

EFEITO DE POLIBUTENOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO POLIPROPILENO

Uédson A. do Nascimento¹, Gustavo Arante V. Timóteo¹ Marcelo S. Rabello²

¹ Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais - UFCG, Campina Grande-PB

^{2*} Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande-PB
marcelo@dema.ufcg.edu.br

Resumo: Este trabalho investigou o efeito plastificante de polibutenos (PIB), de massas molares variando de 480 a 1.600g/mol, sobre o polipropileno homopolímero. Composições de 0, 3, 5 e 7% dos PIB's foram preparadas em misturador interno e moldados por compressão. Foram realizados ensaios de resistência à tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raio X (DRX) e índice de fluidez (IF). Os resultados dos ensaios mecânicos comprovaram o efeito plastificante dos PIB's, em relação ao PP puro, com queda na resistência à tração, módulo elástico e dureza. As análises de DRX comprovaram a queda no grau de cristalinidade. As micrografias obtidas por MEV não evidenciaram a ocorrência de separação de fase. As análises de IF confirmam o efeito lubrificante interno dos PIB's, através do aumento da fluidez das misturas.

Palavras-chave: Polipropileno, polibuteno, plastificante, plastificação, PIB.

EFFECT OF POLYBUTENES ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

Abstract: This study investigated the effect of polybutene (PIB) of molecular weights ranging from 480 the 1.600g/mol in polypropylene homopolymer. Compositions with 0, 3, 5 and 7% of PIB were prepared in internal mixer and compression moulded. The properties evaluated were: tensile strength, scanning electron microscopy (SEM), FTIR, X-ray diffraction (XRD) and melt flow index (IF). The results of mechanical tests showed that the presence of the plasticizer reduced the tensile strength, elastic modulus and hardness. The analysis of XRD showed a drop in the degree of crystallinity of PP/PIB blends. The micrographs obtained by SEM did not reveal the occurrence of the phase separation. The IF analysis confirm the effect of PIB as internal lubricant's, by increasing the rate of flow.

Keywords: Polypropylene, polybutene, plasticizer, plasticizing, PIB.

Introdução

Um volume expressivo de polipropileno (PP) é usado para a produção de embalagens flexíveis, como filmes, e peças rígidas, baldes industriais, etc. Há vários tipos de polipropilenos disponíveis no mercado, quais sejam: PP homopolímero, PP copolímero heterofásico e PP copolímero randômico. O PP homopolímero contém apenas o monômero propeno em sua cadeia molecular. Apresenta elevada rigidez, mas exibe baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas, devido à sua mais elevada cristalinidade e maior temperatura de transição vítrea (T_g) quando comparado com os tipos copolímero heterofásico ou randômico. Com resultado, sua microestrutura torna-se mais susceptível à propagação de falhas. A síntese do PP copolímero é uma solução conhecida para aumentar a tenacidade do PP em baixas temperaturas, porém é uma solução

de maior custo porque a inserção de um ou mais tipos de monômeros eleva os custos do processo de polimerização (Maier e Clafut, 1998), além de reduzir sua versatilidade. Para aplicação em produtos de menor valor agregado, torna-se inviável o emprego de PP copolímero. Um procedimento pouco empregado e pouco estudado para alcançar estas propriedades é através do uso de polibutenos, que funcionam como aditivo plastificante para o PP homopolímero (Sanders, 1990).

Os polibutenos (PIB) aqui empregados são copolímeros de baixo peso molecular predominantemente formados por isobutileno e baixo teor de buteno. São substâncias incolores e exibem baixo ou nenhum odor. São quimicamente estáveis e resistentes à oxidação por calor e luz. São utilizados como plastificantes para alguns tipos de polímeros, como polietileno de baixa densidade para aplicação como filme esticável (stretch film). O polibuteno como plastificante promove o aumento do índice de fluidez de termoplásticos, reduz o torque e pressão dos equipamentos de processamento e aumenta a flexibilidade do material. Dois estudos realizados por pesquisadores de indústrias na década de 90 indicaram que polibutenos são bons plastificantes para o polipropileno e, dependendo da massa molar e distribuição, 2 a 20% do polibuteno pode ser incorporado ao polipropileno para obtenção de efeito plastificante adequado. Quanto mais alta a massa molar, mais baixa deve ser a concentração para propiciar compatibilidade (Sanders, 1990 ; Khungar 1995).

