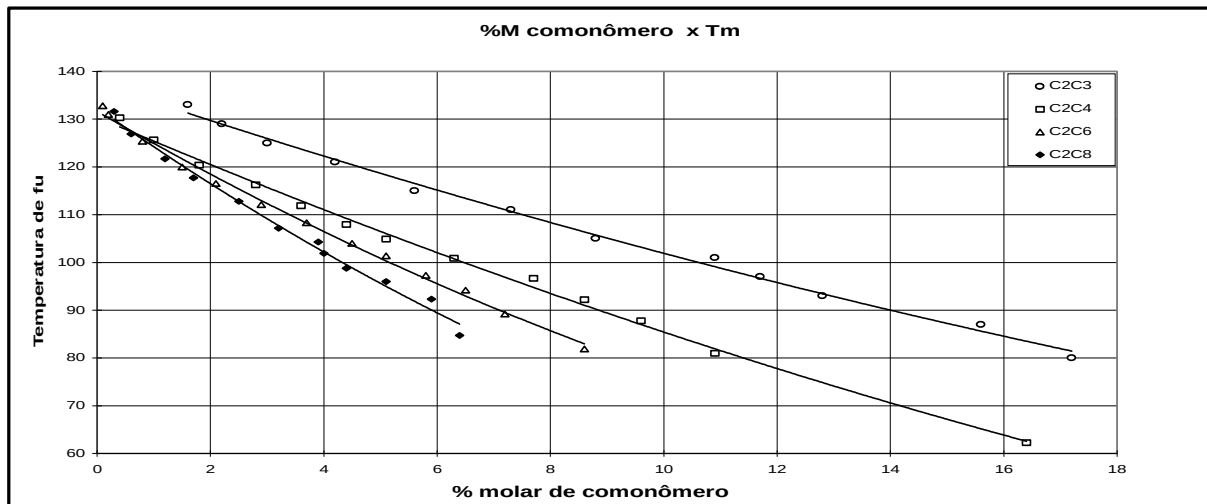
Diversos estudos tem sido publicados com respeito ao efeito do comonômero sobre as propriedades citadas. Está bem estabelecido que o aumento da concentração da  $\alpha$ -olefina no copolímero determina um abaixamento dos valores de densidade, das temperaturas de fusão e cristalização, e da cristalinidade. Entretanto ainda permanece como matéria de discussão o exato papel da natureza da  $\alpha$ -olefina, ou seja, a influência do tamanho da ramificação neste contexto.

Flory e colaboradores<sup>(1)</sup>, concluíram que, à excessão da metila que seria totalmente incorporada ao retículo cristalino, ramificações maiores como etilas e propilas teriam efeitos equivalentes, uma vez que seriam excluídas das seqüências metilênicas cristalizáveis, que formam a fase cristalina. Isto significa que copolímeros de etileno com teores equivalentes de diferentes  $\alpha$ -olefinas teriam as mesmas temperaturas de fusão. Desde então, diversos trabalhos foram publicados, seguindo a mesma linha, ou seja, a da independência entre a temperatura de fusão e o tamanho da ramificação. Mais recentemente, Clas e colaboradores<sup>(2)</sup> e Hosoda<sup>(3)</sup>, publicaram artigos mostrando que diferentes  $\alpha$ -olefinas têm eficiências diferenciadas no que se refere ao efeito de depressão da temperatura de fusão cristalina, assim como do grau de cristalinidade. Na maioria dos trabalhos citados acima, foram usadas amostras de resinas heterogêneas, o que é um fator que dificulta a interpretação dos resultados, uma vez que dificilmente se terá sob controle a variável distribuição de comonômero ao longo da cadeia polimérica. Outra condição limitante observada foi a utilização de faixas de concentração de comonômeros relativamente estreitas. No presente trabalho buscou-se superar estas limitações, trabalhando-se com um grande número de frações das resinas originais, abrangendo largos intervalos de concentrações dos comonômeros.

Foram empregadas quatro amostras de polietileno linear de baixa densidade, copolímeros de eteno com 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Estas amostras foram fracionadas por TREF (Temperature Rising Elution Fractionation), tendo sido geradas cerca de 14 frações por resina original. As frações obtidas por TREF foram analisadas por FTIR ,

quanto à composição, tendo sido esta expressa em termos de percentuais molares de comonômero, para que os dados fossem comparáveis. As mesmas frações foram analisadas por DSC, tendo sido determinadas as temperaturas de fusão e de cristalização, e as entalpias envolvidas.

A figura seguinte apresenta a relação entre os teores incorporados de cada um dos comonômeros para as frações analisadas e as temperaturas de fusão correspondentes.



As curvas apresentadas na figura acima mostram que quanto maior a ramificação, mais intenso é o efeito de abaixamento da temperatura de fusão. Não há diferença significativa a baixos teores de comonômero, mas à medida que estes crescem, as curvas divergem. Assim, se a observação se restringisse a um intervalo menor de concentrações, esta discordância não seria tão evidente. Este efeito pode ser entendido a partir da localização das ramificações maiores na região amorfa (exclusão), enquanto ocorreria a cristalização dos segmentos lineares de cadeia. Este fenômeno resultaria na diminuição das espessuras de lamela e aumento da região amorfa, sendo mais intenso, quanto maior a dimensão da ramificação.

É visível ainda a menor eficiência da metila na redução da temperatura de fusão. Isto poderia ser explicado, assumindo-se que as metilas sejam realmente incluídas no retículo cristalino como defeitos deste.

#### Referências:

- (1) Richardson, M. J., Flory, P. J. e Jackson, J.B., Polymer, 4, 221 (1963).
- (2) Clas, S.D., McFaddin, K.F. Russel, Scammell-Bullock, M.V., J. Polym. Sci. :Part A, Pol. Chem., 25, 3105-3115, (1987).
- (3) Hosoda, S., Polymer J., 20, 383-397, (1988).