

Desenvolvimento de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular para Processamento Convencional

Dellyo R. S. Alvares, Jaime C. Silva, Noemi Tatizawa, Odyr do Coutto F^o e Roberto Barcala Haag

Resumo - Foi desenvolvido um novo tipo de polietileno denominado PEM, que apresenta propriedades mecânicas típicas de um polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), podendo, entretanto, ser processado em equipamentos convencionais de transformação. O polímero foi sintetizado a partir de catalisadores suportados em misturas $Al_2O_3/MgCl_2$. Este suporte misto é diretamente responsável pelas propriedades incomuns apresentadas pelo produto.

Palavras-chave: Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), polietileno de altíssimo peso molecular (PEAD-AAPM), catalisador Ziegler-Natta, processamento de PEUAPM.

INTRODUÇÃO

Estudos realizados pelo CENPES/DIPOL na área de catalisadores Ziegler-Natta envolveram o uso de dois suportes catalíticos: - uma alumina especial desenvolvida no CENPES, que levou à obtenção de polietileno com ultra alto peso molecular (PEUAPM), um tipo de termoplástico que apresenta excelentes propriedades mecânicas associadas a processabilidade deficiente [1 - 3]; - cloreto de magnésio comercial, que leva à produção de polietileno de alta densidade (PEAD), um polímero que pode ser transformado em equipamentos convencionais [4].

A partir da experiência no manuseio dos dois suportes, a DIPOL iniciou estudos com misturas $Al_2O_3/MgCl_2$, com o objetivo de sintetizar polímeros com propriedades intermediárias.

PARTE EXPERIMENTAL

Um composto denominado dawsonita amoniacal foi sintetizado em reação que envolve bicarbonato de amônio e sulfato de alumínio, em condições de pH controlado, de acordo com procedimentos descritos na literatura [1]. Após precipitação, secagem, moagem e

peneiramento, a dawsonita foi submetida a ativação por calcinação, sob atmosfera inerte, dando origem a uma alumina com elevado volume de poros e área específica [1,2].

A ativação de $MgCl_2$ (procedência: Toho Titanium; tipo: anidro) por moagem foi realizada sob atmosfera inerte em moinho rotatório de bolas, em presença de benzoato de etila, seguindo procedimentos descritos na literatura [4,5].

A mistura física de Al_2O_3 e $MgCl_2$ (previamente ativados) foi preparada sob atmosfera inerte em moinho de bolas, de forma que uma proporção de 30% $MgCl_2/70\% Al_2O_3$ fosse obtida [5].

A síntese do catalisador foi realizada por impregnação da mistura com uma solução diluída de $TiCl_4$ [2]. O catalisador assim preparado foi então suspenso em n-hexano e utilizado em polimerizações de etileno.

As reações de polimerização foram realizadas em

Dellyo R. S. Alvares*, Jaime C. Silva, Noemi Tatizawa, Odyr do Coutto F^o e Roberto Barcala Haag, Petrobrás/Centro de Pesquisas (CENPES)/DIPOL/SEPOL, Quadra 7, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ (*mandar correspondência para).

unidade de bancada dotada de colunas de purificação para os reagentes e reator de aço tipo Parr, com 3,8 litros de capacidade. Utilizou-se n-hexano como diluente e um composto alquilalumínio como cocatalisador. Hidrogênio foi usado como controlador de peso molecular [5]. O teor de titânio dos catalisadores foi determinado por calorimetria. O índice de fluidez dos polímeros foi determinado segundo a norma ASTM D-1238, utilizando peso de 21,6 Kg. O peso molecular foi determinado por viscosimetria e a distribuição de peso molecular foi determinada por cromatografia de permeação em gel. A resistência à tração foi determinada segundo a norma ASTM D-638 e a resistência ao impacto Izod, segundo a

norma ASTM D-256.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No que diz respeito aos catalisadores preparados, a Tabela 1 mostra que, no caso da mistura $Al_2O_3/MgCl_2$, a atividade catalítica situou-se num valor intermediário entre as atividades obtidas a partir dos suportes puros.

A Tabela 2 mostra propriedades dos tipos de polietileno sintetizados com catalisadores preparados a partir dos diferentes suportes.

Tabela 1 - Propriedades de catalisadores preparados a partir de diferentes suportes

SUPORTE	CATALISADOR ^(b)	
	TEOR DE TITÂNIO (%)	ATIVIDADE CATALÍTICA ^(c) (g _{pol} /g _{Ti} ·h)
Al_2O_3	0,8	150 000
$MgCl_2$	0,5	1 700 000
$Al_2O_3 / MgCl_2$ ^(a)	1,3	550 000

(a) Mistura física (em moinho de bolas) dos suportes, com 30% de $MgCl_2$

(b) Catalisadores preparados por impregnação dos suportes em solução diluída de $TiCl_4$

(c) Polimerizações de eteno, utilizando hidrogênio como controlador de peso molecular.

