

# Um Método Efetivo para Fracionamento de Polímeros em Larga Escala

B.A. Wolf - Tradução de Suzana P. Nunes

**Resumo** - Este trabalho mostra um novo método para fracionamento contínuo de polímeros. O material de baixa massa molar é removido de uma solução concentrada de polímero por uma extração contínua em contra-corrente. Exemplos são discutidos relacionados ao fracionamento de PVDF, PIB, PC, LLDPE, PVP, PDMS e PVME.

**Palavras-chave** - Fracionamento

## INTRODUÇÃO

Na área de pesquisa básica e em muitas aplicações industriais, é essencial o uso de polímeros com distribuição de massa molar mais estreita. Por exemplo, em produtos farmacêuticos, a presença de cadeias demasiadamente longas ou curtas pode ser altamente prejudicial. Já no processamento de polímeros em geral, a energia armazenada sob cisalhamento tem uma dependência da massa molar elevada à sétima potência, o que faz com que mesmo a presença de traços de material de massa molar muito elevada em uma amostra de distribuição larga tenha efeito predominante, aumentando a elasticidade do material fundido.

O método de Fracionamento Contínuo de Polímeros (CPF) foi desenvolvido nos últimos anos [1,7] para possibilitar a obtenção de grandes quantidades de boas frações de polímeros impossíveis de se sintetizar com distribuição estreita de massa molar. Neste método, o material de baixa massa molar é removido de uma solução concentrada de polímero por uma extração contínua em contra-corrente. As duas fases líquidas necessárias para o sucesso do método só são formadas na presença do polímero, isto é, as diferentes espécies poliméricas não precisam "decidir" entre dois solventes quimicamente diferentes, mas somente entre uma fase diluída e outra concentrada. O CPF trabalha cromatograficamente e permite cortar a distribuição de massa molar de forma bem definida, operando

facilmente em escala tecnológica. Teoricamente, através de modelos [6] e simulação termodinâmica do processo, partindo do comportamento do sistema em equilíbrio, é possível medir a eficiência de um experimento de CPF e até mesmo determinar o número teórico de pratos do fracionamento contínuo contra-corrente.

### Princípio do CPF

O método funciona da seguinte maneira: uma solução homogênea do polímero de partida com concentração moderada (tipicamente 10 a 20 %) é usada na alimentação (FD) e extraída por um solvente (ou mistura de solventes) (EA= agente extrador). As duas fases requeridas para a extração se formam dentro do próprio dispositivo de separação, que pode ser constituído por uma coluna com o fundo na forma de peneira, uma coluna empacotada, uma unidade do tipo separador/decantador ou um separador centrífugo. O transporte das fases coexistentes ocorre devido a diferenças de densidade. Durante o movimento contra-corrente, o material mais solúvel (cadeias menores no caso de homopolímeros ou, no caso de copolímeros, os componentes contendo maior número de unidades monoméricas com maior solubilidade) é extraído pelo EA e eventualmente forma uma fração sol (SL), enquanto o resto do material permanece na alimentação e leva à

formação da fração gel (GL).

Quando a FD entra no aparelho pela extremidade final, parte do material de alta massa molar é inevitavelmente extraído pela SL, uma vez que esta fase está em contato direto com a FD. Para evitar esta redução na eficiência do fracionamento, a FD é introduzida no meio da coluna de extração. As duas partes da coluna criadas por este procedimento são mantidas em temperaturas diferentes, de modo que o material de massa molar elevada seja removido (e reintroduzido) antes que a fração SL saia.

O exemplo mais simples do CPF é aquele que utiliza um único solvente, separação de fases por resfriamento e uma coluna empacotada com esferas de vidro. Através deste caso especial, é possível demonstrar como o método funciona, supondo que o polímero seja mais denso que o solvente, como é usual.

O esquema abaixo mostra uma curva de ponto de névoa típica para amostras de polímero com larga distribuição de massa molar;  $T_c$  é a temperatura crítica do sistema. Se as fases FD e EA forem introduzidas numa proporção adequada à temperatura  $T_1$ , a concentração média de polímero no aparelho está situada na região de duas fase do diagrama (Figura 1).

