

Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno

Uédson Alexandre do Nascimento, Gustavo Arante V. Timóteo, Marcelo S. Rabello
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, UFCG

Resumo: Neste trabalho investigou-se o efeito de poliisobutenos (PIB's), de massas molares variando de 480 a 1.600 g/mol, no polipropileno isotático. Composições contendo até 7% dos PIB's foram preparadas em misturador interno e corpos de prova foram confeccionados a partir de placas moldadas por compressão. Foram realizados ensaios de resistência à tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e índice de fluidez (IF). Os resultados de índice de fluidez indicaram uma acentuada redução na viscosidade com a presença dos plastificantes. Os ensaios mecânicos comprovaram o efeito plastificante dos PIB's, em relação ao PP puro, com queda na tensão de escoamento e módulo elástico. As análises de DRX mostraram uma redução no grau de cristalinidade do polipropileno. As micrografias obtidas por MEV não evidenciaram a ocorrência de separação de fase, sugerindo que os componentes formam misturas miscíveis.

Palavras-chave: *Polibuteno, poliisobuteno, polipropileno, plastificante, plastificação.*

The Effect of Polyisobutenes in Mechanical and Physical Properties of Polypropylene

Abstract: This study investigated the effect of plasticizer polyisobutene (PIB) of molecular masses ranging from 480 to 1.600 g/mol in isotactic polypropylene homopolymer. Compositions containing up to 7% of PIB were prepared in an internal mixer and samples were produced by compression moulding. Experiments of tensile testing, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry were conducted with the polymer and with the mixtures. The results of melt flow index indicated a pronounced reduction in viscosity when the plasticizers were present. The plasticizing effect of PIB was also observed in the mechanical tests, with a drop in tensile strength and elastic modulus. X-ray diffraction showed a decrease in PP's crystallinity. The micrographs obtained by SEM did not reveal phase separation, confirming the miscibility of the components used.

Keywords: *Polybutene, polyisobutene, polypropylene, plasticizer, plasticization.*

Introdução

O polipropileno (PP) é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados pela indústria, com uma diversidade de aplicações que incluem embalagens rígidas e flexíveis, descartáveis, tubos e produtos injetados para os mais variados usos. A indústria petroquímica disponibiliza vários tipos de polipropilenos, quais sejam: PP homopolímero, PP copolímero heterofásico e PP copolímero randômico. O PP homopolímero contém apenas o monômero propeno em sua cadeia molecular e, sendo predominantemente de configuração isotática, pode atingir um grau de cristalinidade de até 60%.

Como consequência da presença do grupo lateral metil, o PP possui maior temperatura de transição vítrea (T_g) e maior rigidez quando comparado ao polietileno, mas exibe baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas. Com isso, sua microestrutura torna-se mais susceptível à propagação de falhas. A síntese do PP copolímero, normalmente utilizando o etileno como comonômero, é uma solução conhecida para aumentar a tenacidade do PP em baixas temperaturas, uma vez que ocorre uma redução tanto da temperatura de transição vítrea como do grau de cristalinidade^[1]. A produção de copolímeros, por se tratar de uma solução que envolve alteração no processo de polimerização, apresenta duas consequências negativas do ponto de vista industrial: (i) maior custo, uma vez que não se tem o ganho em escala que ocorre com o PP homopolímero; (ii) menor versatilidade, ou seja, alterações nas propriedades requerem alterações na síntese, com todos as dificuldades operacionais decorrentes. Assim, o emprego de PP copolímero, para aplicação em produtos de menor valor agregado, torna-se frequentemente inviável.

Um procedimento pouco estudado para alcançar boa resistência ao impacto seria a adição de plastificantes ao PP homopolímero. Os plastificantes são largamente utilizados, principalmente no PVC, alcançando-se uma grande variedade de propriedades e aplicações^[2,3]. Uma restrição a essa abordagem é que são poucos os polímeros comerciais para os quais existem plastificantes adequados para a utilização industrial. No caso do polipropileno a semelhança química indica que os poliisobutenos poderiam ser plastificantes compatíveis. Os poliisobutenos (PIB's) são copolímeros de baixa massa molar, predominantemente formados por isobutileno e baixo teor de buteno e são utilizados como plastificantes para alguns tipos de polímeros, como polietileno de baixa densidade para aplicação como filme esticável (stretch film)^[4,5], promovendo uma maior flexibilidade e elasticidade.

