



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

***EFEITO DE POLIBUTENOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS
DO POLIPROPILENO***

Uédson Alexandre do Nascimento

Campina Grande-PB
Setembro/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

***EFEITO DE POLIBUTENOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS
DO POLIPROPILENO***

UÉDSON ALEXANDRE DO NASCIMENTO

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Profº Dr. Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande-PB
Setembro/2009



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

N244e Nascimento, Uédson Alexandre do
Efeito de polibutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno / Uédson Alexandre do Nascimento — Campina Grande, 2009.
62 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Referências.
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabelo.

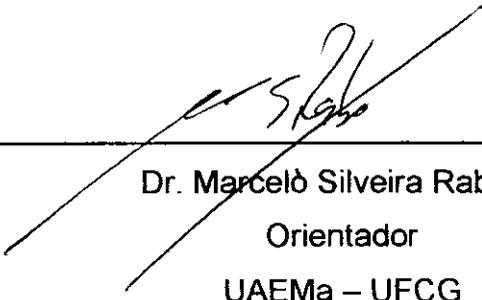
1. Polibuteno 2. Polipropileno 3. Plastificação I. Título.

CDU 678.742.3(043)

**EFEITO DE POLIBUTENOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS
DO POLIPROPILENO.**

Uédson Alexandre do Nascimento

Dissertação Aprovada em 08/09/2009 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Marcelò Silveira Rabello
Orientador
UAEMa – UFCG

Renate Maria Ramos Wellen

Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen
Examinador Externo
DEQ/UFPE



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
Examinador Interno
UAEMa/UFCEG

CURRÍCULUM VITAE

Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Campus II (1992).

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Maria Auxiliadora e à minha filha Mariana, pela dedicação, paciência, compreensão, carinho e amor, que me motivaram para a realização deste sonho.

Aos meus pais, José Alexandre e Albanita, a todos os meus irmãos e familiares, que me incentivaram, apoiaram e inspiraram nesta caminhada até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me permitiu chegar até aqui, me dando força, saúde e coragem para enfrentar os desafios desta vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello, fonte de inspiração, profissional competente, pela dedicação e paciência a mim dispensados.

À minha madrinha profissional, que me abriu as portas para o primeiro emprego, Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, fonte de inspiração, profissional competente, por tudo o que me ensinou, desde a graduação, até aqui.

Aos professores que ministraram as aulas deste curso, Thomás Jeferson, Edcleide Araújo, Suédina Lima, Rômulo Navarro, Walman Castro, pela dedicação, competência e companheirismo.

À Braskem, em especial aos meus então líderes diretos, Alessandro Bernardi e Robson Cavalcante, pelo apoio financeiro e material, que possibilitaram a realização deste projeto.

À Polibutenos S.A., em especial ao Eng^o Cesare Dinucci, pelo apoio e material doado para realização deste trabalho.

Ao SENAI – CIMATEC (BA) pela parceria com a UFCG e com as empresas que possibilitaram a realização deste curso.

Aos companheiros e colegas de curso, Allan, Alpire, Carlos, Charles, Edmundo, Ednaldo, Josiane, Joyce, Leonardo, Leoni, Nayara, Mateus, Rodrigo, Rômulo, Rubens, Tatiana e Zora, pelo companheirismo, amizade, empenho e alegria durante as aulas.

Ao laboratório da Braskem em Camaçari-BA, em especial a Bernadete Argolo, Patrícia Freitas e Walber Nascimento (estagiário), pela dedicação na realização das análises.

Ao Eng.^o Gustavo Arante, então aluno de iniciação científica, pela amizade, dedicação e apoio, na realização dos compostos e análises executados neste trabalho.

EFEITO DE POLIBUTENOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO POLIPROPILENO

RESUMO

Neste trabalho investigou-se o efeito plastificante de polibutenos (PIB), de massas molares variando de 480 a 1.600g/mol, no polipropileno (PP) homopolímero (grade para filme). Composições com 0, 3, 5 e 7% dos PIB10 (480g/mol), PIB30 (1.250g/mol) e PIB120 (1.600g/mol) foram preparadas em misturador interno, onde também foram obtidas as curvas de torque em função do tempo de mistura. Foram confeccionados corpos-de-prova para a realização dos ensaios laboratoriais de resistência à tração, dureza Shore D, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios 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 tensão de escoamento, módulo elástico e dureza Shore D. Os termogramas de DSC mostraram o deslocamento dos picos de fusão (T_m) para temperaturas menores e os de cristalização (T_c) para temperaturas maiores, o que é um indicativo do efeito plastificante dos PIB's sobre o PP. As análises de DRX comprovaram a queda no grau de cristalinidade (X_c) das misturas PP/PIB. As micrografias (obtidas por MEV) não evidenciaram a ocorrência de separação de fase, comprovando a miscibilidade das misturas empregadas. As análises de IF confirmam o efeito lubrificante interno dos PIB's, através do aumento do índice de fluidez das misturas e possível efeito de sobrelubrificação em concentrações mais elevadas. Por FTIR não foram identificados subprodutos de degradação termoxidativa oriundas do processo de mistura.

**EFFECT OF POLYBUTENES IN MECHANICAL AND PHYSICAL
PROPERTIES OF POLYPROPYLENE**

ABSTRACT

This study investigated the effect of plasticizer polybutene (PIB) of molecular weights ranging from 480 to 1.600g/mol in polypropylene homopolymer (film grade). Compositions of 0, 3, 5 and 7% of PIB10 (480g/mol), PIB30 (1.250g/mol) and PIB120 (1.600g/mol) were prepared in internal mixer, which were also obtained the curves of torque versus time for the mixtures. Were made samples for the laboratory tests of tensile strength, Shore D hardness, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), infrared with Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and rate of flow (MI). The results of mechanical tests showed the effect of plasticizer's PIB, compared with the pure PP, with a drop in tensile strength, elastic modulus and Shore D hardness. The DSC thermograms showed the displacement of melting peak (T_m) to lower temperatures and crystallization (T_c) to higher temperatures, giving a further indication of the effect of plasticizer's PIB on the PP. 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, confirming the miscibility of mixtures used. The MI analysis confirm the effect of internal lubricant's of PIB, by increasing the rate of flow of mixtures and promoting overlubrication effect in higher concentrations. By FTIR were not identified thermoxidative degradation from the process of mixing.

PUBLICAÇÕES

Rabello, M. S., Nascimento, U. A., Timóteo, G. A. - Efeito de polibutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno. In: 10° Congresso Brasileiro de Polímeros, 10, 2009, Foz do Iguaçu - PR. Campina Grande - PB: UFCG, 2009.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO.....	III
ABSTRACT.....	IV
PUBLICAÇÕES.....	V
SUMÁRIO.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	IX
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1 Revisão bibliográfica geral.....	4
3.1.1 Polipropileno.....	4
3.1.2 Polibutenos.....	7
3.1.3 Plastificantes.....	8
3.1.4 Blendas poliméricas.....	11
3.2 Revisão bibliográfica específica.....	14
3.2.1 Plastificação do polipropileno (PP).....	14
3.2.2 Plastificação do poli(ácido láctico) (PLA).....	17
3.2.3 Plastificação do poliéster insaturado (UP).....	19
4. Materiais e métodos.....	20
4.1 Materiais.....	20
4.1.1 Polipropileno.....	20
4.1.2 Polibuteno.....	20
4.2 Método.....	21
4.3 Caracterização das amostras.....	22
5. Resultados e discussão.....	27
5.1 Reometria de torque.....	27
5.2 Índice de fluidez (IF).....	33
5.3 Propiedades mecânicas.....	35
5.3.1 Módulo elástico.....	35
5.3.2 Tensão de escoamento.....	36
5.3.3 Dureza Shore D.....	38
5.4 Difração de raios X (DRX).....	39
5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
5.6 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	45
6. Conclusão.....	51
7. Referências bibliográficas e literatura.....	53
Anexo I.....	57
Anexo II.....	58
Anexo III.....	59
Anexo IV.....	60
Anexo V.....	61
Anexo VI.....	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Grades de polibutenos utilizados neste trabalho e suas principais propriedades físicas.....	20
Tabela 2 – Propriedades físicas dos polibutenos da Polibutenos S.A.....	57
Tabela 3 - Propriedades químicas dos polibutenos da Polibutenos S.A.....	58
Tabela 4 – Principais características dos polibutenos (PIB) da Polibutenos S.A.....	59
Tabela 5 – Aplicações dos polibutenos.....	60
Tabela 6 – Efeito dos PIB's no módulo elástico do PP.....	62
Tabela 7 – Efeito dos PIB's na tensão de escoamento do PP.....	62
Tabela 8 – Efeito dos PIB's na dureza Shore D do PP.....	62
Tabela 9 – Efeito dos PIB's na temperatura de fusão do PP.....	62
Tabela 10 – Efeito dos PIB's na temperatura de cristalização do PP.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da estrutura do polipropileno (a) isotático; (b) sindiotático; (c) atático.....	4
Figura 2 – Estrutura do isobuteno e poliisobuteno (ou polibuteno).....	7
Figura 3 – Representação esquemática de: a) blenda miscível (mistura em escala molecular), b) blenda imiscível (sistema bifásico).....	12
Figura 4 – Diagrama típico propriedade x composição.....	13
Figura 5 – Exemplo de difratograma esquemático mostrando o procedimento para cálculo do grau de cristalinidade.....	24
Figura 6 – Efeito da concentração de PIB10 no torque do PP.....	28
Figura 7 – Efeito da concentração de PIB30 no torque do PP.....	29
Figura 8 – Efeito da concentração de PIB120 no torque do PP.....	30
Figura 9 – Efeito de 3% da concentração de PIB no torque do PP.....	31
Figura 10 – Efeito de 5% da concentração de PIB no torque do PP.....	32
Figura 11 – Efeito de 7% da concentração de PIB no torque do PP.....	33
Figura 12 – Efeito da concentração de PIB no índice de fluidez do PP.....	34
Figura 13 – Efeito da concentração de PIB no módulo elástico do PP.....	36
Figura 14 – Efeito da concentração de PIB na tensão de escoamento do PP.....	37
Figura 15 – Efeito da concentração de PIB na dureza Shore D do PP.....	38
Figura 16 – Difratogramas de DRX do PP puro e nas composições de 3, 5 e 7% em peso do PIB10.....	39
Figura 17 – Efeito do PIB10 na cristalinidade do PP.....	40
Figura 18 – Imagem de MEV para o PP puro, utilizando dois diferentes aumentos.....	41
Figura 19 – a) Imagem de MEV PP / 3%PIB10, utilizando dois diferentes aumentos.....	41
Figura 20 – a) Imagem de MEV PP / 5%PIB10, utilizando dois diferentes aumentos.....	41
Figura 21 – a) Imagem de MEV PP / 7%PIB10, utilizando dois diferentes aumentos.....	42
Figura 22 – a) Imagem de MEV PP / 5%PIB30, utilizando dois diferentes aumentos.....	42
Figura 23 – a) Imagem de MEV PP / 5%PIB120, utilizando dois diferentes aumentos.....	42
Figura 24 – FTIR do PP Puro comparado com 3% PIB10,30 e 120.....	44
Figura 25 – FTIR do PP Puro comparado com 5% PIB10,30 e 120.....	44
Figura 26 – FTIR do PP Puro comparado com 7% PIB10,30 e 120.....	44
Figura 27 – Efeito do PIB na temperatura de fusão do PP.....	45
Figura 28 – Efeito do PIB na temperatura de cristalização.....	46
Figura 29 – a) Termogramas de fusão do PP Puro e com 3% de PIB10, 30 e 120, b) Termogramas de cristalização do PP Puro e com 3% de PIB10, 30 e 120.....	48
Figura 30 – a) Termogramas de fusão do PP Puro e com 5% de PIB10, 30 e 120, b) Termogramas de cristalização do PP Puro e com 5% de PIB10, 30 e 120.....	49
Figura 31 – a) Termogramas de fusão do PP Puro e com 7% de PIB10, 30 e 120, b) Termogramas de cristalização do PP Puro e com 7% de PIB10, 30 e 120.....	50
Figura 32 – Comportamento do torque das quatro misturas da composição PP/3%PIB10.....	61
Figura 33 – Comportamento do torque das quatro misturas da composição PP/7%PIB10.....	61

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_{am} - área sob o background amorfo
 A_{cr} - área sob o background cristalino
AGM - monolaurato de acetil glicerol
ASTM - American Society for Testing and Materials
 $CaCO_3$ - carbonato de cálcio
CP - corpo-de-prova
CP's - corpos-de-prova
CR - reologia controlada
DBS - sebacato de dibutila
DMTA - análise dinâmico-mecânica
DOP - dioctil ftalato
DPM - distribuição de massa molar
DRX - difração de raios X
DSC - Calorimetria exploratória diferencial
EPDM - elastômero de dieno-propileno-etileno
FDA - Food and Drug Administration
FTIR - infravermelho por transformada de Fourier
IF - índice de fluidez
IPN - reticulados poliméricos interpenetrantes
MEV - microscopia eletrônica de varredura
MI - Melt Index
 M_w - massa molar ponderal
MW - Massa Molar
PBOH - poli(1,3 - butanodiol)
PC - Policarbonato
pcr - partes por cem de resina
PE - polietileno
PEG - polietileno glicol
PEG's - polietileno glicóis
PIB - polibuteno
PIB's - polibutenos
PIB10 - polibuteno com massa molar de 480g/mol
PIB120 - polibuteno com massa molar de 1600g/mol
PIB30 - polibuteno com massa molar de 1250g/mol
PLA - poli(ácido láctico)
PMMA - poli(metacrilato de metila)
PP - polipropileno
PVC - poli(cloreto de vinila)
SEBS - copolímero em bloco estireno-etileno/butadieno-estireno
 T_c - temperatura de cristalização

TCP - tricresil fosfato
TiO₂ – dióxido de titânio
T_g – temperatura de transição vítrea
T_m – temperatura de fusão
T_{m1} – temperatura de fusão 1^a corrida
T_{m2} – temperatura de fusão 2^a corrida
Ton - tonelada
UP - poliéster insaturado
X_c – grau de cristalinidade
δ - parâmetro de solubilidade
ε' - constante dielétrica

1. INTRODUÇÃO

Um volume expressivo de polipropileno (PP) é usado para a produção de embalagens flexíveis, como filmes, e peças rígidas, como baldes industriais para produtos alimentícios (maionese, margarina, azeitona, etc) e também para produtos não alimentícios (tinta, óleo, graxa, 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 a sua mais elevada cristalinidade e maior temperatura de transição vítrea (T_g) quando comparado com os tipos copolímero heterofásico ou randômico. Com isto 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). O emprego de PP copolímero, para aplicação em produtos de menor valor agregado, torna-se inviável. Um procedimento pouco empregado e pouco estudado para alcançar estas propriedades é através da incorporação de polibutenos, que atuam como aditivo plastificante para o PP homopolímero (Sanders, 1990).

