

## TÉCNICAS AVANÇADAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍOLEFINAS: COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PESO MOLECULAR

Marco Antônio da Silva<sup>1,2\*</sup>, Griselda B. Galland<sup>1</sup>

[Marco.silva@braskem.com](mailto:Marco.silva@braskem.com)

<sup>1</sup>Instituto de Química - UFRGS – RS

<sup>2</sup>Braskem S/A – Triunfo - RS

**Resumo**– Durante os últimos 70 anos poliolefinas tem sido os mais importantes polímeros sintéticos com uma produção anual ultrapassando o cem milhões de toneladas anos. O rápido crescimento de novos sistemas catalíticos e tecnologias de produção têm proporcionado um maior controle na incorporação de comonômero e distribuição de peso molecular, sendo que estas variáveis têm relação direta com as propriedades finais do material. Técnicas como Cromatografia de permeação em gel (GPC) e fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (Crystaf –TREF) são metodologias já consagradas para avaliação destas propriedades. Atualmente visando um maior detalhamento da estrutura polimérica, novas técnicas têm tomado posição de destaque na ciência de polímeros, neste seminário será abordado o uso de técnicas já consagradas para caracterização de poliolefinas como Crystaf e TREF. E os sistemas acoplados para caracterização de poliolefinas com o GPC-IR, CFC, e os recentes trabalhos com um sistema de HPLC de alta temperatura (HT-HPLC e HT-2D-LS).

**Palavras-chave:** *Fracionamento, Crystaf, TREF, Cromatografia, poliolefinas*

### Introdução

A polimerização de poliolefinas com diferentes microestrutura e propriedades, continua a ser uma das áreas mais estudadas tanto na indústria, como em universidades. O que acabam provocando a necessidade de ferramentas analíticas mais poderosas para que se consiga além de identificar estas diferenças na microestrutura, correlacionar as mesmas com as propriedades finais do material.

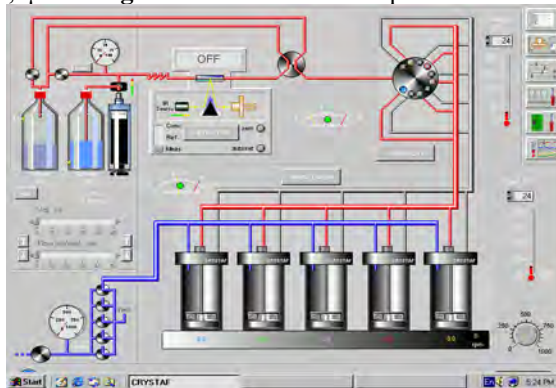
Existe uma série de técnicas analíticas que avaliam a distribuição de composição química (DCQ) pela cristalinidade do material em solução. O comportamento da cristalização das poliolefinas em solução, é determinada pela estrutura molecular incluindo o tipo de monômero, a composição do copolímero e do peso molecular.[1,2,3]

### Parte Experimental

#### FRACIONAMENTO POR CRISTALIZAÇÃO EM SOLUÇÃO (CRYSTAF)

CRYSTAF é uma técnica para a análise da distribuição do comonômero em polímeros semicristalinos e taticidade no polipropileno.

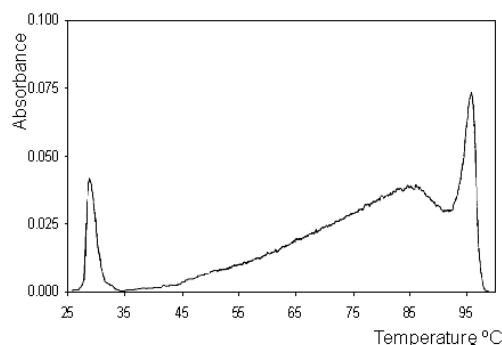
Em CRYSTAF, a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Uma alíquota da solução é filtrada e analisada por um detector de infravermelho (IR) que com comprimento de onda fixado em 3,4 $\mu$ m. A **fig. 1** mostra o desenho esquemático do sistema Crystaf