Tabela 2 - Propriedades de polímeros produzidos com diferentes suportes

SUPORTE CATALÍTICO	P O L Í M E R O				
	TIPO	PESO MOLECULAR ^(a)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (kg/cm ²)	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (kg.cm/cm)	ÍNDICE DE FLUIDEZ ^(c) (g _{pol} /10 min)
Al_2O_3	PEUAPM	> 10 ⁶	290 - 490	não quebra ^(b)	zero
$MgCl_2$	PEAD	< 2 x 10 ⁵	150 - 200	20 - 30	10 - 15
$Al_2O_3 / MgCl_2$	PEM	2 - 5 x 10 ⁵	300 - 400	não quebra ^(b)	4 - 8

(a) Peso molecular viscosimétrico médio

(b) Método Izod; valores > 90 Kg.cm/cm

(c) Usando peso de 21,6 Kg.

No caso do suporte à base de alumina pura, o polímero obtido foi o polietileno de alta densidade com ultra alto peso molecular (PEUAPM), que possui excepcionais propriedades mecânicas mas não apresenta escoamento no teste de fluidez, não podendo portanto ser processado em equipamentos convencionais de transformação.

O $MgCl_2$ puro levou à obtenção de um polietileno convencional de alta densidade (PEAD), com peso molecular bem inferior, que não apresenta propriedades

notáveis e escoo normalmente no teste de fluidez.

Quando misturas $MgCl_2/Al_2O_3$ foram utilizadas, obteve-se um polietileno com propriedades especiais que foi denominado PEM. Pode-se observar que este polímero, apesar de apresentar peso molecular na faixa 2 - 5 x 10⁵, possui propriedades mecânicas comparáveis às do PEUAPM. Uma explicação para essa inesperada associação de excepcionais propriedades mecânicas com pesos moleculares bem inferiores a um milhão,

pode estar relacionada com as frações de peso molecular altíssimo (aproximadamente 6%) observadas na distribuição de peso molecular do PEM, apresentada na Fig. 1, e ausentes na do PEAD. Por outro lado, o peso molecular médio relativamente baixo seria responsável pela alta fluidez do PEM em comparação com o índice de fluidez nulo do PEUAPM.

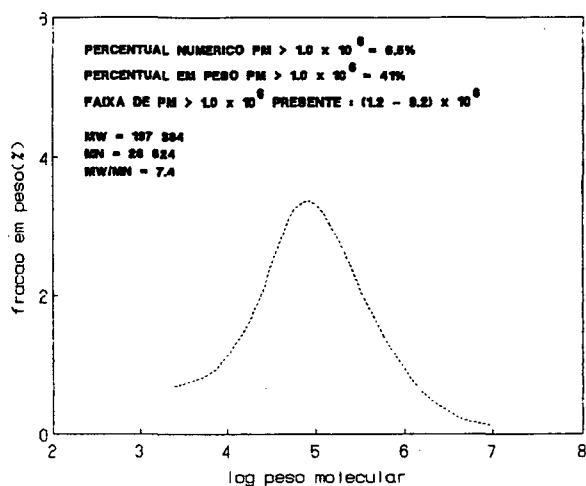


Figura 1 - Distribuição de peso molecular do polímero PEM

CONCLUSÕES

Pode-se verificar que foi desenvolvido um "grade" especial de polietileno, o qual apresenta as notáveis propriedades mecânicas de um PEUAPM combinadas a um bom desempenho em equipamentos convencionais de transformação.

Aplicações de PEM incluirão aquelas típicas de um plástico de engenharia como o PEUAPM com a vantagem de um processamento mais fácil [3]. Alguns exemplos de usos potenciais podem ser mencionado: peças para as indústrias química e mecânica, como guias, acoplamentos, mancais, engrenagens, parafusos transportadores, elementos abafadores de ruído; próteses articulares; fibras de alto módulo.

Essa incomum associação de propriedades torna o polímero PEM uma inovação tecnológica, com grandes possibilidades de aplicação comercial.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a Marly G. Lachtermacher (CENPES/DIPOL/SEPOL) pela realização de análises de GPC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARO, A.C.; FIGUEIREDO, C.M.C; FLORET, G.E.R.; RADAMIS, V.B. - Patente Brasileira PI 8005302, (1980).
- [2] HAAG, R.B.; SILVA, J.C.; COUTTO, O.; QUIJADA, R. - Patente Brasileira PI 8707098, (1987).
- [3] HAAG, R.B.; SILVA, J.C.; CHACON, P.A.; SILVA, G.M. - "Polietileno de alta densidade com altíssimo peso molecular (PEAD-AAPM): desenvolvimento de processo de obtenção, propriedades e aplicações. In: 8º Congr. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT). Anais. Campinas, p.382-384, (1988).
- [4] WANDERLEY, A.M.R.F. - "Efeito da adição de comonômeros na polimerização de etileno utilizando catalizadores Ziegler-Natta fixados sobre suportes inorgânicos", Tese de Mestrado, IMA/UFRJ, (1985).
- [5] ALVARES, D.R.S. - "Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores suportados tipo Ziegler-Natta para polimerização do etileno", tese de Mestrado, IMA/UFRJ, (1990) Δ40