Os polibutenos (PIB) aqui empregados, são copolímeros de baixa massa molar, 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 de processamento e aumenta a flexibilidade do material.

Uma das maneiras de medir a flexibilidade dos materiais é através do seu módulo elástico. Quanto maior a queda observada no módulo elástico do material, maior a flexibilidade proporcionada. Polibutenos são bons

plastificantes para o polipropileno e dependendo da sua massa molar média e distribuição de massa molar, 2 a 20% de polibuteno pode ser incorporado ao polipropileno para obtenção de efeito plastificante adequado. Quanto mais alta a massa molar do polibuteno, mais baixa deve ser a concentração utilizada 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 encontramos, na literatura, outros trabalhos que explorassem o uso de outros tipos de plastificantes para o PP.

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o principal polímero plastificado, correspondendo a mais de 80% do consumo de plastificantes atualmente. Embora alguns polímeros possam ser aditivados com plastificantes, apenas o PVC apresenta a capacidade de receber grandes quantidades deste aditivo (Rabello, 2000). O filme de polipropileno-polibuteno, tem uma vantagem ambiental sobre o filme de PVC plastificado, porque não produz 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 (baldes, potes, frascos, etc) com ganhos de resistência ao impacto em temperatura ambiente e em baixas temperaturas.

2. OBJETIVOS

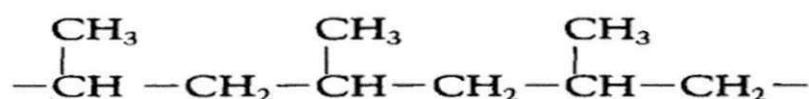
O uso de polibuteno como plastificante para o polipropileno é um procedimento pouco empregado e pouco estudado, tanto pela indústria quanto pelos centros de pesquisa. Este trabalho pretende investigar a viabilidade deste procedimento e atestar o efeito plasticante dos PIB's sobre o PP, através das análises 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 baldes industriais (embalagem para o setor alimentício e químico), sendo alternativa ao PP copolímero heterofásico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

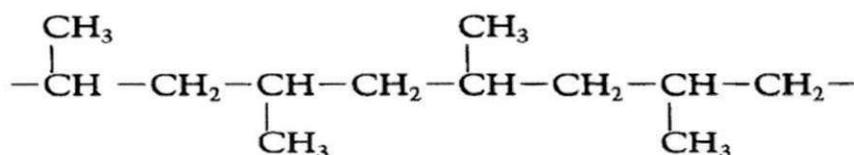
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

3.1.1 Polipropileno

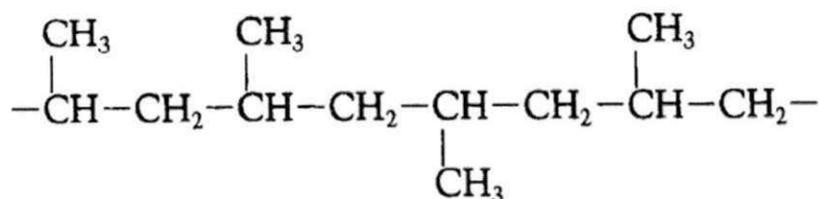
O polipropileno (figura 1) é um termoplástico semicristalino linear, pertencente à classe das poliolefinas, sintetizado a partir do mecanismo de polimerização por adição do monômero propeno, usando um sistema catalítico estereoespecífico, formando cadeias longas. Este sistema catalítico controla a posição de entrada do grupo metila na cadeia polimérica do polipropileno de forma ordenada (Polibrasil, 2005).



(a)



(b)



(c)

Figura 1 - Esquema da estrutura do polipropileno (a) isotático; (b) sindiotático; (c) atático.

(Fonte: Ram, 1997)

É no processo de polimerização que o polímero terá definido a sua massa molar e distribuição de massa molar - em alguns casos, modificações posteriores podem gerar produtos de reologia controlada (CR). A taticidade confere diferentes formas isoméricas, em virtude da presença do grupo metila na lateral da estrutura molecular do PP, o que causa um impedimento estérico impossibilitando que estas cadeias cristalizem-se em zig-zag, a exemplo do polietileno, mais sim na forma de hélice, cujo passo apresenta rotação no sentido horário ou anti-horário (Polibrasil (1989), citado por Morais, 1997). Na configuração isotática (figura 1a), todos os grupos metila estão dispostos ordenadamente em um lado da estrutura molecular do PP. Na configuração sindiotática (figura 1b), todos os grupos metila estão dispostos ordenadamente de um lado e do outro da estrutura molecular. Já na configuração atática (figura 1c) os grupos metila estão dispostos desordenadamente na lateral da estrutura molecular. A forma isomérica isotática é predominante nos polímeros comerciais. Este sistema é composto, em média, por 95% de polipropileno isotático e 5% de polipropileno atático e sindiotático (Polibrasil (1989), citado por Morais, 1997).

Os tipos de polipropileno disponíveis englobam homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos ou bloco. Os homopolímeros são mais rígidos e mais resistentes a temperaturas mais elevadas do que os copolímeros, mas sua resistência ao impacto é inferior, principalmente em temperaturas abaixo de zero grau Celsius (0°C). O homopolímero apresenta uma única temperatura de transição vítrea (T_g) que varia em torno de -10 a -20°C, enquanto que os copolímeros em bloco podem apresentar duas T_g 's; uma referente aos domínios amorfos da fase polipropileno, outra referente aos domínios amorfos formados pelo outro bloco. Os copolímeros randômicos apresentam uma única T_g que varia em função da composição. O grau de cristalinidade do PP situa-se entre 45 e 60%. Apesar do seu elevado grau de cristalinidade o polipropileno apresenta uma baixa densidade (0,905g/cm³). Embora a rigidez inerente aos homopolímeros seja alterada pela copolimerização, os copolímeros randômicos têm melhor transparência e maior resistência ao impacto. No caso dos copolímeros heterofásicos a resistência ao impacto é muito melhor, mesmo em baixas temperaturas, quando comparados com o polipropileno homopolímero ou

randômico, porém com perda de transparência. Os copolímeros também conferem maior flexibilidade em aplicações como filmes. Todo polipropileno, incorpora sistemas de aditivos padronizados para fornecer o melhor equilíbrio entre custo e desempenho. Os aditivos são escolhidos para aproveitar os efeitos positivos e evitar os negativos. Os seguintes tipos são os mais comuns: antioxidantes primários e secundários, deslizantes, antibloqueios e nucleantes (Polibrasil, 2005).

O polipropileno é um material termoplástico versátil, compatível com a maioria das técnicas de processamento e é usado em muitas e diferentes aplicações comerciais (Berins, 1991; Maier e Clafut, 1998). O custo moderado e as propriedades do polipropileno, contribuem para a forte taxa de crescimento do seu consumo. Devido a sua baixíssima densidade, uma das menores dentre todos os termoplásticos, uma menor quantidade de material é requerido para moldagem de artigos. Devido a sua elevada razão resistência/peso, é mais rígido do que outras poliolefinas. Ele tem a mais elevada temperatura de fusão (160 a 170°C) entre todas as “*commodities*” termoplásticas e melhor resistência ao calor do que outros termoplásticos de baixo custo. Contudo, o polipropileno não-modificado, torna-se quebradiço em baixas temperaturas. Sua excelente resistência química inclui resistência à maioria dos solventes orgânicos, exceto a agentes oxidantes fortes. Todavia, amolecimento ou inchamento pode ocorrer devido à permeação de solventes clorados e hidrocarbonetos. Sua boa resistência à fadiga torna-o largamente usado em peças com “efeito dobradiça”. Não é susceptível ao fenômeno do “*stress cracking*” (fissuramento sob tensão ambiental). Sua transparência é maior do que outras poliolefinas, e muitos tipos podem resistir ao processo de esterilização (Maier e Clafut, 1998).

O polipropileno está disponível em uma larga variedade de índices de fluidez (IF), indo de 0,3 a 1000g/10minutos e é facilmente reciclado. Pode ser processado empregando praticamente todos os métodos, incluindo moldagem por injeção, extrusão-sopro, extrusão, extrusão de filme plano e balão e termoformagem (Maier e Clafut, 1998).

Uma enorme quantidade de **grades** com propriedades variadas, tornam o polipropileno útil em aplicações tais como fibras, filmes, filamentos, peças injetadas para automóveis, embalagens rígidas (baldes, potes, frascos, etc),

equipamentos médicos e embalagens alimentícias (Berins, 1991; Maier e Clafut, 1998).

3.1.2 Polibutenos

Os Polibutenos (ou poliisobutenos) são polímeros líquidos, claros e brilhantes, disponíveis em várias faixas de viscosidade para uma ampla gama de aplicações, tais como: adesivos, lubrificantes, aditivos para embalagens, massas selantes, entre outros. Apresentam grande estabilidade química e resistência à oxidação pela luz em temperaturas moderadas. São obtidos quimicamente pela polimerização do isobuteno (Figura 2) contido em uma corrente rica em butenos, na presença de cloreto de alumínio utilizado como catalisador. Quimicamente, são hidrocarbonetos alifáticos mono-insaturados. A característica olefínica permite aos polibutenos reatividade química, possibilitando a fixação de outras funções químicas em sua molécula, tornando-o um composto versátil na obtenção de aditivos para lubrificantes e combustíveis, entre outros. Características físico-químicas especiais evidenciam as vantagens do uso dos polibutenos como alternativa econômica e segura aos usuários de polímeros de baixa massa molar (Polibutenos S.A., 2008).

Os polibutenos são praticamente atóxicos, não contendo aditivos e metais pesados. São aprovados pelo FDA (Food and Drug Administration) para diversas aplicações, incluindo produtos para contato com alimentos. As principais características dos polibutenos estão descritas nas tabelas 2 e 3 dos anexos I e II, respectivamente (Polibutenos S.A., 2008).

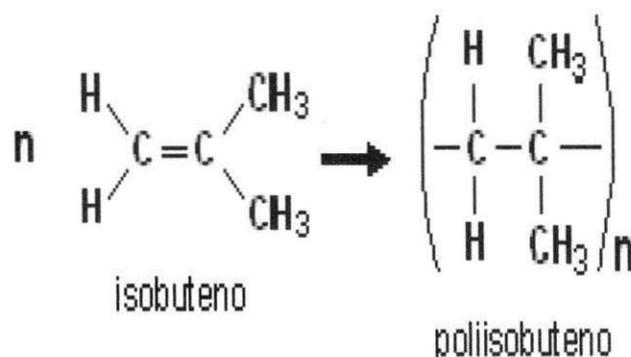


Figura 2 – Estrutura do isobuteno e poliisobuteno (ou polibuteno)

3.1.3 Plastificantes

Tanto técnica quanto economicamente, os aditivos formam uma grande e cada vez mais significativa, parte da indústria dos polímeros. Os plastificantes são responsáveis por cerca de um terço do mercado mundial de aditivos plásticos, em termos de consumo (Rahman e Brazel, 2004).

O efeito plastificante de óleos, graxas e bálsamos em resinas naturais quebradiças e vernizes é conhecido desde a antiguidade e tem sido aplicado há muito tempo (Gächter e Müller, 1990).

Plastificantes são aditivos amplamente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Em termos práticos, a plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Podem ser sólidos ou, como na maioria dos casos, líquidos de alto ponto de ebulição. Em geral, a adição do plastificante pode reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g), o módulo elástico do plástico, a resistência tênsil, a dureza, a densidade (cristalinidade), a viscosidade do fundido, a temperatura de fusão (T_m), dentre outras. Por outro lado, espera-se aumento da flexibilidade, da elongação na ruptura, da tenacidade, dentre outras (Gächter e Müller, 1990 ; Rabello, 2000 ; Rahman e Brazel, 2004).

Algumas vezes se verifica uma diminuição na elongação e um aumento na resistência tênsil e no módulo elástico quando se adicionam pequenas quantidades de plastificante – o oposto do esperado. Este fenômeno foi denominado **antiplastificação** e é muito comum em polímeros de cadeia rígida como PVC, policarbonato (PC), polisulfona, poliamida 66, PMMA, dentre outros (Gächter e Müller, 1990 ; Rabello, 2000). Este fenômeno pode estar associado a possível criação de cristalitos que atuam como reticuladores físicos (Rabello, 2000).

O PVC é o principal polímero plastificado, correspondendo a mais de 80% do consumo atual de plastificantes. Outros interesses surgiram nos últimos anos, com pesquisas visando o desenvolvimento de plastificantes para polímeros rígidos como o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polímeros semicristalinos como o polipropileno (Rabello, 2000).

Em polímeros semicristalinos, como no caso do polipropileno deste estudo, os plastificantes são incorporados na fase amorfa do polímero, enquanto que a estrutura e tamanho de algumas partes cristalinas permanecem inalteradas (Gächter e Müller, 1990; Rabello, 2000; Rahman e Brazel, 2004).

Um plastificante ideal deve ser altamente compatível com o polímero, estável em baixas e altas temperaturas, eficiente como lubrificante em um amplo intervalo de temperaturas, insensível à radiação ultravioleta solar, resistente à extração e migração, ser de baixo custo e deve atender às regulamentações de saúde e segurança (Gächter e Müller, 1990; Rabello, 2000).

Os plastificantes podem ser classificados como **externos** ou **internos**. Os **externos**, não alteram a natureza química das macromoléculas do polímero, pois as moléculas do plastificante não estão fixadas por ligação primária à cadeia do polímero e podem, portanto, serem perdidos por evaporação, migração ou extração (Rahman e Brazel, 2004). Os **plastificantes internos** compõem a estrutura do polímero e mantêm-se como parte do produto. Isto é conseguido através de copolimerização com um monômero que gere polímeros de menor T_g . A vantagem da plastificação interna sobre a externa, é que na plastificação interna não ocorre migração de moléculas (um dos principais problemas da adição de plastificantes), uma vez que o redutor de T_g , o comonômero, encontra-se ligado quimicamente à cadeia principal do polímero. Por outro lado, a plastificação externa tem a grande vantagem de possibilitar ao fabricante regular as características dos artigos em função dos teores e tipos de plastificantes adicionados, eliminando a necessidade de síntese de um novo polímero (Rabello, 2000).