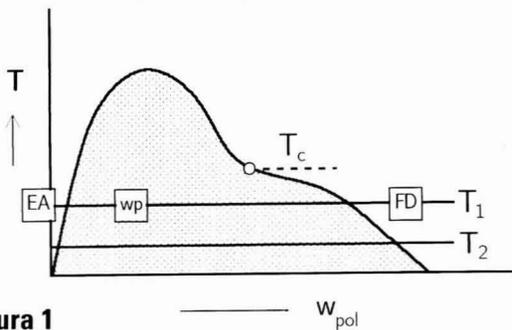


Figura 1

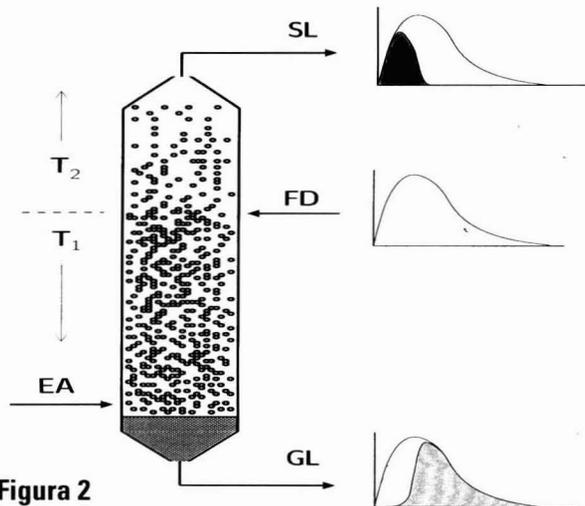


Figura 2

**Figuras 1 e 2.** Esquemas demonstrando como o CPF é operado no caso de utilização de um solvente puro como extrator para um sistema exibindo temperatura superior (UCST) com um polímero mais denso que o solvente na coluna de extração.

A curva cheia da Figura 1 ( $w_{pol}$  é a fração de massa do polímero) é a curva de pontos de névoa do sistema. As cadeias menores do polímero são removidas pelo agente extrator (EA), que é neste caso um solvente puro, da alimentação (FD), uma solução homogênea do material a ser fracionado. Se estas duas fases forem introduzidas na coluna, conforme mostrado na Figura 2 na temperatura constante  $T_1$  (não necessariamente abaixo de  $T_c$ , a temperatura crítica do sistema) numa proporção conveniente, a concentração global de polímero na parte inferior do dispositivo (na Figura 1 indicada por  $w_p$ ) estará dentro da região de duas fases do diagrama. Ocorrerá separação de fases e as fases coexistentes se movem uma em relação à outra de acordo com diferenças em suas densidades.

Como a qualidade do solvente é pior em  $T_2$  que  $T_1$ , a solução homogênea transportada para a parte superior da coluna separa fases e perde a fração de polímero de maior massa molar. As cadeias menores são acumuladas na fração sol (SL) deixando a coluna na extremidade superior e as cadeias longas (contidas nas gotículas) na fração gel (GL) coletada na extremidade inferior.

A FD (contendo o polímero a ser fracionado) entra na coluna, formando gotículas que sedimentam e perdem o polímero de baixa massa molar (extraído pela fase contínua de EA), dando origem eventualmente à fração GL. A fração SL (fase contínua) deixa a coluna em sua parte superior. Em decorrência da reduzida qualidade termodinâmica do solvente, a uma temperatura  $T_2$ , os componentes de massa molar mais alta são segregados no topo da coluna, dando origem a novas gotículas que participam do processo de extração contra-corrente da mesma forma que aquelas diretamente formadas na alimentação.

No que diz respeito à aplicação prática do CPF, deve-se levar em consideração os seguintes pontos. Na maioria dos casos, é preferível o uso de solventes mistos (normalmente uma mistura de bom solvente e precipitante), uma vez que eles oferecem uma variável adicional. Uma subdivisão do material polimérico de partida em frações pode ser efetuada tanto através da variação de temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , como através da qualidade termodinâmica da fase EA (diferentes proporções de solvente e precipitante) ou através da variação das razões de fluxo de FD e EA.