**Figura 1:** Desenho esquemático do sistema Crystaf

## *Fracionamento analítico por eluição com gradiente de temperatura (A-TREF)*

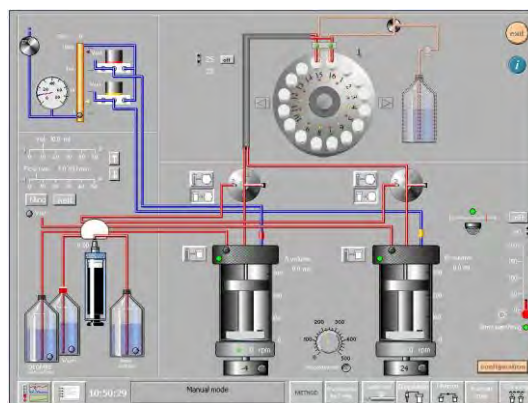
Em a-TREF a amostra é primeiramente dissolvida em uma temperatura apropriada para o solvente e a amostra. Logo, a solução é introduzida em uma coluna que contém um suporte, o que é seguido por uma etapa de cristalização a uma taxa de resfriamento lento durante a qual o fracionamento de polímeros ocorre por deposição de camadas em função da diminuição da cristalinidade ou do aumento do teor de ramificação, o equipamento se assemelha a CRYSTAF, com diferença que no a-TREF as medidas são realizadas durante a eluição juntamente com o aumento gradativo da temperatura. O resultado é um perfil de DCQ como mostra a **Fig. 2**



**Figura 2:** Curva de composição química analisada no modo a-TREF para um PELBD sintetizado com catalisador ZN

## *Fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura (p-tref)*

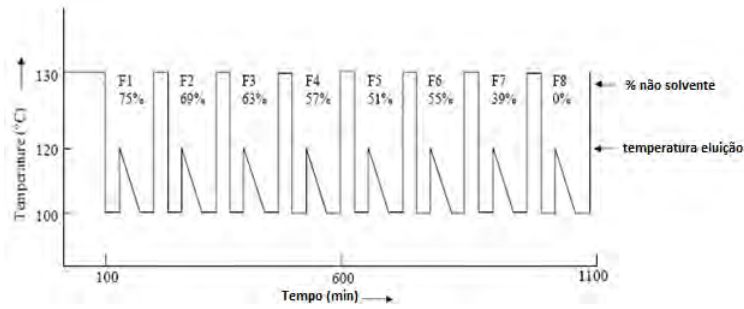
O Fracionamento por gradiente de temperatura é uma técnica muito eficiente para estudar a heterogeneidade da composição das poliolefinas. O fracionamento por gradiente de temperatura é baseado na diferença de solubilidade entre as moléculas que depende da sua composição, da maneira como o comonômero está incorporado na cadeia, do grau de taticidade e do comprimento das sequências cristalizáveis. Este é um procedimento de fracionamento baseado na relação cristalização-temperatura e pode ser dividido em duas etapas: cristalização e eluição. Onde primeiramente ocorre a solubilização da amostra a alta temperatura e posterior eluição, com coleta das frações nas temperaturas pré programadas, **Fig 3**.



**Figura 1:** Desenho esquemático de um sistema p-TREF

## *Fracionamento preparativo por peso Molecular*

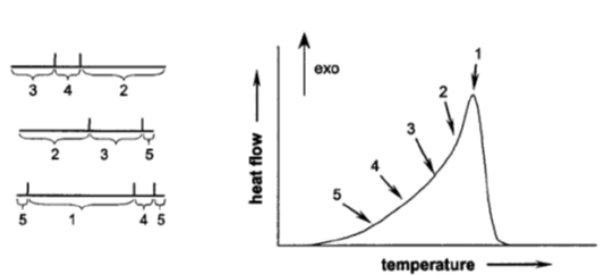
O Fracionamento por mistura de solvente e não solvente é baseado na diferença de solubilidade entre as cadeias de baixo peso molecular e de alto peso molecular, onde as cadeias de menor peso possuem maior solubilidade que cadeias de maior peso molecular. Primeiramente inicia-se com baixa concentração de solvente e alta de não solvente e vai se alterando estas concentrações em cada fração conforme **fig 4**.