Os plastificantes podem ainda ser classificados quanto à sua eficiência de atuação, em: **primários**, **secundários** e **extensores**. Os **plastificantes primários** são aqueles altamente compatíveis com o polímero, que gelificam rapidamente na temperatura de processamento, não exudam durante o uso e são utilizados como componente único ou majoritário. Os **plastificantes secundários** têm menor capacidade de gelificação e compatibilidade limitada, sendo recomendada uma combinação com os primários. Os **extensores** apresentam fraca capacidade de gelificação, tendem a exudar com extrema

facilidade e só são adequados para uso em quantidades limitadas e em conjunto com plastificantes primários (Gächter e Müller, 1990; Rabello, 2000; Rahman e Brazel, 2004).

Além de miscível com o polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema. Isto implica em uma similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes. A massa molar do plastificante deve ser alta o suficiente para que não seja vaporizado durante o processamento e nem apresentem difusão acentuada (Rabello, 2000).

A permanência do plastificante no polímero depende da sua volatilidade, susceptibilidade à migração e à extração por solventes. É necessário que o plastificante tenha baixa pressão de vapor e baixa taxa de difusão no polímero. A baixa volatilidade evita que haja a liberação de vapores durante o processamento e melhora também as características de longo prazo do material plastificado, especialmente quando sujeito a elevadas tensões e temperaturas durante o serviço. Nestas condições, há sempre o risco de haver degradação térmica, gerando produtos de decomposição de baixa massa molar (voláteis) e induzindo a degradação do polímero-base. As principais conseqüências deste efeito são: mudança de cor, formação de superfície pegajosa e odores (Rabello, 2000).

Os **problemas de migração** são muito comuns em artigos plastificados, o que pode ser visualizado como uma superfície “suada” e surgimento de trincas no decorrer do tempo, uma vez que o polímero volta a ser frágil com a retirada deste aditivo. Nos casos onde ocorre migração, deve-se ter um grande cuidado nas aplicações em artigos que entrem em contato com alimentos ou medicamentos. A presença de líquidos remove as moléculas de plastificantes por extração, podendo contaminar os produtos. Nestas aplicações, as normas oficiais devem ser observadas (Rabello, 2000).

A compatibilidade entre um plastificante e um polímero, como função da constituição química destes componentes, pode ser estimada por dois parâmetros: parâmetro de solubilidade (δ) e constante dielétrica (ϵ'). Alguns plastificantes com parâmetros de solubilidade e massas molares semelhantes podem conferir propriedades diferentes quando adicionados a um mesmo polímero. A constante dielétrica avalia as interações de dipolo e de pontes de hidrogênio presentes (Rabello, 2000).

A escolha do plastificante demanda experiência e a exata definição das propriedades desejadas do produto final. O processamento e as propriedades do polímero plastificado são fortemente afetados pelo tipo e quantidade do plastificante. Os seguintes pontos devem ser considerados (Gächter e Müller, 1990):

- Análise de custo por volume;
- Compatibilidade;
- Características de processamento;
- Propriedades térmicas, elétricas e mecânicas;
- Resistência a água, produtos químicos, intempérie, sujeira e micro-organismos;
- Toxicidade;
- Efeito nas propriedades reológicas.

3.1.4 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são misturas de pelo menos duas substâncias macromoleculares, homopolímeros ou copolímeros, na qual o conteúdo de um dos componentes seja maior que 2% em peso. As blendas poliméricas representam mais de 30% em peso do consumo de polímeros e apresentam um crescimento anual médio de 9%. As razões para aplicação de uma blenda polimérica variam desde a modificação de uma resina específica para melhoria de propriedades como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, resistência química, propriedades de barreira, resistência à abrasão, flamabilidade, ou melhoria na processabilidade, redução de custos em substituição a resinas de engenharia, dentre outras (Utracki, 1998).

Blendas podem ser obtidas por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN), onde dois polímeros são reticulados em presença do outro, sem que haja qualquer reação química entre eles, e por mistura mecânica (Manson e Sperling, (1976); Haje, (1989), citado Araújo, 2001). As misturas mecânicas (blenda mecânica) em geral são obtidas a quente, sob cargas cisalhantes, com os polímeros total ou parcialmente fundidos. As misturas poliméricas, em condições de equilíbrio, podem ser miscíveis ou

imiscíveis (Figura 3). A blenda é dita miscível quando se tem uma mistura íntima de segmentos moleculares, não havendo segregação de fases. Ela é caracterizada por uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Entretanto, ter uma única T_g não significa, necessariamente, que a blenda seja miscível, pois as T_g 's dos componentes individuais podem ser muito próximas. A blenda é dita imiscível quando não há mistura em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. Os princípios da termodinâmica de soluções para líquidos de baixa massa molar descrevem como ocorrem estas situações de mistura. No caso dos polímeros o único fator que afeta a termodinâmica das misturas, comparados a outros sistemas, é a elevada massa molar dos componentes (Paul e Newman (1978); Haje (1989), citado por Araújo, 2001).

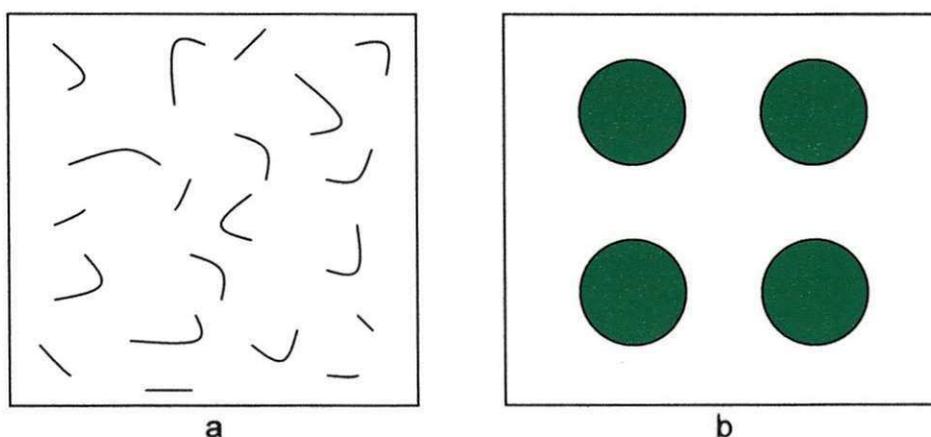


Figura 3 – Representação esquemática de: a) blenda miscível (mistura em escala molecular), b) blenda imiscível (sistema bifásico).

(Fonte: Araújo, 2001)

As propriedades finais de uma blenda polimérica podem ser desejáveis ou não (Figura 4). Isto vai depender do grau de compatibilidade do sistema polimérico. Um sistema é dito compatível quando as propriedades desejadas são obtidas no produto final e, além disso, é viável do ponto de vista tecnológico. Um sistema é incompatível quando as propriedades da blenda são inferiores aos valores desejados. A imiscibilidade é útil no processo de tenacificação de polímeros frágeis por meio de elastômeros, onde um sistema bifásico é requerido a fim de que os mecanismos de tenacificação atuem de forma a tornar a blenda compatível (Haje (1989), citado por Araújo, 2001).

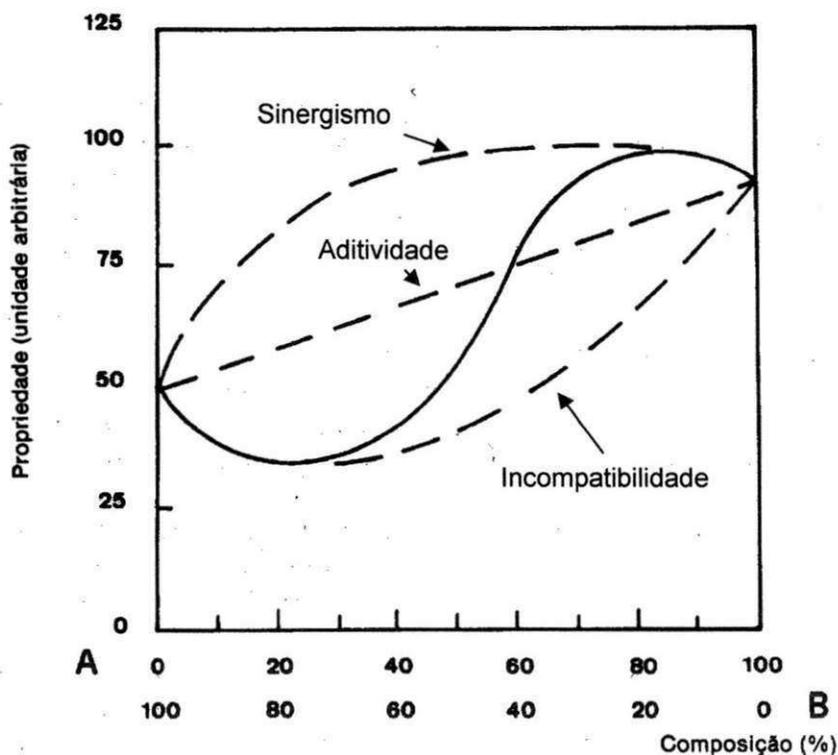


Figura 4 – Diagrama típico propriedade x composição em misturas poliméricas binárias.

(Fonte: Araújo, 2001)

Nas blendas poliméricas constituídas por polímeros termodinamicamente imiscíveis, cada fase é separada por uma interface ou interfase. As blendas poliméricas têm sido usadas para tenacificação de plásticos frágeis. Entretanto, se a morfologia e as interfaces entre os dois polímeros não forem bem controladas, vários problemas poderão surgir (Manson e Sperling, (1976); Paul e Newman, (1978), citado por Araújo, 2001). Quando ocorre pobre adesão entre as fases o desempenho da blenda é prejudicado. A adição de um agente compatibilizante (compatibilização da blenda) pode promover boa adesão e com isto melhorar o desempenho da blenda.

As propriedades de uma blenda podem ser descritas como:

$$P = P_1 C_1 + P_2 C_2 + IP_1 P_2$$

Onde:

- P = valor da propriedade da blenda
- P1 e P2 = valores das propriedades dos componentes individuais
- C1 e C2 = concentração dos elementos
- I = coeficiente de interação

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

3.2.1 Plastificação do polipropileno (PP)

Sanders (1990) investigou o efeito de polibutenos nas propriedades físicas de filmes de polipropileno produzidos em extrusoras de matriz plana. Três *grades* de polibutenos foram selecionados para seu trabalho. O primeiro *grade* com uma massa molar média de 320g/mol (baixa MW), o segundo com massa molar média de 920g/mol (média MW) e o terceiro com uma massa molar média de 1.290g/mol (alta MW). O polipropileno usado foi um homopolímero virgem desenhado especificamente para aplicação como filme apresentando índice de fluidez de 4g/10min. Os polibutenos foram incorporados na resina em concentrações de 0, 5 e 10% em peso para cada *grade* de polibuteno. Os resultados das análises mostraram incrementos na resistência ao impacto, resistência ao rasgo, transparência e percentual de alongamento, quando o polibuteno foi incorporado no filme de polipropileno. Também observou-se incremento no teste de resistência ao impacto em baixas temperaturas (-11°C). Este efeito foi acompanhado com um mínimo de perda das propriedades tênséis. A concentração ótima de polibuteno no filme para prevenir exudação situou-se em torno de 5% para os polibutenos de mais alta massa molar. As amostras também foram submetidas às análises de transmissão de vapor d'água e permeabilidade ao oxigênio. Um valor mais baixo é desejável para estas propriedades de barreira do filme. Os resultados foram essencialmente equivalentes entre o filme referência (PP puro) e as amostras modificadas com 5% de polibuteno de média ou alta massa molar, dentro do erro do método de análise. Foi observado um incremento na

transmissão de vapor d'água com 10% de polibuteno de baixa massa molar, o que não é desejável. Não foi observado alteração na permeabilidade ao oxigênio com 5% de polibuteno de média e alta massa molar, mas foi observado um decréscimo nesta propriedade usando 10% de polibuteno de baixa massa molar. Este estudo concluiu que:

- O polibuteno aumentou a resistência do filme de polipropileno ao impacto em 200% e ao rasgo entre 50 e 60%, com menos de 10% de perda de resistência tênsil;
- O polibuteno aumentou a resistência ao impacto do filme de polipropileno em baixas temperaturas (-11°C) entre 60 e 100%;
- O polibuteno de baixa massa molar é prejudicial para o filme de polipropileno como barreira a transmissão de vapor d'água e permeabilidade ao oxigênio. Os polibutenos de maior massa molar mostraram pequeno efeito;
- Propriedades ótimas para o filme de polipropileno foram obtidas com adição em torno de 5% de polibuteno de média ou alta massa molar.

Khungar (1995), também estudou o efeito da incorporação de polibutenos em filme de PP produzido em extrusora de matriz plana. Foram produzidos filmes de PP transparente e opaco (foi adicionado TiO_2 e CaCO_3). Os polibutenos empregados tinham massa molar variando entre 420 e 750g/mol. Foram utilizados três diferentes *grades* de PP, com faixas de índice de fluidez (IF) variando de 2,3 a 4g/10min e módulo elástico de 1,31 a 1,45 MPa. Foi reportado aumento da transparência e resistência ao rasgo dos filmes de polipropileno através do uso de polibuteno, com perda de aproximadamente 10% de resistência à tração para uma concentração até 10% em peso de polibuteno. A concentração ótima de polibuteno no filme de PP foi de 5% em peso. Os polibutenos de média massa molar comportaram-se melhor do que os tipos de menor massa molar. As conclusões deste estudo foram:

- Redução de 25 a 40% no módulo secante do filme de polipropileno transparente com adição de 5% de polibuteno. Este efeito decresce quando concentrações mais elevadas de polibuteno são empregadas;

- Redução de 25 a 35% na tensão de escoamento com adição de 5 a 10% de polibuteno. A tensão de ruptura foi menos afetada, com queda inferior a 10% com adição até 10% de polibuteno;
- Insignificante efeito no alongamento, tanto no escoamento quanto na ruptura;
- O brilho e a transparência de filmes com espessura de 76 e 127 μ m foram melhoradas com adição até 10% de polibuteno.

Os estudos de Sanders (1990) e Khungar (1995) demonstraram que o polibuteno, adequadamente selecionado, pode tornar o filme de polipropileno mais flexível, sem perda considerável das propriedades tênses.

Outros estudos envolvendo o uso de PIB de elevada massa molar (>14.000g/mol) como modificador de impacto para polipropileno tem sido publicados.