Os trabalhos pioneiros sobre o uso de poliisobutenos como plastificantes para o PP foram os desenvolvidos independentemente por Sanders^[4] e Khungar^[5]. Eles investigaram o efeito plastificante dos polibutenos nas propriedades mecânicas de filmes de PP, tendo observado uma redução no módulo elástico e aumento no índice de fluidez, fatores que indicam uma ação plastificante. Entretanto, os autores citados não exploraram a influência deste aditivo nas propriedades térmicas, cristalinidade e sua miscibilidade com o PP. Outros trabalhos que utilizam polibutenos como aditivos para o PP foram desenvolvidos recentemente^[6-8].

Produtos fabricados com misturas a base de polipropileno-polibuteno, têm uma vantagem ambiental sobre produtos de PVC plastificado, porque não produzem substâncias altamente danosas

à saúde durante a reciclagem e incineração. Além da aplicação como filme, em substituição ao PVC flexível, o PP plastificado pode ser também aproveitado em aplicações como peças rígidas (peças técnicas, utilidades domésticas, etc.) com ganhos de resistência ao impacto em temperatura ambiente e em baixas temperaturas.

O presente estudo tem como objetivo investigar a influência de polibutenos na microestrutura e propriedades do polipropileno isotático. Misturas foram produzidas utilizando três diferentes grades de plastificantes e em diferentes concentrações. Os produtos moldados foram avaliados quanto a fluidez, propriedades mecânicas e estrutura cristalina.

Experimental

Materiais

Utilizou-se o polipropileno homopolímero H 402 produzido pela Braskem S.A. Este grade possui médio índice de fluidez (7 g/10 min) e é aditivado com agente deslizante e antibloqueio, sendo indicado para produção de filmes técnicos para confecção de embalagens de uso geral, obtidos pelos processos de extrusão tubular e plana.

Três diferentes tipos de polibutenos foram empregados, denominados por PIB 10, PIB 30 e PIB 120, cujas características básicas estão apresentadas na Tabela 1. Todos foram fornecidos pela Polibutenos Indústrias Químicas e são grades comerciais, sem aditivo antioxidante.

Metodologia

Os compostos PP/PIB foram preparados empregando-se os PIB10, 30 e 120, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso, em bateladas de 50 g. A mistura foi realizada no misturador interno Reomix 600 acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, nas seguintes condições: Temperatura da mistura: 190 ± 2 °C. tempo de mistura: 10 minutos e rotação dos rotores: 50 rpm.

Inicialmente os grânulos do PP puro foram moídos e adicionados ao misturador. Após 100 segundos de mistura, foram adicionados as respectivas concentrações dos PIB's utilizando-se seringas. Após a mistura, a massa polimérica foi triturada em um moinho de facas. As misturas moídas foram então prensadas em prensa hidráulica dotada de aquecimento elétrico utilizando-se moldes de alumínio. Obteve-se placas planas com 1mm de espessura utilizando-se uma temperatura de 190 °C e tempo de moldagem de 6 minutos. Após o tempo de compressão o molde foi transferido para uma prensa fria e resfriado durante 2 minutos.

Após mistura e processamento, as blendas foram caracterizadas por Índice de fluidez (IF), propriedades tênséis, difração de raios-X, DSC e microscopia eletrônica de varredura. O índice de fluidez foi realizado conforme ASTM D-1238 L em equipamento Tinius Olsen modelo MP600 operando a 230 °C e com peso de 2,16 kg. Os ensaios mecânicos de tração foram conduzidos em máquina universal de ensaios LLOYD LR 10K na velocidade de 5mm/min após condicionamento por 24 horas a 23 °C. Foram obtidos resultados de tensão de escoamento e módulo elástico, com base na norma ASTM D-882, em corpos de prova em formato de fitas.