Uma vantagem do CPF frente a métodos descontínuos de fracionamento é o fato de não requerer altas diluições para otimizar suas condições de trabalho. A otimização acontece em valores moderados de  $W_{wp}$ . Isto pode ser explicado em termos da cinética de transporte de massa, que é mais favorecida à medida que se aproxima do ponto crítico, no qual a tensão interfacial assume valores muito pequenos. Outra vantagem do CPF é a possibilidade de imediatamente utilizar as frações GL resultantes de um experimento como alimentação para a próxima corrida. Desta forma, é possível afinar a distribuição de massa molar tanto quanto necessário ou obter muitas frações com uniformidade elevada para certas aplicações.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns resultados típicos são descritos para os seguintes polímeros: poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(isobuteno) (PIB), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), policarbonato (PC) e poli(vinil piridina) (PVP). Para estes polímeros, somente um resumo dos resultados serão descritos neste artigo, uma vez que maiores detalhes podem ser obtidos em outras publicações. Por outro lado, serão apresentados novos experimentos realizados com poli(dimetil siloxano) (PDMS), poli(vinil metil eter) (PVME) e para diferentes ionenos (polications).

PVC [Ref. 1] demonstra como a seleção de uma combinação adequada de solvente e não solvente pode ser decisiva para a aplicabilidade do CPF. Neste caso, somente a combinação de um solvente termodinamicamente muito bom com outro muito ruim (uma situação normalmente evitada no fracionamento convencional) garantiu a separação de fases líquido-líquido sem a formação de cristais.

PIB [Ref. 2] revela que, além dos aspectos termodinâmicos, os fatores cinéticos têm um papel importante no CPF, conforme já mencionado.

LLDPE [Ref. 4] demonstra muitos aspectos interessantes: devido à alta cristalinidade do material, é necessário operar o CPF a aproximadamente 130-140°C. Eter difenila se mostrou um solvente adequado para o fracionamento do LLDPE. Uma vez que a densidade deste solvente é maior que a do polímero, as entradas e saídas do aparelho tiveram que ser modificadas de forma conveniente.

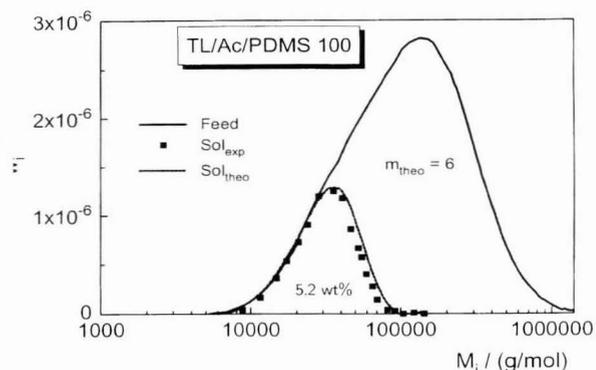
PC (Refs. 5 e 6) é outro exemplo de polímero difícil de fracionar devido à sua tendência de cristalizar. Porém, através de um estudo sistemático de misturas de solventes foi possível encontrar a combinação adequada (diclorometano/dietileno glicol) para evitar o problema. O primeiro modelamento teórico do CPF com respeito ao número de pratos teóricos correspondentes ao fracionamento real e com respeito à otimização das condições de trabalho foi efetuada com PC.

PVP (Ref. 7). Uma amostra deste polímero com uma distribuição bimodal de massa molar foi fracionada em escala de laboratório usando quatro unidades de misturadores/sedimentadores ("mixer-settler") (250 ml por extrator). Uma das vantagens destes aparelhos é que o estado estacionário é mantido mesmo que se interrompa o CPF durante a noite.