Szabó, et al (2004) publicaram um estudo avaliando a miscibilidade, estrutura e propriedades de blenda PP/PIB. A miscibilidade dos componentes foi estimada por vários métodos, incluindo modelos matemáticos, usando características de fusão e cristalização, T_g e extração por solventes. A estrutura foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as propriedades mecânicas por ensaio de tração. PP e PIB formaram blenda heterogênea (duas fases distintas) no intervalo completo de composições empregado (0 a 100% em volume). Foi observada uma dissolução parcial do PIB na fase amorfa do PP. Isto foi confirmado por análise dinâmico-mecânica (DMTA) e por extração com solvente. A temperatura de cristalização (T_c) do PP decresceu com o incremento da concentração do PIB. A cristalização do PP foi obviamente dificultada pela presença do PIB e/ou o mecanismo de cristalização mudou com a composição. Tal comportamento também foi observado em estudos com blenda PP/PE, PP/SEBS e PP/EPDM e foi explicado pela mudança no mecanismo de nucleação. As conclusões deste estudo foram:

- PP e PIB formam blenda heterogênea bifásica no intervalo completo de composição (0 a 100% em volume);



- A análise de DMTA indica a dissolução de algum PIB na fase amorfa do PP;
- A T_g da fase elastomérica decresce com o incremento de PP devido ao desenvolvimento de tensão térmica. A pressão hidrostática negativa causada pela diferença no coeficiente de expansão térmica resulta na dilatação do elastômero e no deslocamento negativo da T_g ;
- A fraca força relativa de dispersão atuando nestes polímeros apolares foram suficientes para causar limitada solubilidade, como também boa compatibilidade dos componentes, o que é necessário em todas aplicações práticas.

3.2.2 Plastificação do poli(ácido lático) (PLA)

O PLA é um poliéster alifático biodegradável oriundo de fonte renovável. É um material rígido que preenche os requisitos para uso como embalagens rígidas, porém necessita de plastificação para ser usado como filme flexível. Apresenta boas propriedades mecânicas, boa processabilidade, baixa deformação na ruptura e módulo elástico elevado. O monômero lático pode plastificar o PLA, mas ele tende a migrar para a superfície do filme causando seu enrijecimento com o tempo. No caso de polímeros semicristalinos como PLA, um plastificante eficiente tem que reduzir não só a T_g , mas também reduzir a T_m e a cristalinidade. O plastificante mais comum usado para o PLA é o poli(etileno glicol) (PEG).

Kulinski e Piorkowska (2005), estudaram o efeito do PEG, com massa molar ponderal (M_w) variando de 400 a 600g/mol, na plastificação do PLA. Adicionalmente ao PEG com grupo terminal hidroxil, foi estudado o efeito do PEG com grupo terminal metil e M_w variando de 550 a 750g/mol na plastificação dos PLA's amorfo e cristalino. Foram estudadas a cristalização, estrutura, propriedades térmicas e ténseis do PLA com 5 a 10% em peso dos plastificantes. Nas análises não foram encontrados efeitos induzidos pelos diferentes grupos terminais dos PEG's (hidroxil ou metil). Todos os plastificantes usados decresceram a T_g e incrementaram a habilidade do PLA a cristalização à frio. Enquanto o PLA amorfo plastificado pôde ser deformado até 550%, um PLA semicristalino, com o mesmo conteúdo de plastificante, exibiu

uma plastificação não-uniforme da fase amorfa e menos habilidade à deformação plástica. Todavia, 20% de alongação na ruptura foi alcançada para o PLA semicristalino com 10% em peso de plastificante.

Pillin et al (2006), em estudo recente do PLA plastificado com PEG, demonstrou o incremento na eficiência da plastificação com o decréscimo da massa molar do PEG, o que favorece a miscibilidade e maior eficiência na redução da T_g . A temperatura de cristalização à frio do PLA decresce em paralelo com o deslocamento na T_g . Foram estudados os efeitos do PEG, do poli(1,3 - butanodiol) (PBOH), do monolaurato de acetil glicerol (AGM) e do sebacato de dibutila (DBS) como plastificantes para o PLA. Estudos realizados com PEG's de massa molar variando de 1.500 a 35.000g/mol, mostraram separação de microfase em algumas composições. Neste estudo, foram determinadas as propriedades térmicas (T_g , T_m e cristalização) e mecânicas do PLA com PEG (MW = 200, 400, e 1.000g/mol), PBOH, AGM e DBS, nas concentrações de 10, 20 e 30% em peso. Foi demonstrado que a T_g do PLA/PEG (8.000g/mol) seguiu a equação empírica de FOX, mas a blenda não foi estável com o tempo e ocorreu separação de fase. A mobilidade ganha pelas moléculas de PLA na blenda plastificada produziu cristalização, que é um fator indutor de separação de fase. Portanto, a separação de fase é induzida pela cristalização do PLA, que é reforçada pela ação do PEG de baixa massa molar. Foi assumido a ocorrência de miscibilidade, em nível molecular, do plastificante na fase amorfa do PLA. As conclusões deste estudo foram:

- Os plastificantes adicionados ao PLA diminuíram a T_g e modificaram as características de fusão e cristalização;
- PEG's foram mais eficientes para redução da T_g ;
- Em composições onde a concentração dos plastificantes foi superior a 20%, todas as blends apresentaram um limite de miscibilidade e a T_g atingiu um valor de plateau;
- As características mecânicas das composições mostraram um decréscimo no módulo elástico e na tensão de ruptura. Todavia, o PLA blendado com PEG's tornaram-se muito quebradiços como função do conteúdo deste plastificante e de sua massa molar;

- Os plastificantes mais eficientes foram o PBOH, o AGM e DBS que propiciaram características mecânicas mais consistentes para aplicação como embalagens flexíveis.

3.2.3 Plastificação do poliéster insaturado (UP)

Bakar e Djaider (2007) estudaram o efeito do dioctil ftalato (DOP) e tricresil fosfato (TCP), nas concentrações de 5 a 15 pcr (partes por cem de resina), como plastificante para uma resina poliéster insaturada (UP). A adição de 5pcr de DOP elevou em 65% a resistência ao impacto do UP enquanto que o TCP elevou em 55%. A adição de 10pcr de ambos plastificantes induziu à flexibilização pela redução na dureza em 50%. A queda observada na T_g pode ser atribuída ao volume livre adicional proporcionado pela presença do plastificante, facilitando o movimento de segmentos. O abaixamento da T_g é tomado como uma medida da eficiência do plastificante. Este efeito é mais pronunciado em polímeros contendo cadeias rígidas. O efeito do plastificante na T_g do UP é similar aquele observado para outros polímeros.

Incremento na elongação na ruptura (ductilidade) também foi observado. A incorporação de moléculas plastificantes entre as cadeias do polímero, para alguns polímeros estendidos até a ruptura, incrementa a flexibilidade de segmentos do polímero e permite a matriz polimérica suportar grande deformação antes da ruptura.

Em baixas concentrações do plastificante, observou-se uma significativa elevação da rigidez e resistência tênsil. Este comportamento foi atribuído ao fenômeno conhecido como "anti-plastificação".

Como podemos perceber nesta breve revisão, há bastante campo para o estudo da utilização de plastificantes numa extensa gama de polímeros termoplásticos ou termofixos, amorfos ou semicristalinos, oriundos de fonte renovável ou não, com o objetivo de torná-los flexíveis e aptos a atender requisitos para aplicações como embalagens, dentre outras aplicações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polipropileno (PP)

O H 402 é uma resina de polipropileno de médio índice de fluidez, aditivado com agente deslizante e antibloqueio, produzido pela Braskem S.A. O *grade* H 402 é uma resina indicada para filmes técnicos e embalagens em geral obtidas por extrusão tubular e plana.

Abaixo apresentamos as características básicas desta resina retiradas do catálogo da Braskem:

Índice de Fluidez (g/10min) : 7,0

Módulo Elástico (GPa) : 1,36

Opacidade (% , filme) : 2,1

Brilho [45°] (% , filme) : 93

4.1.2 Polibuteno (PIB)

Os *grades* comerciais de polibutenos, sem aditivo antioxidante, foram fornecidos pela empresa Polibutenos S.A. Indústrias Químicas. Todos os *grades* apresentaram aparência clara, brilhante e livre de sedimentos.

Na tabela 1, apresentamos as características básicas dos *grades* empregados neste trabalho. Os dados foram extraídos dos respectivos certificados de qualidade:

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

Grade	Visc. Cin. a 100°C (cSt)	Massa molar (g/mol)
PIB 10	20,3	480
PIB 30	644	1250
PIB 120	2472	1600

Nos anexos I e II encontram-se a descrição completa das propriedades físicas e químicas de vários *grades* de polibutenos. O PIB 120, por ser um *grade* novo, não aparece nas tabelas destes anexos. O *grade* com características mais próximas encontrado é PIB122.

4.2 MÉTODO

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 50g. A mistura foi realizada no misturador interno Reomix 600 acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, nas seguintes condições:

- Temperatura da mistura: $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Tempo de mistura: 10min
- Rotação dos rotores: 50rpm

Inicialmente os grãos do PP puro foram moídos e adicionados ao misturador. Por volta dos 100 segundos do tempo de mistura, foram adicionados as respectivas concentrações dos PIB's. O PIB10, de mais baixa viscosidade, foi pesado e adicionado com uma seringa comum. Devido à alta viscosidade dos PIB's 30 e 120, foi adotado o procedimento de pesar as respectivas concentrações sobre um retalho de filme de PP, em forma de disco com aproximadamente 5cm de diâmetro e 25 μm de espessura. Este filme foi previamente produzido com a resina PP H 402 em um transformador da região. Após a pesagem, o conteúdo foi então adicionado a câmara do misturador aberto. Para cada concentração e tipo de PIB foram preparadas quatro misturas, totalizando aproximadamente 200g de amostra por composição. Após a coleta, utilizando uma espátula de bronze, e resfriamento das misturas, estas foram moídas em um moinho de facas.

As misturas moídas foram prensadas em placas de 100x100x1mm. A partir destas placas 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. A partir destes corpos-

de-prova foram retiradas amostras para realização dos ensaios de DSC, MEV e DRX.

As condições da moldagem das placas foram às seguintes:

- Temperatura de 190°C;
- Dois minutos de pré-prensagem com 6Ton e prensagem final com 10 Ton por mais 4 minutos;
- Resfriamento: 2 minutos sob dois blocos de aço forrados com folhas de alumínio.

4. 3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Reometria de torque - Os resultados foram obtidos a partir Reomix 600 acoplado ao reômetro de torque Haake System 90. Foram preparados 4 bateladas de 50g por composto. A reometria de torque é um excelente método para comparação de formulações. Os equipamentos mais modernos consistem de uma unidade central (controlada por computador) onde pode-se acoplar unidades diferentes de processamento. No nosso caso, acoplamos um misturador interno. Na utilização do misturador interno, o torque é avaliado em função do tempo de mistura, obtendo-se curvas de tempo versus torque da mistura.

4.3.2 Índice de fluidez (IF) – Realizados conforme norma ASTM D-1238 L (230°C, 2,16Kg) em equipamento Tinius Olsen modelo MP600 controller/time. Apenas uma amostra de 10g de cada composto foi submetido ao ensaio. O índice de fluidez (IF) é uma medida inversa da viscosidade, ou seja, quanto maior o valor do IF, menor a viscosidade do fundido, em termos relativos. O polímero fundido é forçado a passar por uma matriz em condições pré-determinadas de temperatura, diâmetro da matriz, pressão, etc. A massa escoada em um tempo de 10 minutos é tomada como índice de fluidez (IF) do material. Este experimento, portanto, fornece informações sobre a viscosidade polimérica sob a tensão de cisalhamento utilizada.

4.3.3 Propriedades tênses – Resultados obtidos em máquina universal de ensaio LLOYD LR 10K. Foram empregados 5 corpos-de-prova por composto. Foram realizados ensaios de tensão de escoamento e módulo elástico, com base na norma ASTM D-882, em corpos-de-prova em formato de fitas com dimensões de 100X10X1mm, na velocidade de 5mm/mim. Os corpos-de-prova foram condicionados a $23\pm 2^\circ\text{C}$, por pelo menos 24h, e ensaiados nesta mesma temperatura.

4.3.4 Dureza Shore D - Realizados em dur metro Wul Test, com base na norma ASTM D-2240, em corpos-de-prova em formato de placas com dimensões de 50X50X3mm. A leitura foi realizada após 5 segundos de aplica o da carga de penetra o da agulha. Foram realizados 5 leituras por amostra.

4.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Foram realizados no equipamento de DSC modelo 2910 da TA Instruments com acessório de refrigera o (RSC) acoplado. Utilizou-se cerca de $5 \pm 0,01\text{mg}$ de cada amostra, pesada em uma panela de alumínio que foi hermeticamente fechada e colocada no compartimento do equipamento. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, em uma vazão de 80ml/min. As amostras foram aquecidas de 25   200 C em uma taxa de 10 C/min e mantida em uma isoterma por 5 minutos para garantir a completa fusão do material. Determinou-se a temperatura de fusão (T_{m1}) de cada amostra. Após a isoterma, as amostras foram resfriadas até 30 C, na taxa de 10 C/min, determinando-se assim a temperatura de cristaliza o (T_c). Após o resfriamento as amostras foram novamente aquecidas em uma taxa de 10  C/min obtendo-se a temperatura de fusão (T_{m2}). Os ensaios foram realizados em duplicata e a temperatura de fusão (T_{m1}) e de cristaliza o obtidas foram utilizadas para calcular a temperatura média para os dois ensaios, para cada amostra analisada.