As análises por difração de raios-X foram realizadas em amostras removidas das placas moldadas e utilizando equipamento Shimadzu XRD-6000, operando com fonte $\text{CuK}\alpha$ a 40KV. Dois ensaios foram realizados para obtenção de um valor médio. O cálculo da cristalinidade foi determinado de acordo com o procedimento de Weidinger e Hermans^[9]. Realizou-se também ensaios por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando

um equipamento TA 2910 sob atmosfera de nitrogênio e com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

Os corpos de prova moldados por compressão foram fraturados criogenicamente e suas superfícies de fratura foram recobertas com outro e inspecionadas por um microscópio eletrônico de varredura DSM 960 Zeiss, operando a 10KV.

Resultados e Discussão

Índice de fluidez (IF)

Os plastificantes geralmente atuam diminuindo a viscosidade do sistema pelo aumento da mobilidade das macromoléculas^[10]. Dependendo da concentração utilizada, podem também atuar reduzindo a fricção entre a massa polimérica e as paredes do equipamento, de forma semelhante aos lubrificantes externos. Caso um ou ambos os efeitos aconteçam, tem-se um aumento no índice de fluidez.

O efeito dos vários tipos de polibutenos, nas concentrações de 3, 5 e 7%, no IF do PP estão apresentados na Figura 1. Observa-se um forte aumento na fluidez para as concentrações até 5% de aditivo, resultado da diminuição da viscosidade da massa fundida. Efeito semelhante foi observado anteriormente^[8]. Acima de 5%, os dados parecem estar menos consistentes, podendo-se também associar a redução na fluidez na concentração de 7% com a ocorrência de sobre lubrificação, como consequência do excesso de aditivo para as misturas contendo PIB 10 e 120. No processo de extrusão monorotora, um material sobre lubrificado apresenta queda no torque, pressão e vazão, depois de atingida determinada velocidade de rosca^[11]. Em concentrações superiores a 5%, o plastificante, em excesso, pode ter apresentado uma migração acentuada para a superfície entre a massa fundida e o parede do cilindro do plastômetro. Isso reduziria a fricção entre as macromoléculas e o metal, reduzindo os efeitos de pseudoplasticidade e, portanto, diminuindo a queda na viscosidade do fundido^[12].

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

Grade	Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	Massa Molar (g/mol)
PIB 10	20,3	480
PIB 30	644	1250
PIB 120	2472	1600

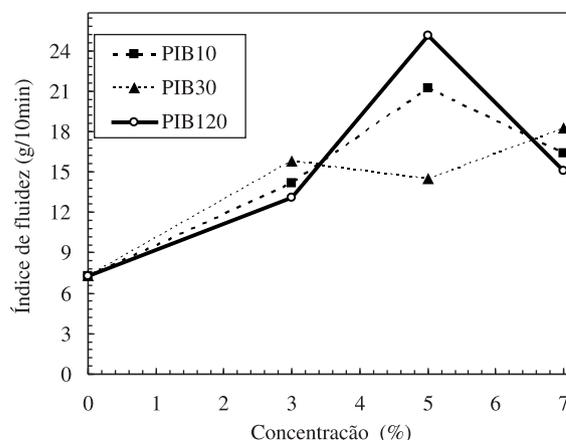


Figura 1. Efeito do teor de PIB no índice de fluidez do PP.

Módulo elástico

Os resultados apresentados na Figura 2 mostram que os polibutenos, em todas as concentrações aqui empregadas (3, 5 e 7% em peso), provocaram a diminuição do módulo elástico do PP, tornando-o mais flexível. Este comportamento pode ser explicado pela ação plastificante do PIB, que atua na fase amorfa do PP, inserindo-se entre suas macromoléculas e favorecendo o deslizamento e mobilidade molecular. A maior facilidade de deformação do PP em presença de polibuteno foi também observada por Nase et al.¹⁷. O efeito de redução no módulo elástico é, de fato, uma das principais diferenças entre lubrificante e plastificante. Esses dois tipos de aditivos atuam de modo semelhante nos aspectos de fluxo, mas o lubrificante apresenta pouca influência nas propriedades mecânicas, enquanto que o plastificante reduz consideravelmente a rigidez do material²¹. Os resultados da Figura 2 mostram que o PIB 10 reduziu o módulo elástico do PP em mais de 30%.