Os trabalhos executados por Sanders (1990) e Khungar (1995) apresentam limitações. Eles investigaram, basicamente, o efeito plastificante dos polibutenos nas propriedades mecânicas de filmes de PP. Não foram explorados a influência deste aditivo nas propriedades térmicas, cristalinidade e sua miscibilidade com o PP. Também não localizou-se na literatura outros trabalhos que explorassem o uso de outros tipos de plastificantes para o PP.

Este trabalho pretende investigar a viabilidade deste procedimento e atestar o efeito plasticante dos PIB's sobre o PP, através das análises físicas e mecânicas dos compostos empregados. Os resultados obtidos neste estudo serão úteis para indicar se este procedimento poderá ser estendido para outras aplicações além de filmes, como por exemplo, compostos PP / PIB para peças injetadas, como alternativa ao PP copolímero heterofásico.

Experimental

Materials

O polipropileno empregado foi o H 402 produzido pela Braskem S.A. O H402 é uma resina de polipropileno de médio índice de fluidez, aditivado com agente deslizante e antibloqueio, indicada para filmes técnicos e embalagens de uso geral obtidas por extrusão tubular e plana. Os

polibutenos (PIB's), sem aditivo antioxidante, foram fornecidos pela empresa Polibutenos S.A Indústrias Químicas (Tabela 1).

Tabela 1 – Grades de polibutenos utilizados e suas principais propriedades físicas.

| <i>Grade</i> | <i>Densidade (g/cm³)</i> | <i>Visc. Cin. a 100°C (cSt)</i> | <i>Massa molar (g/mol)</i> |
|----------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| <i>PIB 10</i> | <i>0,925</i> | <i>20,3</i> | <i>480</i> |
| <i>PIB 30</i> | <i>0,912</i> | <i>644</i> | <i>1250</i> |
| <i>PIB 120</i> | <i>0,925</i> | <i>2472</i> | <i>1600</i> |

Mistura e moldagem

Para a preparação dos compostos PP/PIB, foram empregados os PIB10, 30 e 120, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso, em bateladas de 50g. A mistura foi realizada no misturador interno Reomix 600 acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, na temperatura de 190°C, por 10 minutos e rotação dos rotores de 50rpm. Inicialmente foi adicionado o PP puro moído ao misturador, aguardada a completa fusão para então adicionar as respectivas concentrações do PIB. Para cada concentração e tipo de PIB foram preparadas quatro misturas, totalizando aproximadamente 200g de amostra por composição. Após a coleta, estas foram moídas em um moinho de facas. Para a moldagem das placas para retirada dos corpos-de-prova, aplicamos a temperatura de 190°C, com 2 minutos de pré-prensagem sob 6Ton e prensagem final com 10 ton por mais 4 minutos. O tempo de resfriamento foi de 2 minutos. A partir das placas de 100x100x1mm, foram preparados corpos-de-prova com dimensões de 100x10x1mm para os ensaios de tração. Para o ensaio de dureza foram confeccionadas placas com dimensões de 50x50x3mm.

Caracterização

Os resultados de reometria de torque foram obtidos a partir Reomix 600 acoplado ao reômetro de torque Haake System 90. O índice de fluidez (IF) foi realizado conforme norma ASTM D-1238 L (230°C, 2,16Kg) em equipamento Tinius Olsen modelo MP600. As propriedades tênséis foram obtidas em máquina universal de ensaio LLOYD LR 10K, com base na norma ASTM D-882, em corpos-de-prova em formato de fitas com dimensões de 100X10X1mm, na velocidade de 5mm/mim. A Difração de Raios foi realizada em equipamento Shimadzu XRD-6000 usando fonte $CuK\alpha$, operando a 40KV. O cálculo da cristalinidade foi determinada de acordo com o procedimento de Weidinger e Hermans (1961). O infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado em espectrofotômetro Spectro one da Perkin Elmer, com faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . A microscopia eletrônica de varredura foi realizado em equipamento DSM 960 Zeiss, operando a 10KV. A superfície de fratura foi recoberta com ouro.