4.3.6 Difração de Raios (DRX) – Realizado em equipamento Shimadzu XRD-6000 usando fonte CuK_{α} , operando a 40KV. Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, minerais, etc. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. 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 (1961) :

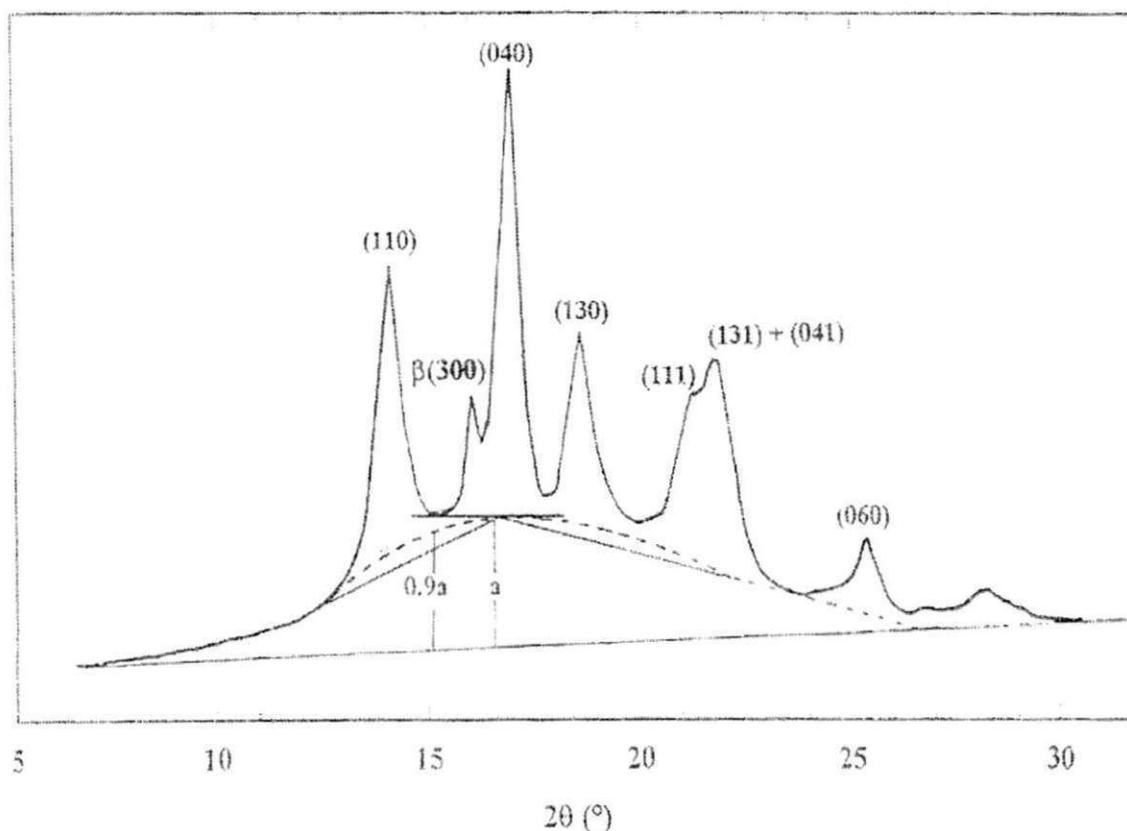


Figura 5 – Exemplo de difratograma de raios X esquemático mostrando o procedimento para cálculo do grau de cristalinidade.

A forma do background amorfo é mostrado como a linha tracejada na Figura 5. O procedimento para desenhar esta linha a partir do gráfico de raios X é detalhado abaixo:

- A linha base é a linha que conecta a curva de difração do ângulo $2\theta = 7^\circ$ à 30° ; ela tem uma inclinação suave;

- A máxima altura do background amorfo a é determinada como a distância da linha base para a outra linha passando pelo mínimo entre os dois primeiros picos cristalinos (110) e (040) no ângulo $2\theta = 16,3^\circ$;
- O outro ponto do background é em $2\theta = 14,8^\circ$ na distância vertical de $0,9a$ acima da linha base;
- A curva background é então esboçada, passando através dos dois referidos pontos fixados acima e tangencial ao difratograma em $2\theta = 12,5^\circ$ e 23° .

O grau de cristalinidade X_c é determinado conforme equação (1):

$$X_c = \frac{1}{1 + 1,297 \frac{A_{am}}{A_{cr}}} \quad (1)$$

Onde A_{am} e A_{cr} são as áreas sob o background amorfo e os picos cristalinos, respectivamente.

4.3.7 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - Realizado em espectrofotômetro Spectro one da Perkin Elmer, com range de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Realizado em equipamento DSM 960 Zeiss, operando a 10KV. Foram empregados corpos-de-prova de tração. A superfície de fratura foi recoberta com ouro.

O microscópio eletrônico de varredura é o microscópio eletrônico mais versátil, devido às suas várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou sub-superficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão. A MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez. A combinação destas

características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais (Canevarollo, 2003).

O aspecto mais atrativo da microscopia de varredura é a facilidade de preparação de amostra. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, requerem em geral apenas revestimentos condutivos ou o uso de baixa voltagem de aceleração do feixe. Como a topografia da superfície é geralmente a principal característica de interesse na análise, a espessura da amostra não é um aspecto crítico, como acontece em microscopia eletrônica de transmissão. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar acúmulo de carga negativa, no caso da mesma ser formada por um material não condutor. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menor que 20nm) para não mascarar a topografia da superfície, porém deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. A evaporação do metal e a metalização por sputtering são as técnicas mais comuns para esta finalidade. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono. Estruturas podem ser também reveladas através de ataque químico ou físico, em conjunto com sombreamento de metais pesados em ângulos definidos. Exemplos incluem polímeros semicristalinos e blendas poliméricas (Canevarollo, 2003).

O método usado para o estudo de materiais multifásicos envolve a obtenção de fraturas vítreas. Isto é conseguido em baixas temperaturas, para evitar a deformação plástica. O padrão da superfície de fratura contorna detalhes estruturais, destacando assim a morfologia interna da amostra (Canevarollo, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reometria de torque

O objetivo primordial do uso deste equipamento foi o de preparação das composições, mas também obtivemos medições de torque. Os resultados estão apresentados nas figuras de 6 a 11. Para elaboração destas figuras, foram selecionados os dados de uma das quatro misturas realizadas por composição. Nestas figuras, observamos a resposta do torque das misturas no intervalo de tempo de 300 à 600s para todas as composições PP/PIB. Adotamos este intervalo de tempo, devido este representar a faixa onde as condições de mistura atingiram sua estabilidade após o processo de fusão do PP e adição do plastificante. Para efeito ilustrativo, no anexo V, apresentamos as figuras 32 e 33, mostrando o comportamento do torque para as quatro misturas das composições do PP com 3 e 7% do PIB10, respectivamente. Os dados indicam a boa reprodutibilidade da resposta do torque para estas misturas. Não foi possível recuperarmos os dados das quatro misturas para todas as composições realizadas.

A figura 6 mostra o comportamento das misturas PP/PIB10 nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso do PIB10, comparados com o PP puro. Neste comparativo, em todas as concentrações, observou-se tendência de uma menor faixa de torque em relação ao PP puro. A inserção das moléculas do PIB10 entre as macromoléculas do PP promoveu o efeito de lubrificação interna, que ocorre pelo afastamento e deslizamento molecular, diminuindo a viscosidade e favorecendo o fluxo. A concentração de 3% em peso do PIB10 foi a que apresentou maior efeito lubrificante interno, proporcionando maior diminuição da faixa torque em comparação ao PP puro. O comportamento do torque mais elevado das concentrações de 5 e 7% em peso do PIB10, em relação a concentração de 3%, não está muito claro, podendo estar associado ao próprio desvio padrão da medição.

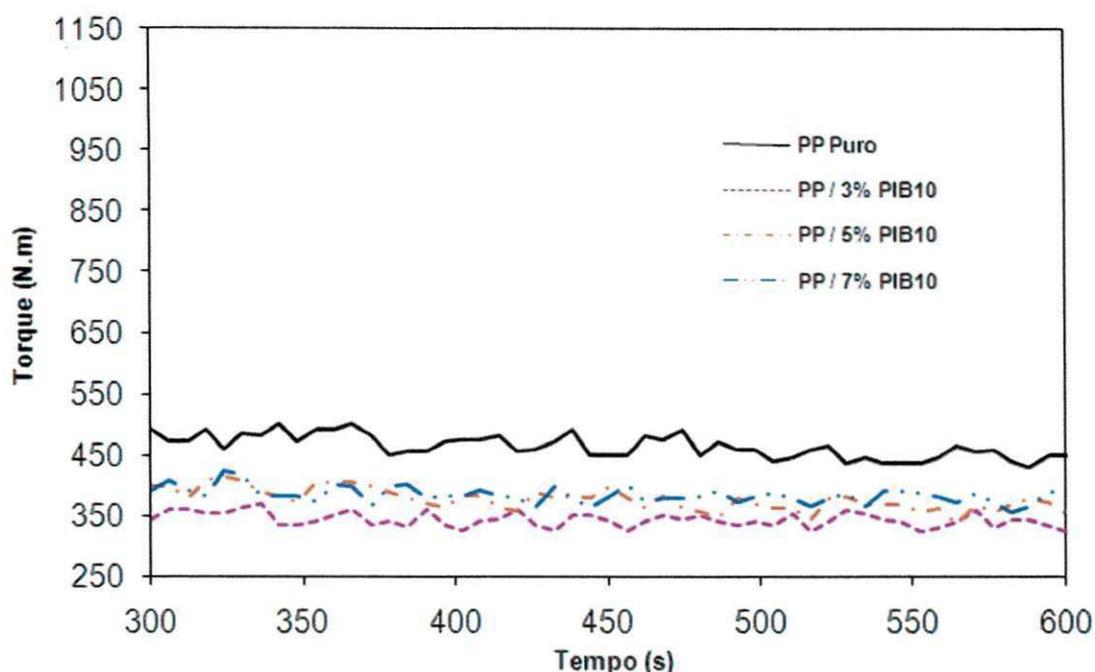


Figura 6 – Efeito da concentração de PIB10 no torque do PP.

A figura 7 mostra o comportamento das misturas PP/PIB30 nas concentrações 3, 5 e 7% em peso de PIB30. Neste comparativo, para as concentrações de 5 e 7% em peso, observou-se a diminuição da faixa de torque em relação ao PP puro durante o intervalo de mistura. A mistura do PIB30 na concentração de 3% apresentou tendência de torque acima do PP puro. Este comportamento, indicativo de ausência de lubrificação interna, pode estar associado ao efeito de sublubrificação (quantidade insuficiente de lubrificante). No processo de extrusão, para uma dada faixa de velocidade de rosca, um material sublubrificado apresenta torque mais elevado quando comparado a um material adequadamente lubrificado ou sobrelubrificado (Gächter e Müller, 1990 ; Rabello, 2000). A concentração de 5% em peso do PIB30 foi a que apresentou melhor desempenho como lubrificante interno para o PP, por proporcionar uma faixa de torque da mistura mais baixa.

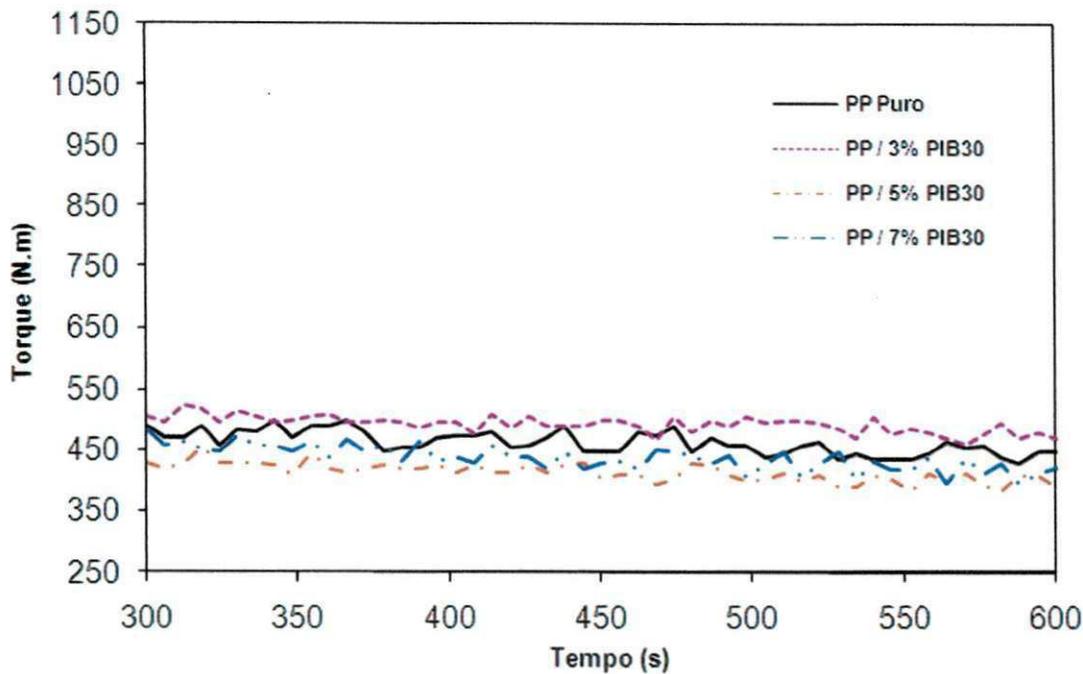


Figura 7 – Efeito da concentração de PIB30 no torque do PP.

A figura 8 mostra o comportamento das misturas PP/PIB120 nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso de PIB120. Neste comparativo, para as concentrações de 5 e 7% em peso, observou-se a diminuição da faixa de torque em relação ao PP puro durante o intervalo de mistura. A mistura do PIB120 na concentração de 3%, apresentou tendência de torque similar ao do PP puro, indicativo do efeito de sublubrificação, explicado anteriormente. O comportamento da concentração 5% do PIB120 chamou atenção. Uma análise posterior do registro de temperatura do reômetro confirmou que, para esta composição, e apenas esta, a temperatura real de mistura elevou-se para $205 \pm 4^{\circ}\text{C}$, o que pode justificar este comportamento de torque bem inferior às demais composições. As razões para a elevação da temperatura não foram determinadas, podendo ter sido causada por um mau funcionamento do equipamento. A temperatura de processamento das demais misturas foi de $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Esta diferença de temperatura favoreceu uma queda da viscosidade do fundido e com isto a queda do torque. O esperado seria que esta composição tivesse um comportamento similar à concentração de 7%, na temperatura de processamento de $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

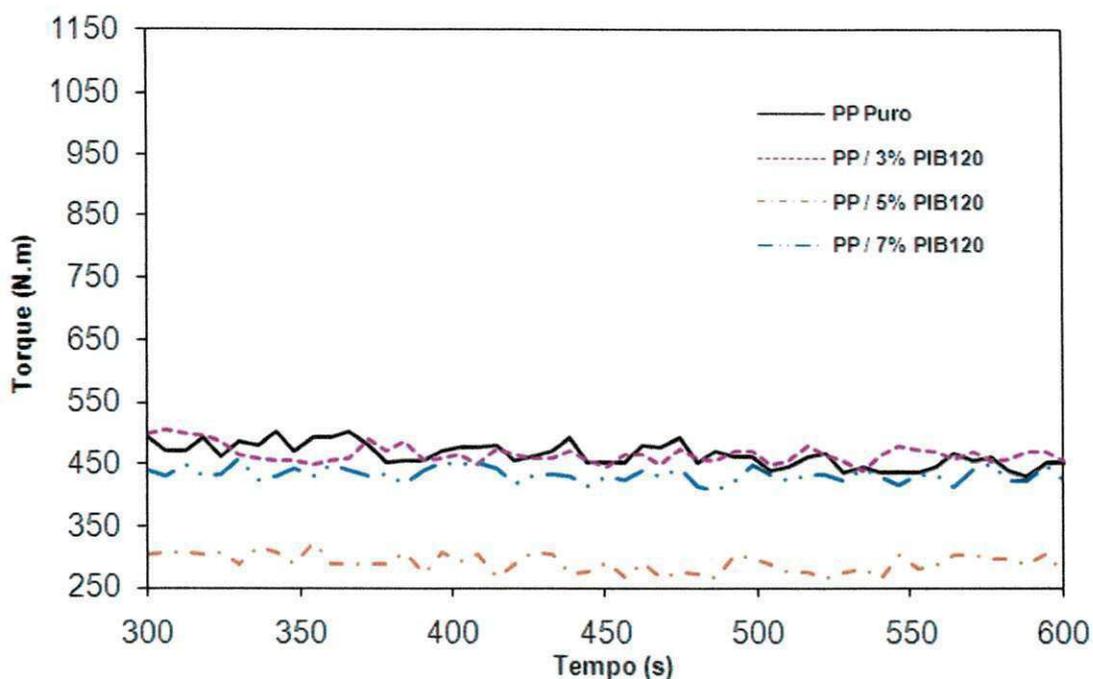


Figura 8 – Efeito da concentração de PIB120 no torque do PP.