Tensão de escoamento

Os resultados de tensão de escoamento estão apresentados na Figura 3 e mostram que os PIB10, 30 e 120, em todas as concentrações aqui empregadas (3, 5 e 7% em peso), provocaram a diminuição da tensão de escoamento do PP. Este comportamento pode ser explicado de maneira análoga ao que ocorre com o módulo elástico, já descrito. O PIB10 mostrou-se mais eficiente, promovendo uma maior queda da tensão de escoamento quando comparado aos PIB30 e 120. Na concentração de 7%, a queda na tensão de escoamento chegou a cerca de 20%, considerando o desvio padrão da análise. O comportamento pontual do PIB30 na concentração de 3%, apresentando maior desvio padrão em relação aos demais pontos da curva, não está muito claro, podendo estar associado ao efeito de antiplastificação, fenômeno em que o plastificante em baixas concentrações promove elevação da resistência à tração pela possível criação de cristallitos que atuam como reticuladores físicos¹¹³.

Analisando a influência do PIB10, entre as concentrações de 5 e 7%, observa-se a diminuição da tensão de escoamento em 20%, enquanto que a diminuição no módulo elástico foi de 32%. Pode-se considerar 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

Os difratogramas obtidos com as várias composições de PIB 10 estão mostrados na Figura 4. Observa-se um padrão típico do polipropileno monoclinico, com as reflexões mais intensas correspondendo aos planos (110) e (040)¹⁴⁴. Com a presença de polibuteno, a estrutura cristalina não foi alterada, mantendo-se as mesmas reflexões características do PP. Pelos difratogramas observa-se também que a posição dos ângulos de reflexão mantiveram-se inalteradas, indicando que manutenção dos parâmetros cristalográficos da estrutura monoclinica do PP. Vale destacar que um estudo da literatura⁶¹ sugeriu que o polibuteno pode ser incorporado no cristal do polipropileno. Isso pode ter acontecido no presente estudo (ver dados de DSC posteriormente), embora sem alteração nos parâmetros de célula unitária em função da similaridade química entre os componentes.

A partir dos difratogramas o grau de cristalinidade foi determinado e os resultados estão mostrados na Figura 5. Esta análise foi executada para dois grupos de amostras. Os dados mostram evidente tendência de redução no grau de cristalinidade com o aumento da concentração do PIB10. Pode-se atribuir esse

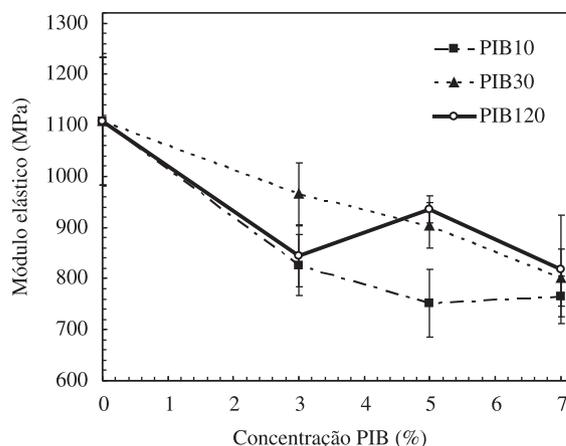


Figura 2. Efeito do teor de PIB no módulo elástico do PP.

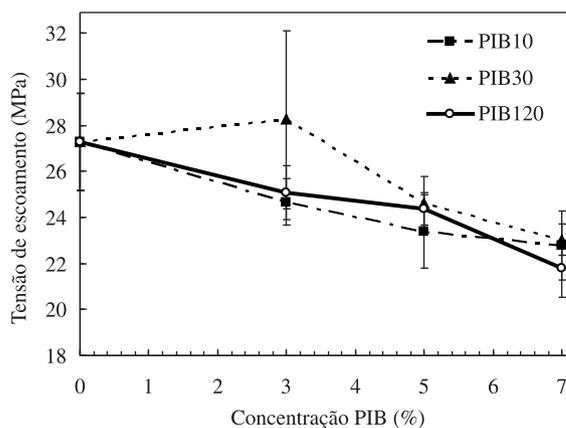


Figura 3. Efeito do teor de PIB na tensão de escoamento do PP.

