

## ESTUDO DA FORMAÇÃO DE LCB EM PEAD PARA FILMES PRODUZIDOS COM TECNOLOGIA FASE GÁS

Camilla Morandi da Silva<sup>1\*</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Escola de Engenharia – Laboratório de Materiais Poliméricos LAPOL (camilla.morandi@ufrgs.br)

**Resumo:** Existem atualmente diversas tecnologias para produção de polietileno, entre elas está a tecnologia Fase Gás que produz polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Teoricamente se um mesmo produto é produzido em plantas de mesma tecnologia, eles deveriam ter iguais propriedades, porém as poliolefinas diferem em alguns parâmetros específicos como na formação de ramificações de cadeia longa (LCBs) que influenciam nas propriedades mecânicas e estruturais do polímero. Ao verificar a estrutura molecular de um mesmo PEAD para aplicação de filmes, obtido pela tecnologia Fase Gás, porém de plantas industriais diferentes, verifica-se que existem diferenças na formação de LCBs, o que influencia na estabilidade do balão e consequentemente na produtividade do material ao ser processado. Também podem ser verificadas diferenças nas análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) e de reometria rotacional (DSR).

**Palavras-chave:** filmes, microestrutura, polietileno, ramificações de cadeia longa.

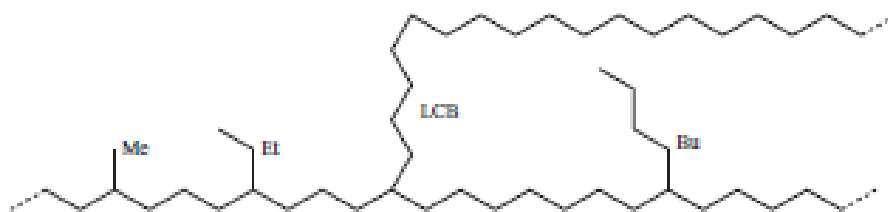
### Introdução

O polietileno (PE) pode ser produzido de várias formas que vão resultar em produtos diferentes. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é produzido através da polimerização por radicais livres e possui uma estrutura altamente ramificada, que contém tanto ramificações curtas (principalmente 4 ou 5 carbonos) quanto longas, incluindo ramificações em ramificações. Já, o PE feito através de catálise de metal de transição, chamado de polietileno de alta densidade (PEAD) é constituído principalmente de cadeias lineares. Por fim, o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) tem ramificações geradas por co-polimerização com um comonômero  $\alpha$ -olefínico [1].

As diferentes aplicações dos polímeros estão intimamente relacionadas às operações de processamento e as propriedades físicas, que são determinadas pela microestrutura. As propriedades físicas do polímero, tais como a rigidez e resistência, são fortemente influenciadas pelo peso molecular (PM), distribuição de peso molecular (DPM) e as ramificações de cadeia. Materiais de alto peso molecular geralmente exibem uma boa dureza, mas eles são difíceis de processar devido à elevada viscosidade da massa fundida. Portanto, para aplicações industriais importantes, a mistura de PEs com diferentes PMs e DPMs é muitas vezes empregada para superar este desequilíbrio [2].

As ramificações são um aspecto importante da estrutura do polietileno. Elas podem ser curtas (Metil ou Etil) ou longas (ramificações de cadeia longa: LCB > 100 átomos de carbono) [1]. A presença destas ramificações longas tem um impacto significativo sobre as suas propriedades tais como cristalinidade, densidade, resistência mecânica e processabilidade [3].

Na Figura 1 abaixo, é possível visualizar os diversos tipos de ramificações:



**Figura 1.** Ramificações em polietileno (LCB = ramificação de cadeia longa) [1].

Existem três métodos para a determinação da LCB, isto é, a reologia, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) [4]. A técnica de RMN pode detectar LCBs na faixa de 0,2-3 ramificações por 10000 átomos de carbono. RMN é um método direto de medição de LCB, mas não fornece nenhuma informação sobre o comprimento das ramificações e tem outras limitações relacionadas à interferência de ramificações de cadeia curta [5].

## Parte Experimental

### Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram duas amostras de polietileno de alta densidade com a mesma especificação, porém produzidas em plantas industriais diferentes, ambas de tecnologia Fase Gás. Para cada uma das amostras, foram analisadas duas alíquotas para também ser verificada a diferença estrutural presente em uma mesma amostra. Os polímeros serão chamados de Produto 1 A, Produto 1 B, Produto 2 A, Produto 2 B. A Tabela 1 abaixo mostra as características gerais da resina avaliada. Estas características são válidas para ambas plantas industriais de tecnologia Fase Gás.