A figura 9 mostra os efeitos da concentração de 3% em peso dos PIB10, 30 e 120 em relação ao PP puro. Neste comparativo, observa-se uma tendência de torque dos PIB30 e 120, de maiores massas molares, semelhantes ao PP puro, sendo um indicativo de que a quantidade de moléculas presentes não foi suficiente para promover o efeito de lubrificação interna (sublubrificação). O PIB10, de menor massa molar, entretanto, foi o que proporcionou maior diminuição da faixa de torque da mistura em relação ao PP puro nesta concentração de 3%. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do PIB10 apresentar, proporcionalmente, maior número de moléculas em relação aos PIB's 30 e 120, o que aumenta a probabilidade de inserção e dispersão de suas moléculas entre as macromoléculas do PP, promovendo o efeito de lubrificação interna.

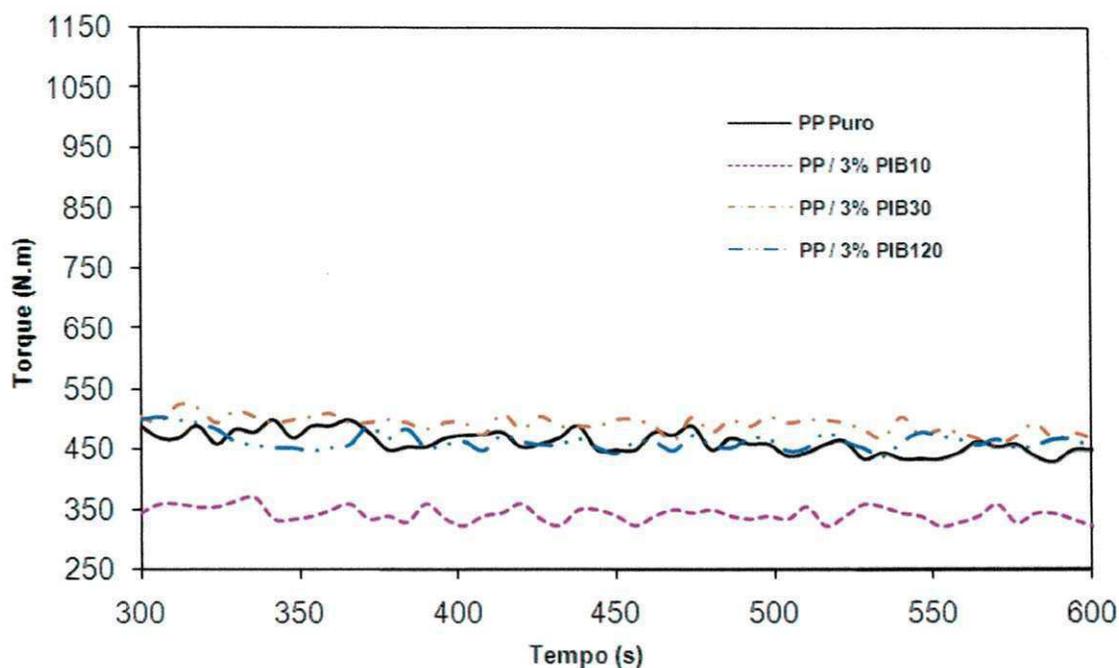


Figura 9 – Efeito de 3% da concentração de PIB no torque do PP.

A figura 10 mostra o efeito da concentração de 5% em peso dos PIB10, 30 e 120 no PP. Neste comparativo, observa-se uma tendência de torque destes PIB's abaixo aos do PP puro. Na concentração de 5%, o número de moléculas destes plastificantes foi suficiente para promover efeito de lubrificação interna. Ocorreu a inserção de suas moléculas entre as macromoléculas do PP, favorecendo o afastamento e deslizamento destas macromoléculas, diminuindo a viscosidade e facilitando o fluxo. O comportamento da composição com PIB120, conforme já relatado, foi afetado pela temperatura de processamento da mistura de $205 \pm 4^{\circ}\text{C}$, bem superior aos $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ das demais composições. O esperado seria que esta composição tivesse um comportamento similar ao do PIB30, nas mesmas condições de temperatura de processamento.

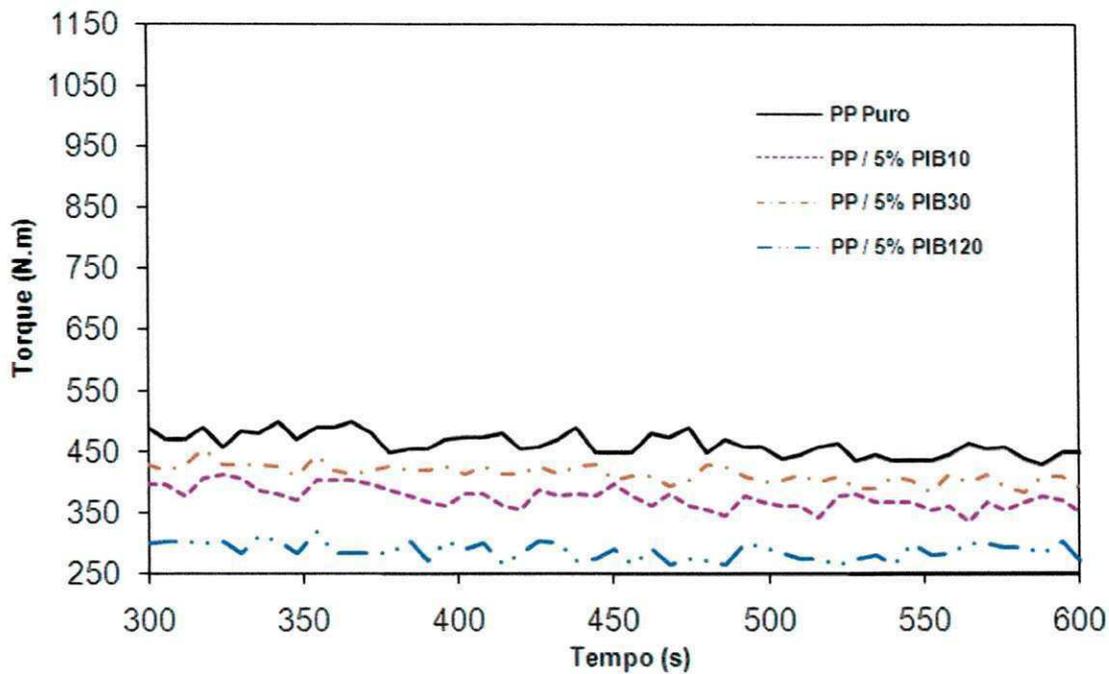


Figura 10 – Efeito de 5% da concentração de PIB no torque do PP.

A figura 11 mostra o efeito da concentração de 7% em peso dos PIB10, 30 e 120 no PP. Neste comparativo, observa-se uma tendência de torque destes PIB's abaixo aos do PP puro. Na concentração de 7%, a quantidade de moléculas dos plastificantes mostrou-se suficiente para promover efeito de lubrificação interna. O PIB10 proporcionou o menor torque da mistura nesta concentração.

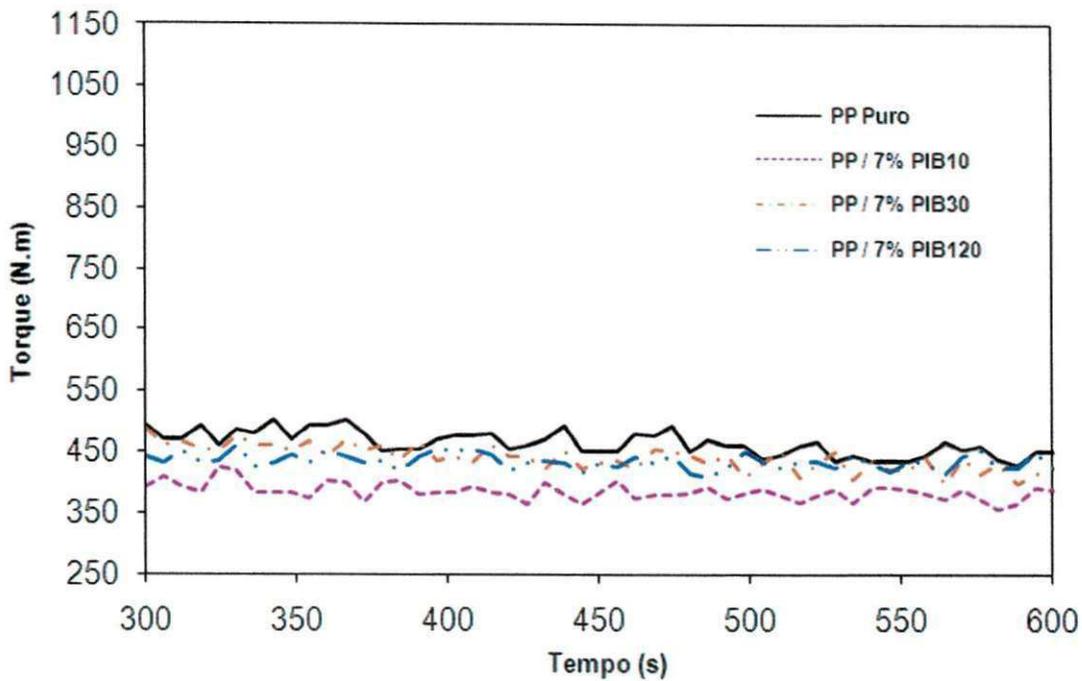


Figura 11 – Efeito de 7% da concentração de PIB no torque do PP.

5.2 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 IF do PP, estão apresentados na figura 12. Em função da pouca quantidade de material, só foi possível realizar um único ensaio de IF por amostra, não sendo possível aplicarmos o desvio padrão para os pontos destas curvas. Contudo, julgamos suficiente para o propósito deste trabalho uma análise da tendência destas curvas. Deste ponto de vista, por este método de análise, observa-se uma tendência do efeito de plastificação/lubrificação interna, com aumento do IF, para as concentrações até 5% dos PIB10, 30 e 120. Acima de 5%, os dados sugerem a ocorrência do efeito de sobrelubrificação (excesso de lubrificante) para as misturas com PIB10 e 120. No processo de extrusão monorosca, um material sobrelubricado apresenta queda no torque, pressão e vazão, após atingida determinada velocidade de rosca (Gächter e Müller, 1990 ; Rabello, 2000). 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 algum desvio durante o ensaio de IF. Em concentrações superiores a 5%, o plastificante, em excesso, pode ter atuado também 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, com isto diminuindo o efeito de queda na viscosidade do fundido. Neste ensaio, o PIB120 na concentração de 5% apresentou maior queda na viscosidade do fundido, ou seja, elevação do IF.

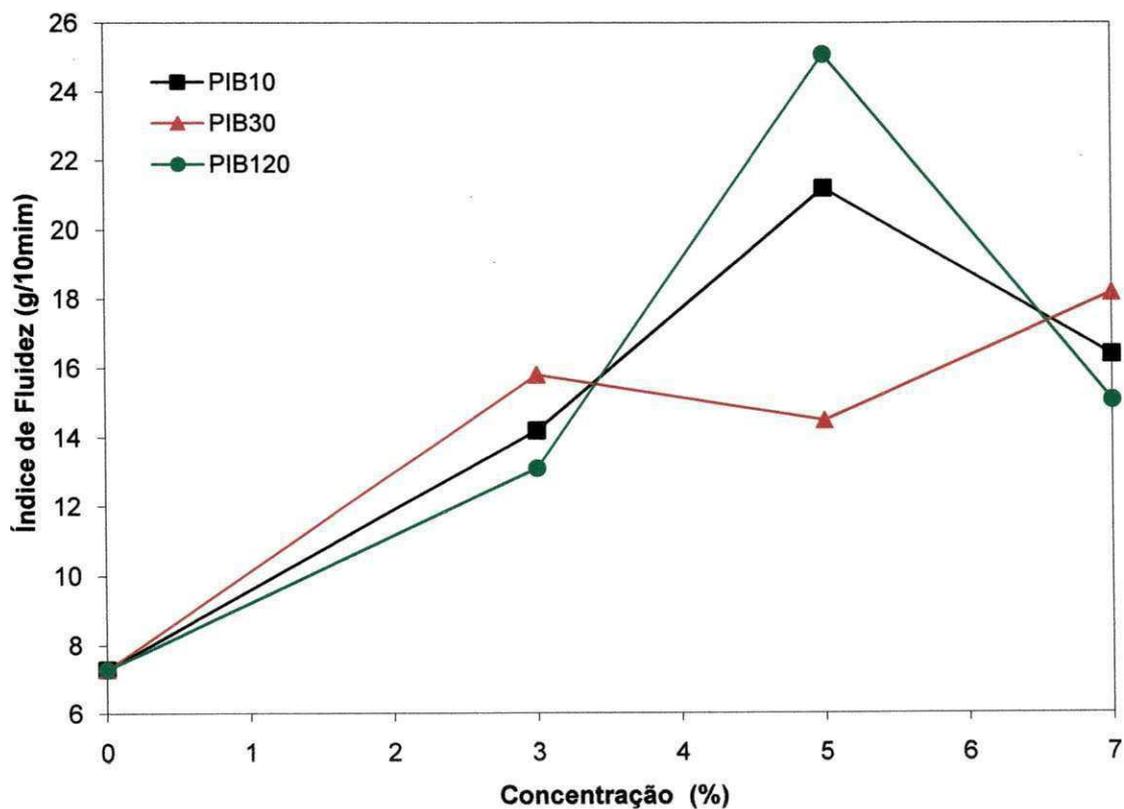


Figura 12 – Efeito da concentração de PIB no índice de fluidez do PP.

5.3 Propriedades mecânicas

A plastificação altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros. Em geral, verifica-se um aumento na elongação e diminuição na resistência tênsil, módulo elástico e dureza (Gächter e Müller, 1990 ; Rabello, 2000). Os resultados dos ensaios de tração (figuras 13 e 14) e dureza (figura 15) estão apresentados abaixo. No anexo VI encontramos as tabelas 6, 7 e 8, apresentando os dados originais utilizados na elaboração das figuras 13, 14 e 15, respectivamente.