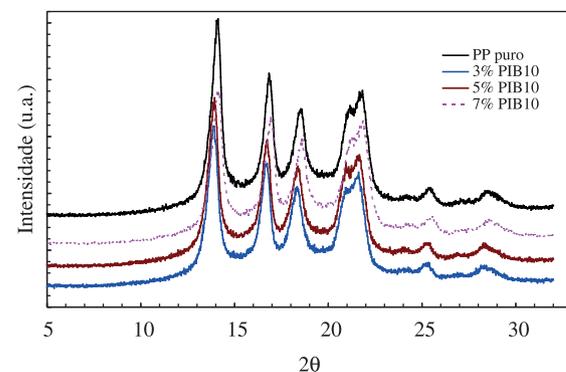


Figura 4. Difratogramas de raios-X do PP e suas misturas com PIB 10.

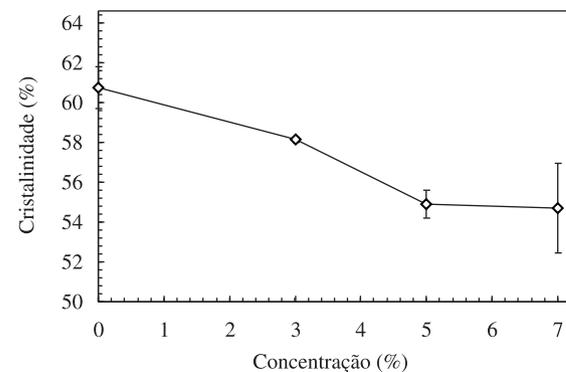


Figura 5. Efeito do PIB10 na cristalinidade do PP obtida por difração de raios-X.

efeito à ação solvente do polibuteno no polipropileno, atuando como impurezas na massa polimérica e, portanto, reduzindo a cristalizabilidade. Trata-se de um efeito comum que ocorre com as blendas miscíveis e aditivos solúveis^[15]. A menor cristalinidade do PP pela presença de polibuteno pode também contribuir para a redução observada nas propriedades mecânicas (Figuras 2 e 3).

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas na fusão e cristalização do PP puro e suas blendas com o PIB10 e os resultados mostrados na Figura 6. Os termogramas de fusão mostraram um leve deslocamento do pico (convencionalmente considerado como T_m) para valores