Resultados e Discussão

Reometria de torque

A figura 1a mostra os efeitos da concentração de 3% em peso dos PIB10, 30 e 120 em relação ao PP puro. Observa-se uma tendência de torque dos PIB30 e 120, de maiores massas molares, semelhantes ao PP puro, numa clara dificuldade de incorporação destes PIB's nesta concentração. O PIB10, de menor massa molar, entretanto, foi o que de fato proporcionou maior diminuição do torque da mistura em relação ao PP puro na concentração de 3%. Este efeito pode ser atribuído ao fato do PIB10 apresentar menor massa molar e proporcionalmente maior número de moléculas, nesta concentração de 3%, em relação aos PIB's 30 e 120, o que aumenta a probabilidade de dispersão e favorece a inserção de suas moléculas entre as macromoléculas do PP.

A figura 1b mostra o efeito da concentração de 7% em peso dos PIB10, 30 e 120 no PP. Observa-se uma tendência de torque destes PIB's abaixo aos do PP puro. Nesta concentração de 7%, a quantidade de moléculas dos plastificantes foi suficiente e efetiva como lubrificante interno. O PIB10 proporcionou o menor torque da mistura nesta concentração.

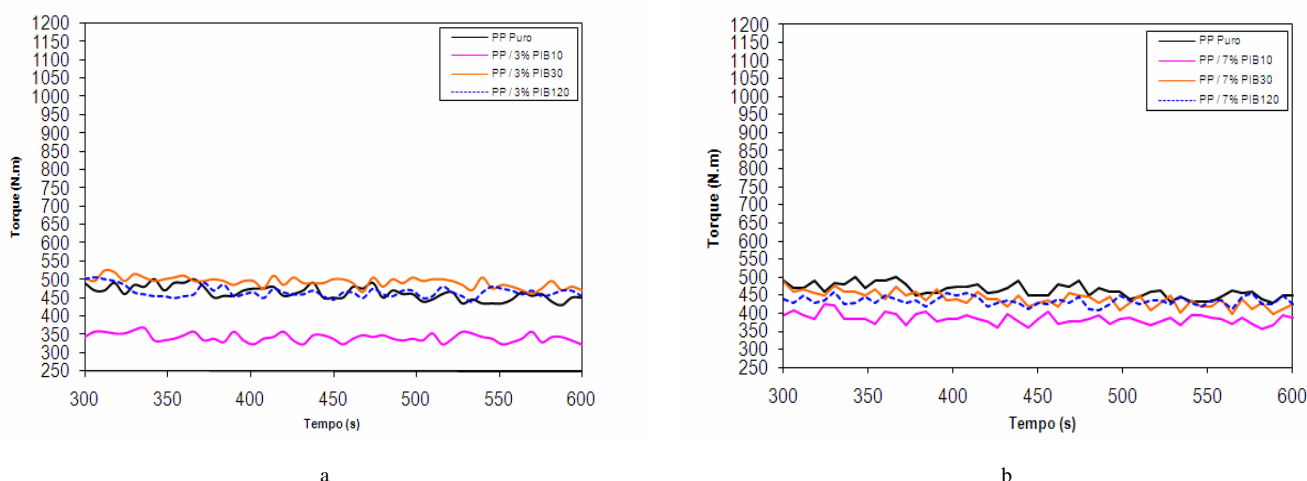


Fig. 1 –Medidas de reometria de torque em: a) 3% PIB10, 30 e 120, b) 7% PIB10, 30 e 120

Índice de fluidez (IF)

Os plastificantes, na concentração adequada, geralmente atuam diminuindo a viscosidade do sistema pelo aumento da mobilidade das macromoléculas. Os resultados do efeito dos PIB10, 30 e 120, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso no índice de fluidez (IF) do PP estão apresentados na figura 2. Em função da pouca quantidade de material, só foi possível realizar um único ensaio de IF por amostra, não sendo possível aplicarmos barra de erro para os pontos das curvas apresentadas. Contudo, julgamos suficiente para o propósito deste trabalho uma análise da tendência destas curvas. Deste ponto de vista, observa-se uma evidente tendência do efeito de plastificação/lubrificação interna, com aumento do IF, nas concentrações até 5% dos PIB10, 30 e