**Tabela 1.** Características gerais da resina avaliada.

Características	Produto
Comonômero	Buteno
MFR 5 kg/190 °C (g/10min)	0,45
MFR 21 kg/190 °C (g/10min)	10
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	948

### Metodologia

A Tabela 2 apresenta os métodos e as análises realizadas em cada uma das amostras.

**Tabela 2.** Propriedades estruturais avaliadas.

Método	Ensaio
ISO 16.014	GPC*
Interno	RMN**
Interno	DSR***

\*GPC: Cromatografia de permeação em gel

\*\*RMN: Ressonância magnética nuclear

\*\*\*DSR: Reometria rotacional

## Resultados e Discussão

Na Tabela 3 abaixo, podem ser vistos os resultados de teor de comonômero buteno e o número de LCB/10000 carbonos encontrados em cada uma das amostras. É possível verificar que para uma mesma amostra, os valores são próximos, porém ao comparar o produto 1 com o produto 2, é perceptível a diferença existente com relação ao número de LCB/10000C. O produto 2 possui mais LCBs e isto pode impactar em melhor estabilidade de balão ao ser feito o filme e também em maior produtividade em máquina.

**Tabela 3.** Resultados de %C4 e número de LCB/10000C.

Amostras	%C4 w/w	LCB/10000C
Produto 1 A	1,3	1,33
Produto 1 B	1,4	1,33
Produto 2 A	1,2	6,67
Produto 2 B	1,2	4,5

A Figura 2 abaixo mostra as curvas de GPC das amostras analisadas. Por estas curvas, fica claro que as amostras tem distribuição de pesos moleculares diferentes. Já os valores de massa molar média podem ser vistos na Tabela 4. O produto 2 possui maior quantidade de frações de alto peso e também maior quantidade de frações de baixo peso e polidispersão superior. Por ter distribuição de peso molecular mais larga (DPM), poderia-se esperar pobre estabilidade do balão para o produto 2, porém a quantidade superior de LCBs pode auxiliar na estabilidade do balão.

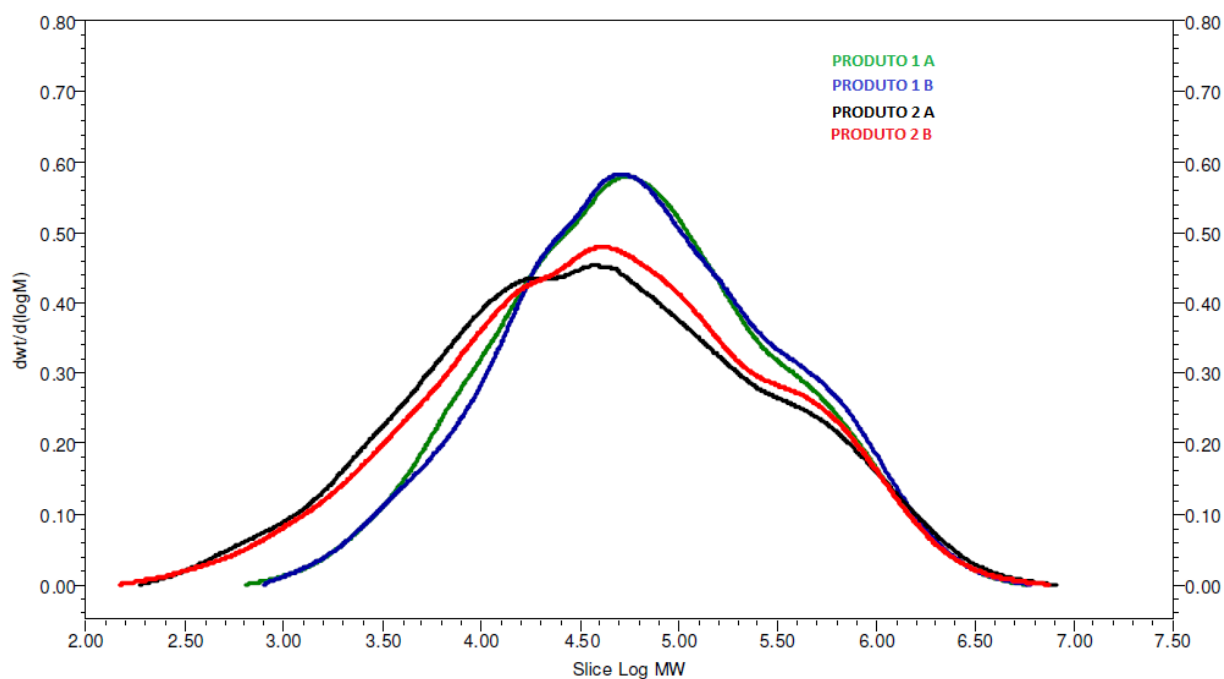


Figura 2. Curvas de GPC.