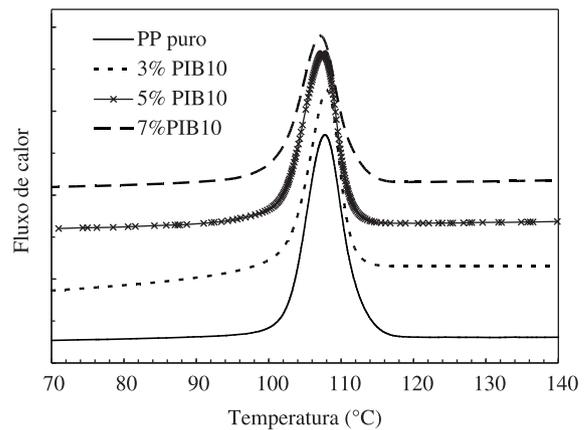
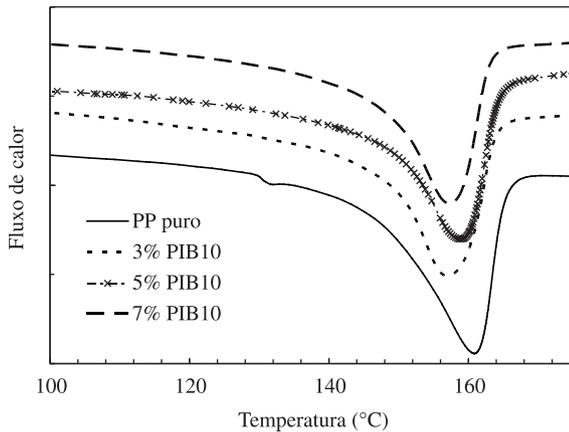
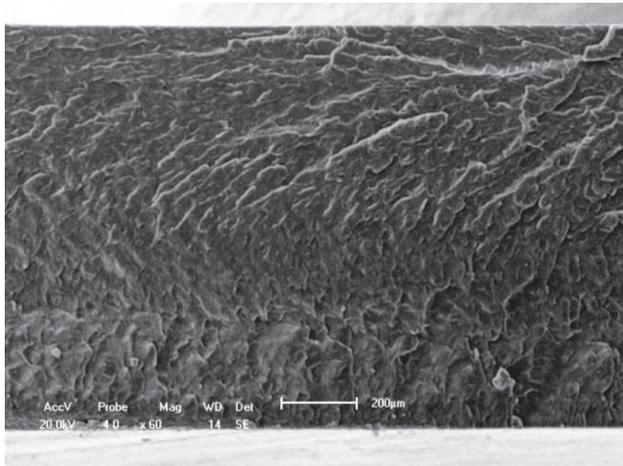
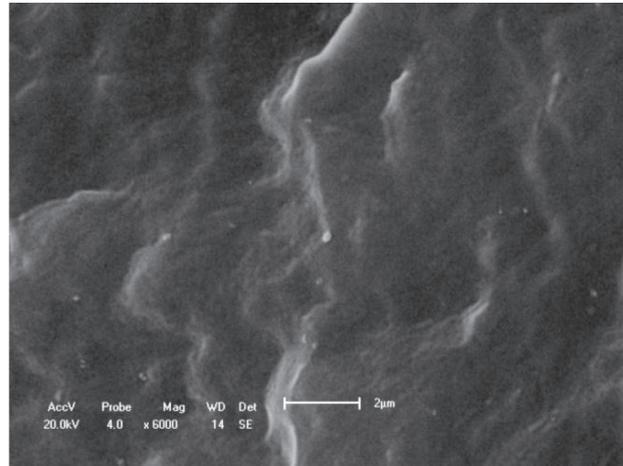


Figura 6. Efeito do PIB10 nos termogramas de fusão e cristalização do PP.

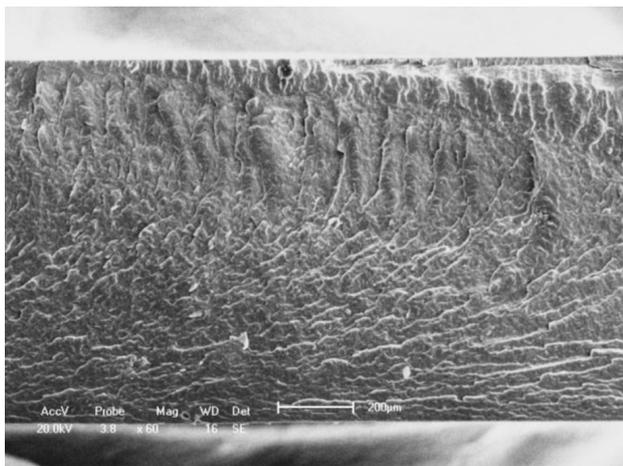


(a)

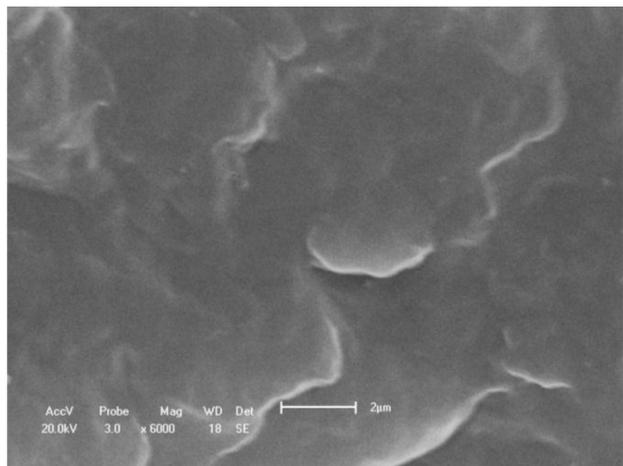


(b)

Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do PP puro em duas ampliações.