120. Neste ensaio ficou mais evidente o efeito de sobrelubrificação em concentrações superiores a 5% dos PIB's 10, 30 e 120. O comportamento do PIB30 na concentração de 5%, apresentando um valor fora da linha de tendência, não está muito claro e pode estar associado a um maior desvio durante o ensaio de IF. No processo de extrusão mono-rosca, um material sobrelubrificado apresenta queda no torque, pressão e vazão, após atingido determinada velocidade da rosca (Rabello, 2000). Em concentrações superiores a 5%, o plastificante, em excesso, pode ter também atuado como um lubrificante externo, agindo na superfície entre a massa fundida e o barril do equipamento, diminuindo a fricção e reduzindo o efeito de deslizamento entre as macromoléculas, diminuindo o efeito de queda na viscosidade do fundido. Também neste ensaio, o PIB120 na concentração de 5% apresentou maior queda na viscosidade do fundido, ou seja, elevação do IF.

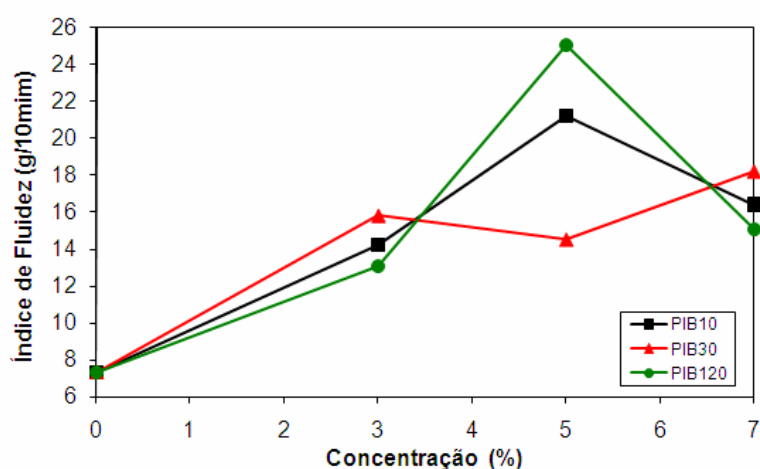


Figura 2 – Efeito da concentração de PIB no índice de fluidiez.

Propriedades mecânicas

A plastificação altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros. Em geral, verifica-se um aumento na alongação e diminuição na resistência tênsil, módulo elástico e dureza. Os resultados dos ensaios de tração (figuras 3 e 4) estão apresentados abaixo.

O módulo elástico está diretamente relacionado à rigidez dos materiais. Quanto maior o módulo elástico de um material, maior será sua rigidez. Os resultados apresentados na figura 3 mostram que os PIB10, 30 e 120, em todas as concentrações empregadas (3, 5 e 7% em peso), provocaram a diminuição do módulo elástico em relação ao PP puro. Este efeito pode ser explicado pela ação do PIB agindo na fase amorfa do PP, promovendo o afastamento das macromoléculas, reduzindo as forças intermoleculares, favorecendo o deslizamento e mobilidade molecular, promovendo a flexibilização.

O PIB10 mostrou-se mais eficiente como plastificante, promovendo uma maior queda do módulo elástico quando comparado aos PIB30 e 120. Na concentração de 5% a queda no módulo

elástico chegou a 32%. O PIB120 apresentou um desvio da tendência a partir da concentração de 3%.