5.3.1 Módulo Elástico

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 13 mostram que os PIB10, 30 e 120, em todas as concentrações aqui empregadas (3, 5 e 7% em peso), provocaram a diminuição do módulo elástico do PP. Este comportamento pode ser explicado pela ação do PIB agindo na fase amorfa do PP, inserindo-se entre suas macromoléculas, promovendo seu afastamento, reduzindo as forças intermoleculares, favorecendo o deslizamento e mobilidade molecular e promovendo a sua 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%.

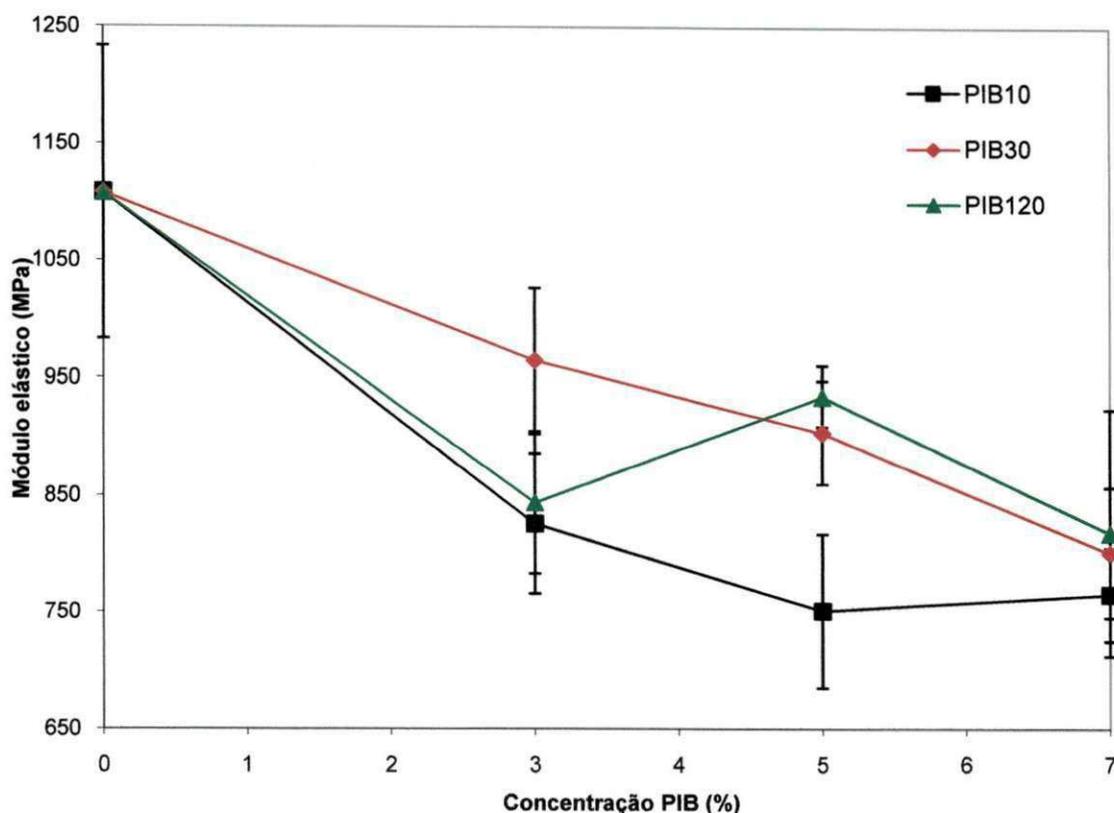


Figura 13 – Efeito da concentração de PIB no módulo elástico do PP.

5.3.2 Tensão de escoamento

Os resultados de tensão de escoamento estão apresentados na figura 14 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, descrito no item 5.3.1. 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 cristalitas que atuam como reticuladores físicos (Gächter e Müller, 1990 ; Rabello, 2000).

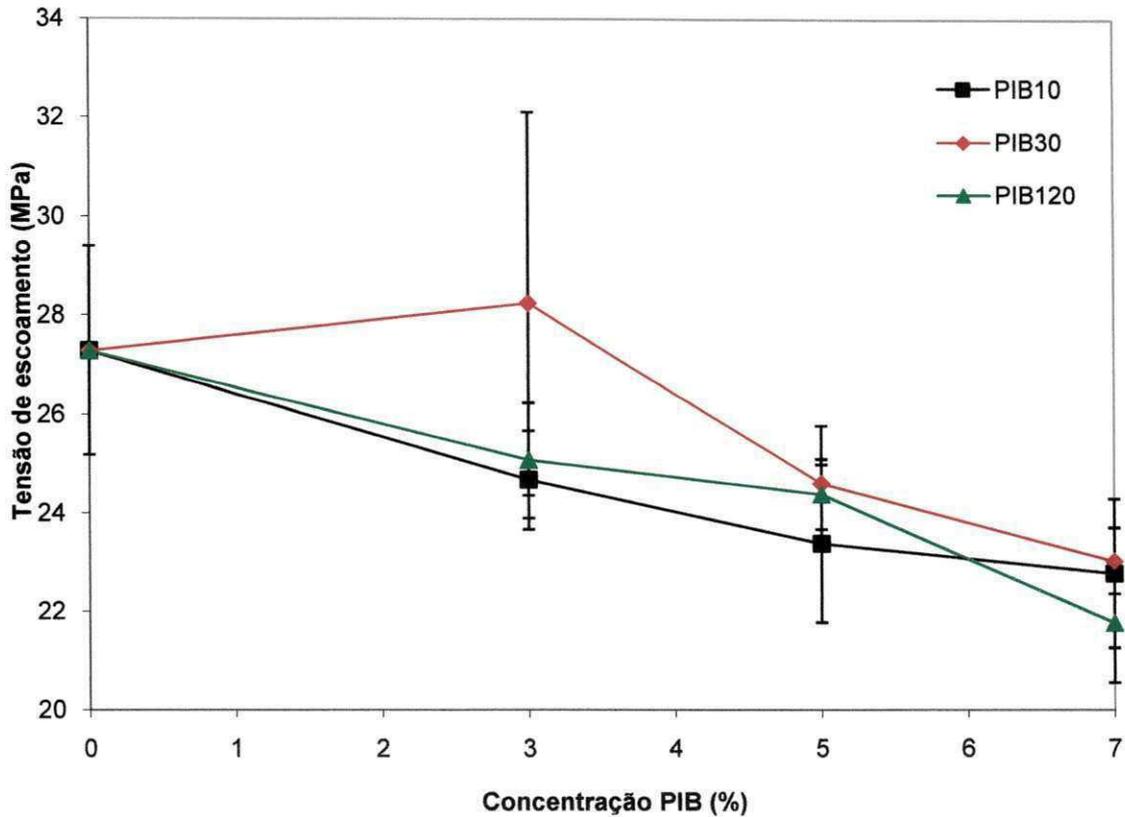


Figura 14 – Efeito da concentração de PIB na tensão de escoamento do PP.

Quando analisamos a influência do PIB10, entre as concentrações de 5 e 7%, promovendo a diminuição da tensão de escoamento em 20% em relação à diminuição no módulo elástico em 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.

Optamos por não apresentar os resultados de tensão na ruptura e alongamento no escoamento e na ruptura, porque encontramos desvios elevados em função da ruptura inesperada dos corpos-de-prova durante o ensaio de tração (fenômeno de rasgamento). Este comportamento pode ter sido causado por defeitos durante a confecção dos corpos-de-prova. Para repetir estas análises, necessitaríamos preparar novas misturas. Decidimos que, para os objetivos deste trabalho, não seria vital esta repetição.

5.3.3 Dureza Shore D

A dureza (resistência à penetração) apresenta tendência de redução com o aumento do teor de plastificante, devido ao aumento do espaçamento molecular. Os resultados estão apresentados na figura 15.

Os resultados de dureza Shore D, para os PIB10, 30 e 120, em todas as concentrações (3, 5 e 7% em peso), estão coerentes com os resultados de módulo elástico e mostram uma clara tendência de queda em relação ao PP puro, efeito este que leva a sua flexibilização. Mais uma vez, o PIB10 mostrou-se mais eficiente, promovendo uma maior queda da dureza Shore D quando comparado aos PIB30 e 120. Na concentração de 7% a queda na dureza shore D chegou a 7,5%, considerando-se o desvio padrão da análise.

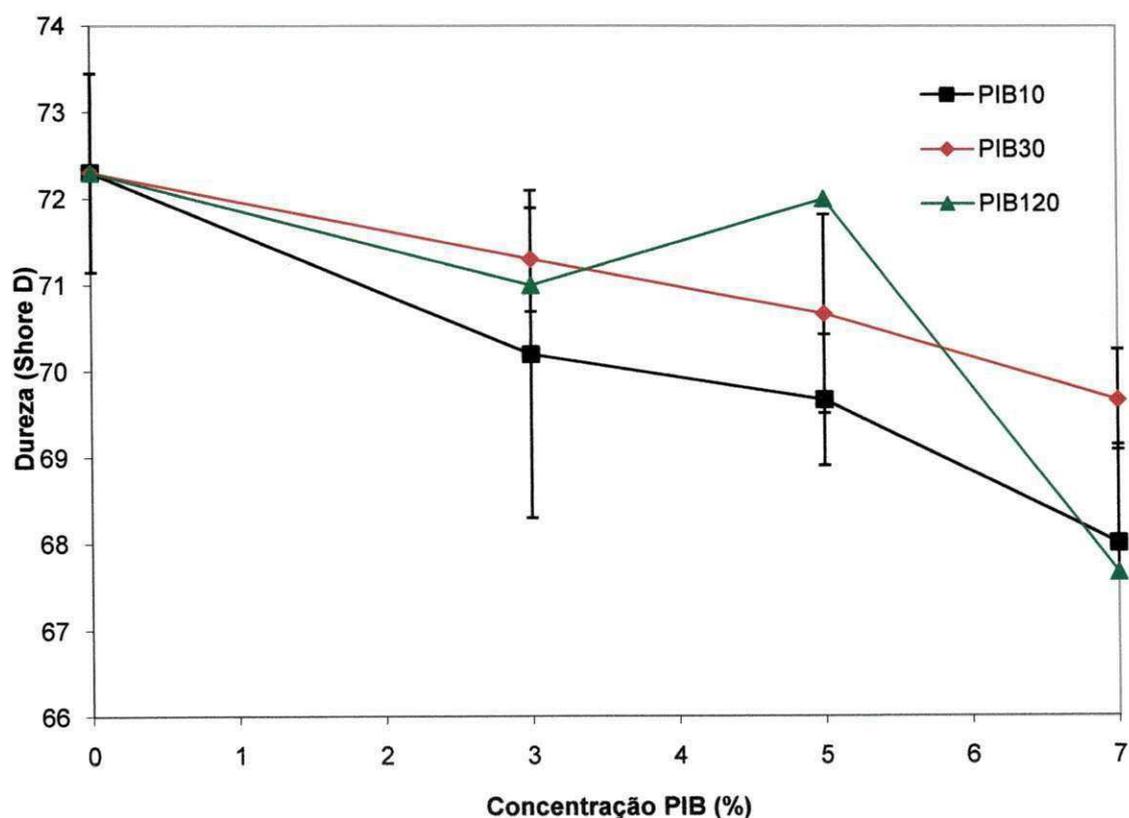


Figura 15 – Efeito da concentração de PIB na dureza Shore D do PP.

5.4 Difração de Raios X (DRX)

Devido aos tamanhos moleculares, os polímeros não apresentam cristalinidade total. O nível de cristalinidade que um material polimérico alcança é chamado de grau de cristalinidade (X_c), podendo ser expresso em percentual mássico ou volumétrico (Canevarollo, 2003). Os difratogramas de DRX do PP puro e do PP com 3, 5 e 7% em peso do PIB10 estão apresentados na figura 16.

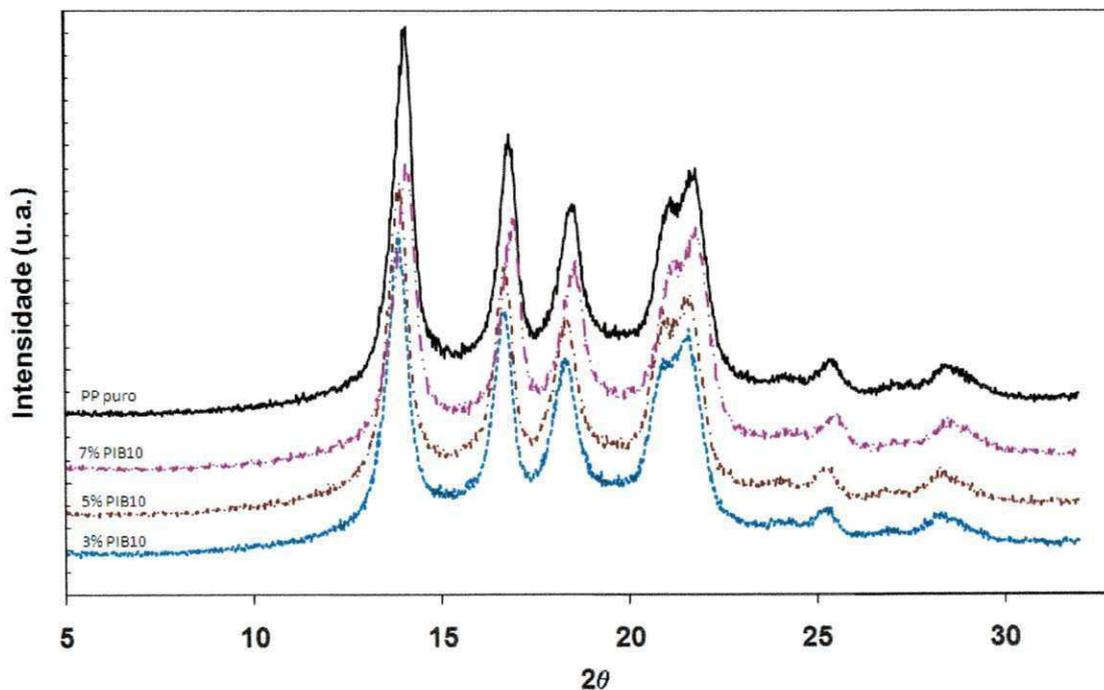


Figura 16 – Difratogramas de DRX do PP puro e nas composições de 3, 5 e 7% em peso do PIB10.