(a)



(b)

Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do PP com 5% do PIB 120 em duas ampliações.

mais baixos. A T_m do PP reduziu de 161 °C para 157,5 °C na presença de 7% de polibuteno. Como a redução na temperatura de fusão está frequentemente associada ao grau de perfeição dos cristais^[16], sugere-se que as moléculas de polibuteno tenham sido incorporadas à estrutura cristalina do PP^[6], reduzindo o seu grau de perfeição. Os termogramas de cristalização (também mostrados na Figura 6) mostram que a temperatura de pico foi pouco alterada com a presença do segundo componente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentados através das micrografias, ilustradas pelas Figuras de 7 e 8. As micrografias da composição PP/5% PIB120, Figura 8, comparadas com as do PP Puro, Figura 7, evidenciam ocorrência de miscibilidade, pois não são observadas zonas de separação de fase, ou seja, as superfícies de fratura apresentam características semelhantes entre si. Comportamento semelhante foi observado para as demais composições de PP/PIB's estudados, assim como por outros dados da literatura^[7,17].

Conclusões

Os polibutenos empregados neste trabalho atuaram como plastificantes no polipropileno homopolímero, reduzindo a viscosidade e aumentando sua flexibilidade. Observou-se que há uma estreita relação entre concentração e massa molar do PIB que afetam o índice de fluidez. Para todos os plastificantes empregados houve uma tendência de aumento do índice de fluidez nas concentrações até 5%, enquanto que na concentração de 7% observou-se efeito de sobrelubrificação. O PIB120 na concentração de 5% em peso foi o que mostrou maior queda na viscosidade do fundido. Os PIB's proporcionaram queda na tensão de 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 tensão de escoamento, o que é desejável para muitas aplicações. Observou-se uma tendência de queda do grau de cristalinidade e temperatura de fusão com o aumento da concentração do PIB10. As micrografias (MEV) das composições sugerem a ocorrência de miscibilidade entre as fases presentes.

Referências Bibliográficas

1. Maier, C. & Clafut, T. - "Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook", Plastics Design Library, Norwich (1998).
2. Rabello, M. S. - "Aditivação de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo (2000).
3. Rodolfo Junior, A.; Nunes, L. R. & Ormanji, W. - "Tecnologia do PVC", Pro Editores, São Paulo (2006).
4. Sanders, M. R. - "Antec" (1990).
5. Khungar, S. L. - "Flexible Films of Polypropylene Plasticized with Amoco Polybutenes", GTSR-119. Amoco Chemicals (1995).
6. De Rosa, C.; Aurimemma, F.; Vollaro, P.; Resconi, L.; Guidotti, S. & Camurati, I. - *Macromolecules*, **44**, p.540 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/ma102534f>
7. Nase, M.; Zankel, A.; Langer, B.; Baumann, H. J.; Grellmann, W. & Poelt, P. - *Polymer*, **49**, p.5458 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.10.004>
8. Zarch, F. S.; Jahani, Y.; Haghighi, M. N. & Morshedjan, J. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, p.2036 (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/app.34903>
9. Weidinger, A. & Hermans, P. H. - *Makromol. Chem.*, **50**, p.98 (1961). <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1961.020500107>
10. Zweifel, H. - "Plastics Additives Handbook", Hanser, Munich (2001).
11. Gachter, R. & Muller, H. - "Plastics Additives Handbook", Hanser, Munich (1985).
12. Manrich, S. - "Processamento de Termoplásticos", Artliber, São Paulo (2005).
13. Titow, W. V. - "PVC Technology", Elsevier, New York (1984). <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-5614-8>
14. Rabello, M. S. & White, J. R. - *Polymer*, **38**, p.6389 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00214-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00214-0)
15. Martuscelli, E.; Pracella, M. & Crispino, L. - *Polymer*, **24**, p.693 (1983). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90005-8](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(83)90005-8)
16. Wunderlich, B. - "Macromolecular Physics. Vol. 3. Crystal Melting", Academic Press, New York (1980).
17. Wolak, J. E. & White, J. L. - *Macromolecules*, **38**, p.10466 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ma052162r>

Enviado: 02/03/12

Aceito: 13/04/12