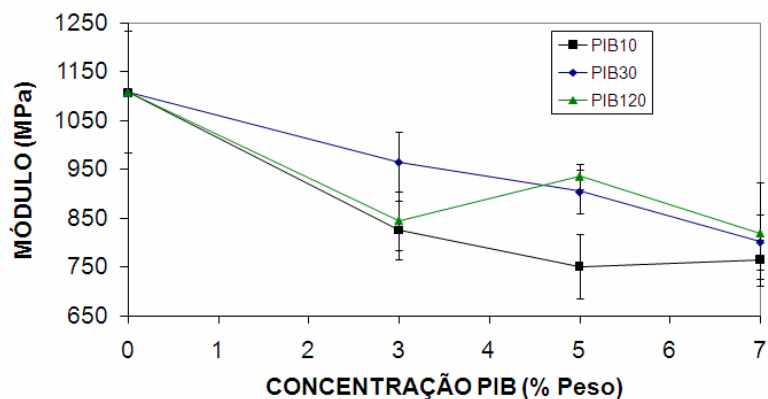


Figura 3 – Efeito da concentração de PIB no módulo elástico.

Os resultados de resistência à tração no escoamento estão apresentados na figura 4 e mostram que os PIB10, 30 e 120, em todas as concentrações empregadas (3, 5 e 7% em peso), provocaram a diminuição da resistência à tração no escoamento em relação ao PP puro. Este comportamento é explicado de maneira análoga ao que ocorre com o módulo elástico descrito acima. O PIB10 mostrou-se mais eficiente, promovendo uma maior queda da resistência à tração no escoamento quando comparado aos PIB30 e 120. Na concentração de 7% a queda na resistência à tração no escoamento chegou a cerca de 20%.

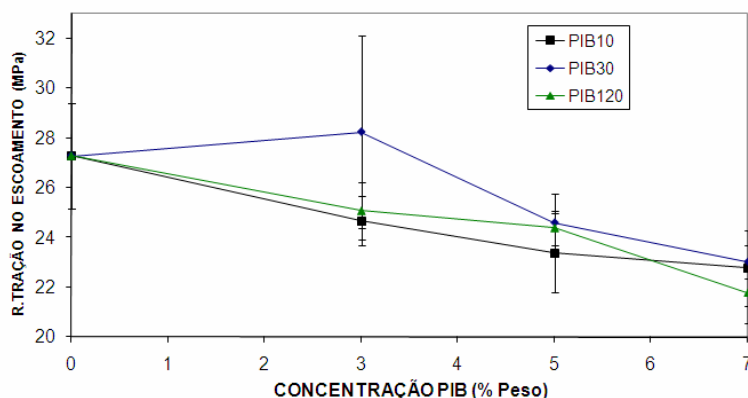


Figura 4 – Efeito da concentração de PIB na resistência a tração no escoamento.

Quando analisamos a diminuição da resistência à tração no escoamento (20%) em relação à diminuição no módulo elástico (32%), podemos afirmar que o efeito de flexibilização (diminuição do módulo elástico) foi predominante, levando a uma menor perda de resistência mecânica. Este efeito pode ser benéfico já que em diversas aplicações o ganho de flexibilidade com perda mínima de resistência mecânica é desejável.

Difração de Raios X (DRX)

O efeito do PIB10, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso, no grau de cristalinidade do PP está apresentado na figura 5. Esta análise foi executada em dois grupos de amostras. Os dados mostram evidente tendência de redução no grau de cristalinidade com o aumento da concentração do PIB10. Podemos atribuir este efeito a atuação do PIB10 na fase amorfa do PP, aumentando o volume livre entre as macromoléculas nesta fase e reduzindo o seu fator de empacotamento no interior dos esferulitos, provocando a queda no grau de cristalinidade (X_c).