PDMS (Ref. 8). Um exemplo para o fracionamento deste polímero é apresentado na Figura 3, mostrando como a fração GL de uma primeira corrida de CPF foi extraída para remover 5,2% do material da faixa de massa molar mais baixa da distribuição. O experimento foi realizado usando uma coluna de vidro 1,5 cm de diâmetro e 2 m de comprimento total, empacotada com esferas de vidro (8 mm de diâmetro). Tolueno (TL) foi o solvente e acetona (AC) o precipitante da mistura de solventes. A FD (30,0/52,4/17,6% em massa de TL/AC/PDMS) foi bombeada (2 ml/min) na coluna a uma altura de 1,5 m e a EA (18,8/81,2% em massa de TL/AC) na extremidade

inferior (4 ml/min).

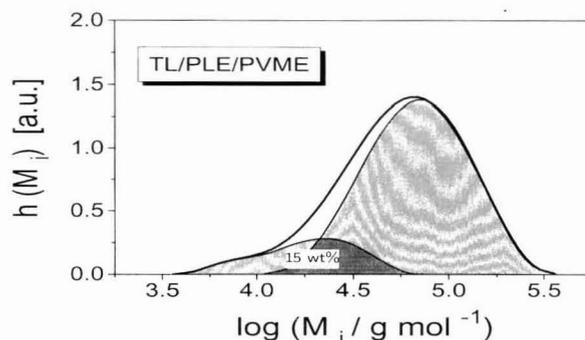
$T_1$  foi 25°C e  $T_2 = 15$ °C. A linha conectando os pontos da distribuição da fração SL na Figura 3 foi calculada teoricamente considerando 6 pratos teóricos.



**Figura 3.** Exemplo de fracionamento de poli(dimetil siloxano) usando uma coluna empacotada com esferas de vidro e uma zona de refluxo. A distribuição diferencial (obtida de medidas de GPC) mostra como 5,2 % em massa do material de baixa massa molar do gel do primeiro experimento de CPF foram removidos numa segunda extração, sob as condições descritas no texto.

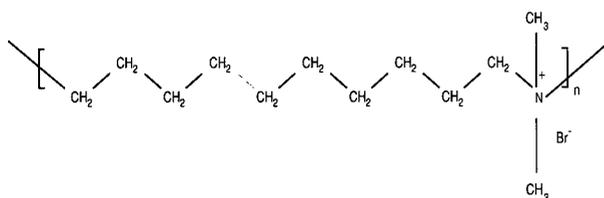
$M_{theo}$  é o número de pratos teóricos;  $SOL_{exp}$  diz respeito à distribuição de massa molar da fração sol obtida experimentalmente;  $SOL_{theo}$  é a curva correspondente, estimada teoricamente.

PVME (Ref. 9). Como PVP, este polímero foi fracionado com 4 unidades do tipo misturador/decantador, adotando-se  $T_2 = T_1 = 25$ °C, por simplicidade experimental. Tolueno (TL) serviu como solvente e éter de petróleo (PLE) como precipitante da mistura de solventes. O fluxo de FD (31/39/30 %) em massa de TL/PLE/PDMS) foi 1,4 ml/min e o de EA (20/80 % em massa de TL/PLE) 10,3 ml/min. A figura 4 demonstra que o CPF pode remover as caudas de baixa e alta massa molar mesmo na ausência de uma "zona de refluxo", mas ao custo de uma perda elevada de material.

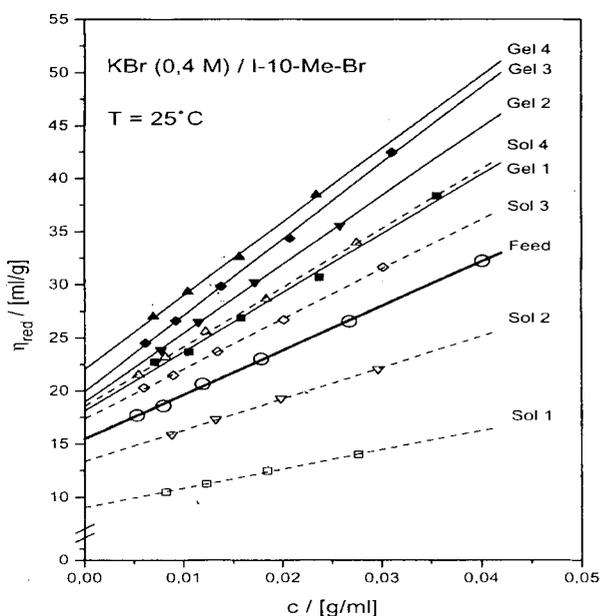


**Figura 4.** Exemplo de CPF de poli(vinil metil eter) usando quatro unidades de misturador/decantador ("mixer-settler") sem refluxo. A distribuição diferencial (obtida por GPC) mostra que mais material (15 % em massa) deve ser removido na fração SL para eliminar a cauda de baixa massa molar.