Tabela 4. Resultados de massa molar via GPC.

Amostra	Mn	Mw	Mz	Mz + 1	DPM
Produto 1 A	19.633	198.111	952.873	1.873.816	10,09
Produto 1 B	20.727	211.242	971.854	1.892.583	10,19
Produto 2 A	7.260	196.660	1.258.743	2.535.677	27,09
Produto 2 B	7.803	188.976	1.090.692	2.256.068	24,22

Na Figura 3 abaixo, pode ser visto o resultado de DSR. Este resultado esta coerente com o observado na análise de RMN, já que o produto 2 apresentou maior quantidade de LCBs e valores superiores de massa molar e também maior viscosidade em baixas taxas de cisalhamento de acordo com DSR.

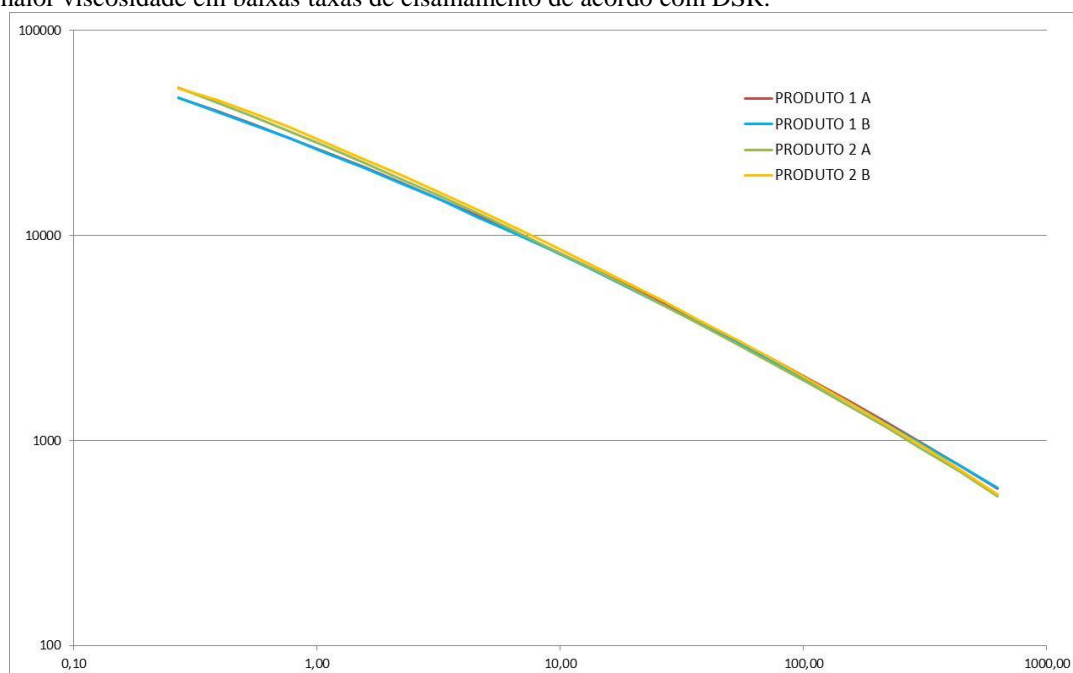


Figura 3. Resultados de DSR.

## Conclusão

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que podem ocorrer diferenças estruturais em polietilenos de alta densidade produzidos em plantas industriais de mesma tecnologia e isto deve ocorrer devido a fatores de oscilação de planta que precisam ser investigados de forma mais precisa. Também é possível verificar que existe formação de LCBs em PEAD e que este tipo de ramificação pode interferir no processamento de materiais. No caso de filmes de alto peso molecular, o maior impacto ocorre na estabilidade de balão e na produtividade em máquina.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Polímeros (Lapol) da UFRGS.

## Referências

1. P. H. M. Budzelaar. Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. *Wires Comput Mol Sci* 2012, 2, 221–241.
2. Y. Y. Long, S. R. Liu, L. Cui, Y. S. Li. Influence of Branching on the Thermal and Crystallization Behavior of Bimodal Polyethylenes Synthesized with Binary Late-Transition-Metal Catalyst Combinations. Wiley Inter Science, 2009.
3. R. Ramachandran, G. Beaucage, D. McFaddin, J. M. Mack, V. Galiatsatos, F. Mirabella. Branch length distribution in TREF fractionated polyethylene. *Polymer* 52, 2011, 2661-2666.
4. Y. Yu, P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfing. SEC-MALS method for the determination of long-chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene. *Polymer* 46, 2005, 5165–5182.
5. R. N. Shroff, H. Mavridis. Assessment of NMR and Rheology for the Characterization of LCB in Essentially Linear Polyethylenes. *Macromolecules* 34, 2001, 7362-7367.