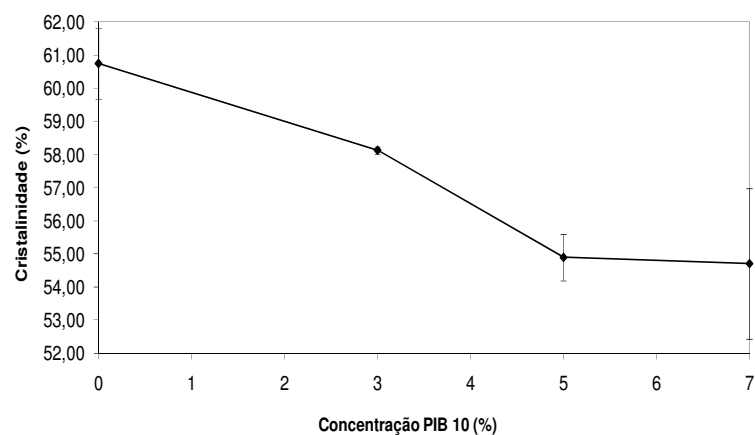
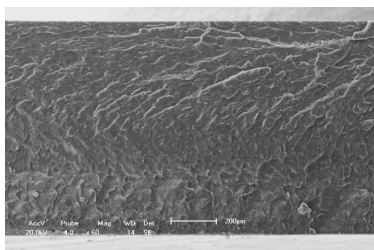


Figura 5 – Efeito do PIB10 na cristalinidade do PP

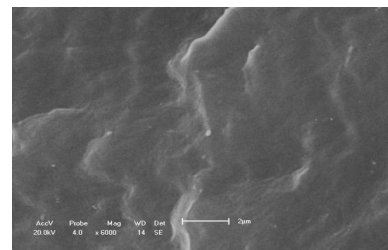
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentados através das micrografias, Figuras 6 e 7.

As micrografias da composição 5% de PIB120, que é o PIB de maior PM aqui empregado, figura 7 a e b, comparadas com as do PP Puro, figura 6 a e b, evidenciam ocorrência de compatibilidade de todas as misturas já que não são observadas zonas de separação de fase. As superfícies de fratura apresentam características semelhantes entre si.

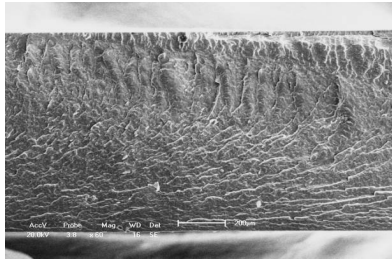


a

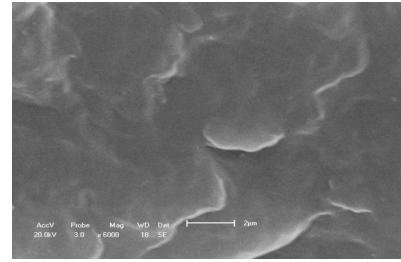


b

Figura 6 – a) PP puro aumento 60X, b) PP puro aumento 6000X



a



b

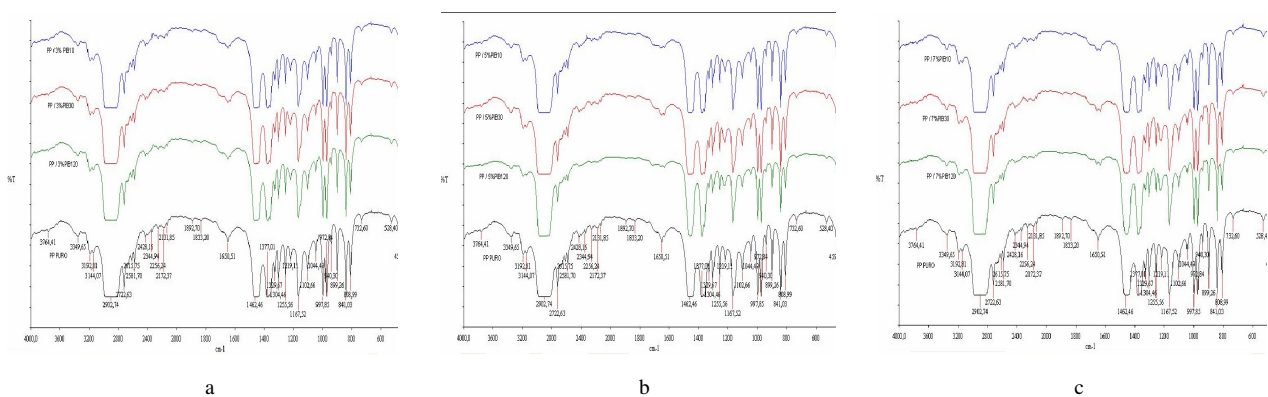
Figura 7 – a) PP / 5% PIB120 aumento 60X, b) PP / 5% PIB120 aumento 6000X

Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Utilizamos esta técnica com objetivo de identificar a presença de possíveis subprodutos da degradação termoxidativa do PP e das composições PP / PIB aqui empregadas. Foram registrados os resultados de % de transmitância em função do comprimento de onda.