Ionenos (Ref. 10). Diferentes tipos de polications têm sido fracionados.



Para aplicar o CPF a estes polímeros disponíveis somente em quantidades limitadas, as colunas de extração precisaram ser diminuídas. O fracionamento alcançado através de uma série de corridas de CPF com etileno glicol monoetil eter como solvente e didisopropil eter como precipitante é mostrado na Figura 5 em termos de gráfico de Huggins onde viscosidades intrínsecas de produtos diferentes podem ser lidas.



**Figura 5.** Caracterização do ioneno de partida e das frações obtidas por meio de CPF em termos de viscosidade intrínseca. Os dados foram obtidos utilizando-se viscosímetros capilares automáticos.

Os resultados demonstram que o método pode ser aplicado a polieletrólitos. As frações foram obtidas extraindo sucessivamente o material de baixa massa molar da amostra de partida ou da fração GL obtida da corrida anterior de CPF.

## CONCLUSÃO

Como demonstrado acima, o CPF já vem sendo aplicado a uma grande variedade de polímeros em diferentes escalas e em vários dispositivos. Sem dúvida, todo polímero para o qual é possível obter uma solução suscetível a separação em duas fases líquidas de diferentes densidades pode ser fracionado efetivamente por CPF. É também inquestionável que produtos com

certa uniformidade molecular são altamente vantajosos em muitas áreas. Assim, é possível prever que o CPF se tornará no futuro uma operação de rotina na área de polímeros, da mesma forma que a retificação de misturas de líquidos de baixa massa molar.

NOTA: O método CPF vem sendo aplicado em grandes indústrias da área de polímeros em vários países. Firms interessadas em estender a utilização do método ao Brasil devem contactar o autor deste artigo.

## REFERÊNCIAS

- [1]. H. GEERISSEN, J. ROOS, B.A. WOLF, Makromol. Chem. 186 (1985) 735
- [2]. H. GEERISSEN, P. SCHÜTZEICHEL, B.A. WOLF, J. Appl. Pol. Sci. 34 (1987) 287
- [3]. R. KONINGSVELD, L. KLEINTJENS, H. GEERISSEN, P. SCHÜTZEICHEL, B.A., WOLF in "Comprehensive Polymer Science", G. Allen Editor Pergamon Press 1989, 239
- [4]. H. GEERISSEN, P. SCHÜTZEICHEL, B.A. WOLF, Makromol. Chem. 191 (1990) 659
- [5]. L. TSCHERSICH, KL. WEINMANN, B.A. WOLF, European Application EP 92 102 500.3 February 14, 1991, US Application 07/835,900 February 14, 1992, Japanese Application 4-27981 February 14, 1992, Australian Application 10946/92 February 14, 1992
- [6]. KL. WEINMANN, B.A. WOLF, M.T. RÄTZSCH, L. TSCHERSICH, J. Appl. Pol. Sci. 45, (1992) 1265
- [7]. B. HOECKER, H. -M. PETRI, KL. WEINMANN, B.A. WOLF "Solvent Extraction in the Process Industries" Proceedings of ISEC '93; Eds. D. H. Logsdail, M. J. Slater, Elsevier Applied Science, London 1993, Vol. 2, 1109
- [8]. R. MERTSCH, Ph. D. thesis, Mainz 1993
- [9]. H. -M. PETRI, Ph. D. thesis, Universität Mainz 1994
- [10]. KL. SCHULTES, tese em andamento, Universität Mainz

Recebido em 14/03/94  
Aprovado em 11/07/94