**Figura 4:** Gráfico de gradientes de solventes e não solvente empregado no sistema de fracionamento por peso molecular

*Microcalorimetria (DSC solução)*

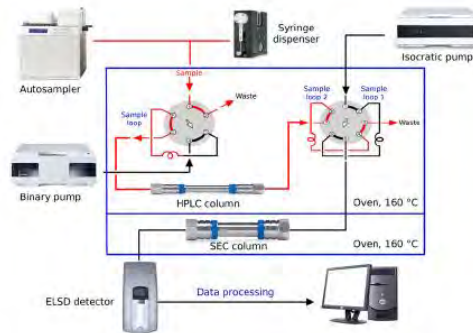
DSC - "Differential Scanning Calorimetry and microcalometry": Técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância em solução e a um material de referência (solvente puro) em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa controlado de temperatura. Quando um material é aquecido ou arrefecido há uma mudança em sua estrutura e composição química. Estas transformações são geralmente ligadas a uma troca de calor. O DSC (calorimetria diferencial de varredura) é usado para medir esse fluxo calor, uma vez que é possível obter informação sobre o comportamento e as propriedades térmicas dos materiais, tais como fusão, cristalização, polimerização, decomposição, assim como oxidação, redução, juntamente com calor específico, condutividade térmica. **Fig 5**



**Figura 5:** Desenho esquemático do mecanismo de fracionamento de um sistema DSC Solução para uma amostra PELBD metaloceno

*Cromatografia de alta temperatura – HT-HPLC*

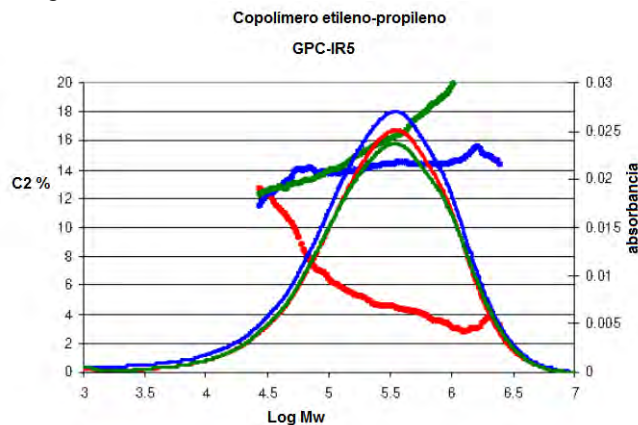
A cromatografia de alta temperatura é uma nova técnica para caracterização de poliolefina. Onde o princípio de separação, se dá pela diferença de composição química dos matérias pelo fenômeno de adsorção e desorção. A resolução em HT-HPLC é inferior as técnicas de cristalização, como Crystaf e a-TREF mas tem a possibilidade de alargar a gama de polímeros a serem analisados em relação à região amorfa, que é limitada por meio de técnicas de cristalização. Esta técnica permite adicionar diferentes tipos de detectores, de acordo com o que se quer analisar, como: infra vermelho para determinação de carbonilas ou até mesmo acoplar com outras técnicas com o GPC. Conforme exemplo **Fig 6**.



**Figura 6:** Esquema de um sistema de cromatográfico de alta temperatura HT-HPLC

*Cromatografia de permeação em gel acoplada a um detector infravermelho GPC-IR*

O detector de Infravermelho (IR) acoplado a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel consiste em uma poderosa ferramenta para caracterização da composição de resinas poliolefinas com baixo teor ramificações, com alta precisão e resolução, podendo deste modo determinar o grau de incorporação de comonômero ao longo da distribuição de peso molecular (DPM) **Fig 7**. No exemplo abaixo as três amostras apresentam perfil de DPM semelhantes, mas apresentam diferentes distribuição do teor eteno em sua cadeia; A amostra em vermelho apresenta maior teor de eteno incorporado nas frações de baixo peso molecular, já para amostra em verde o resultado demonstra que o eteno esta inserindo em maiores teores nas frações de alto peso molecular.



**Figura 7:** Exemplo de resultado de perfil de DPM, mais percentual de comonômero ao longo da distribuição de peso molecular para amostra de copolímero etileno-propileno

**Conclusão**

Todas as técnicas apresentam vantagens e desvantagens, sendo importante um conhecimento prévio das amostras a serem analisadas, visando a busca de resultados mais confiáveis. As técnicas acopladas proporcionam um maior entendimento do material que esta sendo estudado de maneira mais rápida e confiável.

**Agradecimentos**

UFRGS e BRASKEM S/A

**Referências**

1 Pasch, H., Malik, M.I., Macko, T., "Recent Advances in High-Temperature Fractionation of Polyolefins". *Adv Polym Sci* 2012.  
 2 Soares, J. B. P., Anantawaraskul, S.; *J polym. Sci., part B: polym physic*, 2005, Vol. 43, Issue 13 , Pages 1557 – 1570.  
 3 Sarzotti, D.M., Soares, J.B.P., Simon, L.C., Britto, L.J.D., *Polymer* 2004, 45, 4787- 4799.