Os subgrupos (carbonilas) onde observamos as bandas de degradação são: a) Cetona = 1718cm^{-1} , b) Aldeído = 1730cm^{-1} e c) Ester = 1740cm^{-1} . Os resultados estão apresentados nas figura 8 a, b e c. Não foram identificadas alterações relevantes nos picos relativos à presença destes subprodutos da degradação, nem para o PP puro e nem para as misturas PP/PIB deste estudo.

Com este resultado, podemos sugerir que o efeito da elevação do IF observados na figura 2 foi exclusivamente provocado pela ação plastificante/lubrificante interna dos polibutenos e não por efeito de degradação termoxidativa.



a

b

c

Figura 8 – a) FTIR do PP Puro comparado com 3% PIB10,30 e 120. b) FTIR do PP Puro comparado com 5% PIB10,30 e 120. c) FTIR do PP Puro comparado com 7% PIB10,30 e 120.

Conclusões

Observou-se que há uma estreita relação entre concentração e massa molar do PIB para promoção do efeito lubrificante interno com redução da viscosidade do fundido e queda do torque da mistura. Os PIB10, 30 e 120 proporcionaram tendência de aumento do índice de fluidez nas concentrações até 5%. Na concentração de 7% observou-se efeito de sobrelubrificação. O PIB120 na concentração de 5% em peso foi o que mostrou maior eficiência de lubrificação interna, proporcionando maior queda na viscosidade do fundido. Os PIB's proporcionaram queda na resistência à tração no escoamento e no módulo elástico. O PIB10 na concentração de 5% em peso foi o PIB que proporcionou melhor equilíbrio entre flexibilização (queda no módulo elástico) com o mínimo de perda de resistência à tração no escoamento, o que é desejável para muitas aplicações. Observou-se uma tendência de queda do grau de cristalinidade com o aumento da concentração do PIB10. As micrografias (MEV) das composições sugerem a ocorrência de miscibilidade dos PIB120, de maior massa molar, com o PP. O PIB10, na concentração de 5%, mostrou-se o mais eficiente, proporcionando um melhor equilíbrio dos entre propriedades mecânicas e propriedades de fluxo.

Agradecimentos

A Braskem S.A, pela oportunidade de realização deste trabalho e pela execução das análises de IF e FTIR em seus laboratórios. A Polibutenos S.A pela doação das amostras de PIB's.

Referências Bibliográficas

1. L.M. Berins, *Plastics Engineering Handbook of The Society of the Plastics Industry*, Kluwer, Boston, 1991.
2. S.V. Canevarolo Jr. (Ed), *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, São Paulo, 2003.
3. Gächter/Müller, *Plastics Additives*, Hanser Publishers, New York, 1990.
4. E. Jaramillo; D.T. Wu; G.S. Grest; J.G. Curro, *Journal of Chemical Physics* 2004, 120, 8883-8886.
5. S.L. Khungar, *Flexible films of polypropylene plasticized with Amoco polybutenes*, Amoco Chemicals Report - GTSR N°119, Naperville, 1995.
6. R. Krishnamoorti; W.W. Graessley, *Macromolecules* 1995, 28, 1252-1259.
7. C. Maier; T. Clafut, *Polypropylene –The Definitive User's Guide and Databook*, Plastics Design Library, Norwich, 1998.

8. P.R.L. Morais, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1998.
9. Polibutenos. Disponível em : <http://www.polibutenos.com.br>. Acesso em: 08 de Março de 2008.
10. M.S. Rabello, Aditivação de Polímeros, Artliber, São Paulo, 2000.
11. M.R. Sanders, Antec '90, Dallas, 1990.
12. P. Szabó; E. Epacher; E. Foldes, *Materials Science and Engineering* 2004, A 383, 307-315.