O efeito do PIB10, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso, no grau de cristalinidade do PP está apresentado na figura 17. 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. Podemos atribuir este efeito a atuação do PIB10 na fase amorfa do PP, aumentando o volume livre entre as macromoléculas nesta fase, reduzindo o fator de empacotamento no interior dos esferulitos, provocando a queda no grau de cristalinidade (X_c).

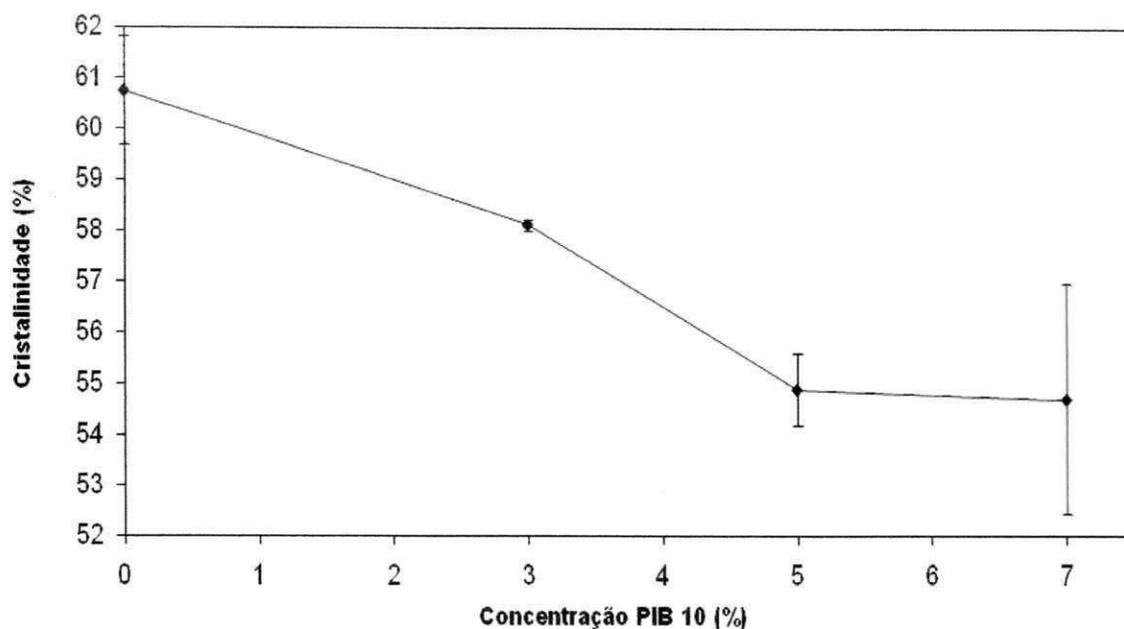
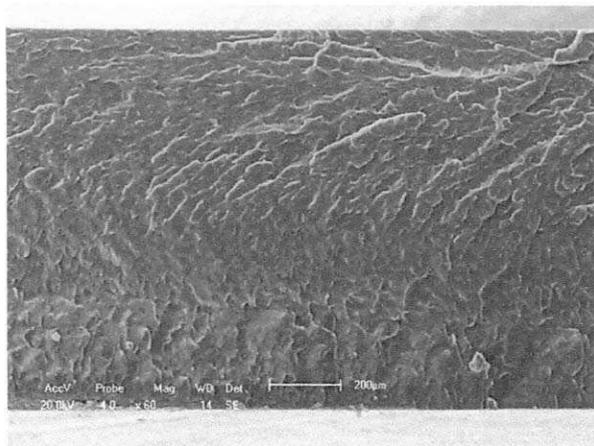


Figura 17 – Efeito do PIB10 na cristalinidade do PP

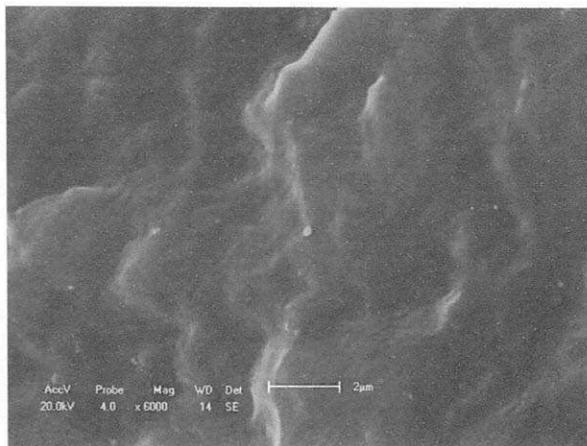
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentados através das micrografias, ilustradas pelas figuras de 18 a 23.

As micrografias das composições aqui empregadas (3, 5 e 7% em peso de PIB10, 30 e 120), figuras 19, 20, 21, 22 e 23, a e b, comparadas com as do PP Puro, figura 18 a e b, evidenciam ocorrência de miscibilidade para todas as composições, já que não são observadas zonas de separação de fase, ou seja, as superfícies de fratura apresentam características semelhantes entre si para todas as composições.

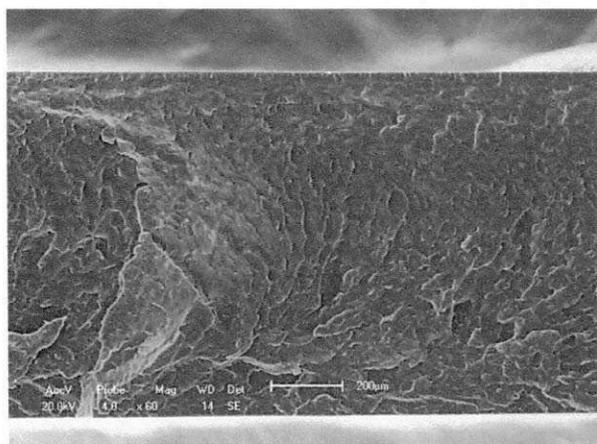


a

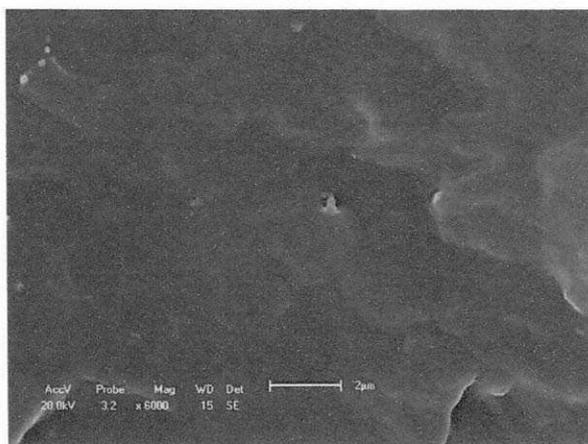


B

Figura 18 – Imagem de MEV para o PP puro, utilizando dois diferentes aumentos.

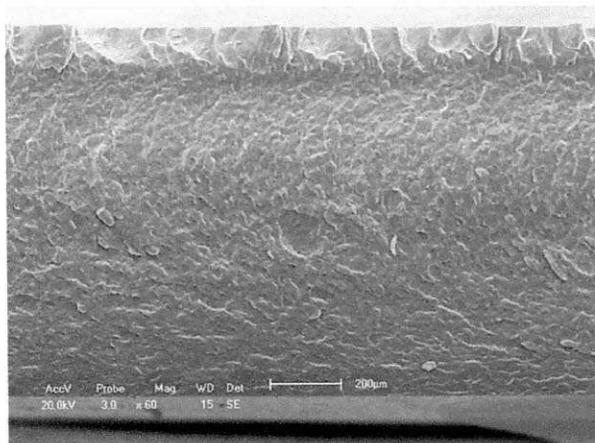


a

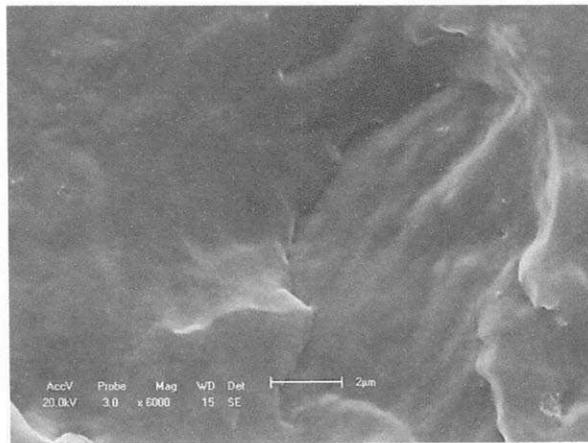


B

Figura 19 – a) Imagem de MEV PP / 3%PIB10, utilizando dois diferentes aumentos.

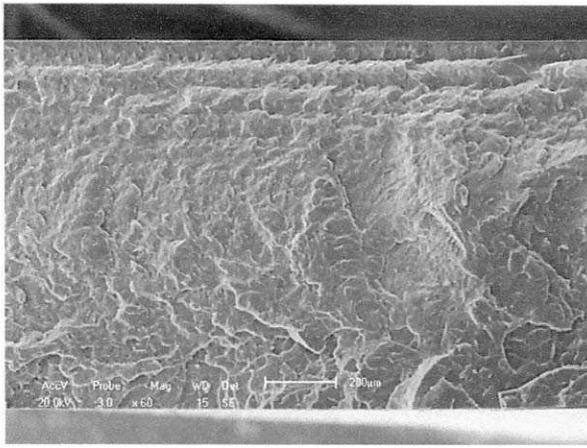


a

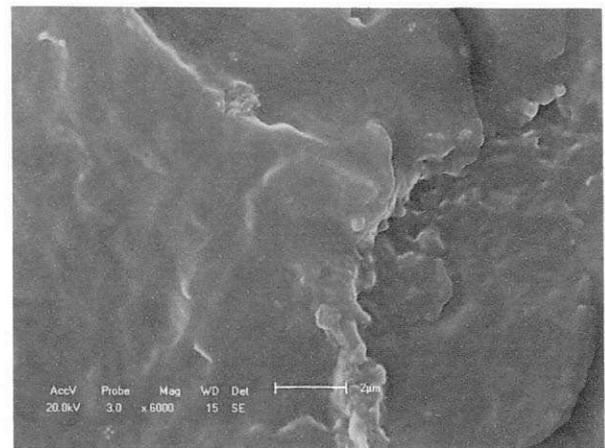


b

Figura 20 – a) Imagem de MEV PP / 5%PIB10, utilizando dois diferentes aumentos.

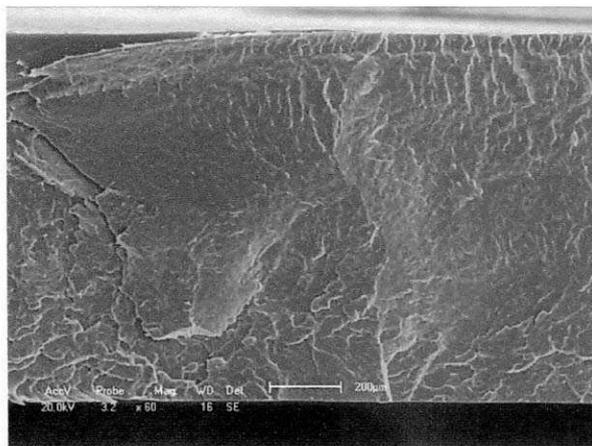


a

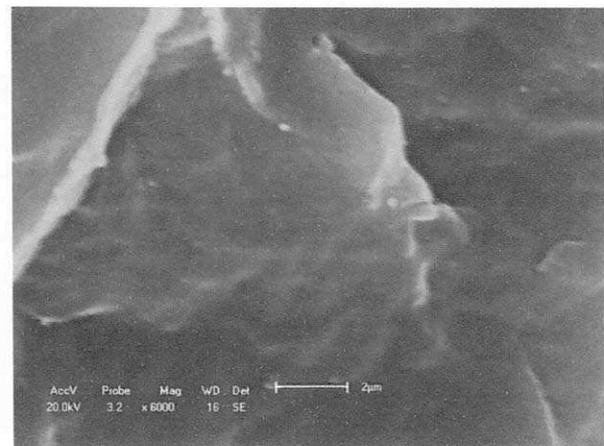


b

Figura 21 – a) Imagem de MEV PP / 7%PIB10, utilizando dois diferentes aumentos.

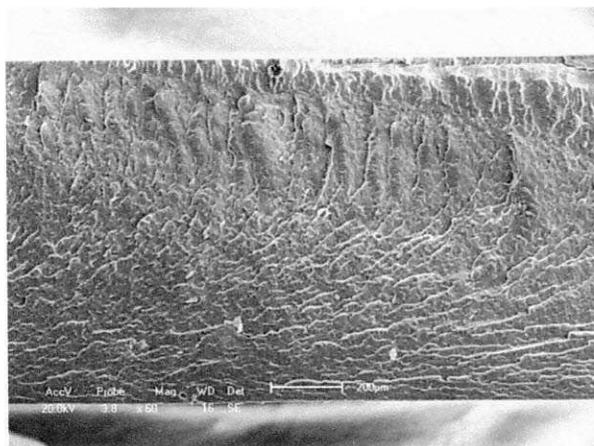


a

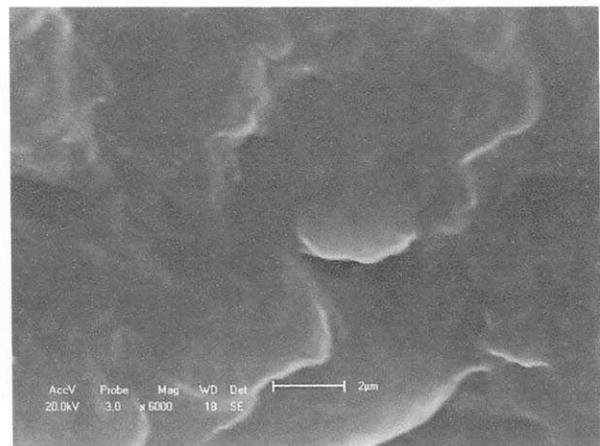


b

Figura 22 – a) Imagem de MEV PP / 5%PIB30, utilizando dois diferentes aumentos.



a



b

Figura 23 – a) Imagem de MEV PP / 5%PIB120, utilizando dois diferentes aumentos.

5.6 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Utilizamos esta técnica com objetivo de investigar a presença de 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:

Tipo Cetona = 1718 cm^{-1}

Tipo Aldeído = 1730 cm^{-1}

Tipo Ester = 1740 cm^{-1}

Os resultados estão apresentados nas figuras 24, 25 e 26. Não foram identificadas alterações nos picos relativos à presença destes subprodutos da degradação, nem para o PP puro e nem para as composições PP/PIB deste estudo.

Com mais este resultado, podemos sugerir que o efeito da elevação do IF observados na figura 12 foi exclusivamente provocado pela ação plastificante/lubrificante interna dos polibutenos e não por efeito de degradação termoxidativa dos compostos PP/PIB.

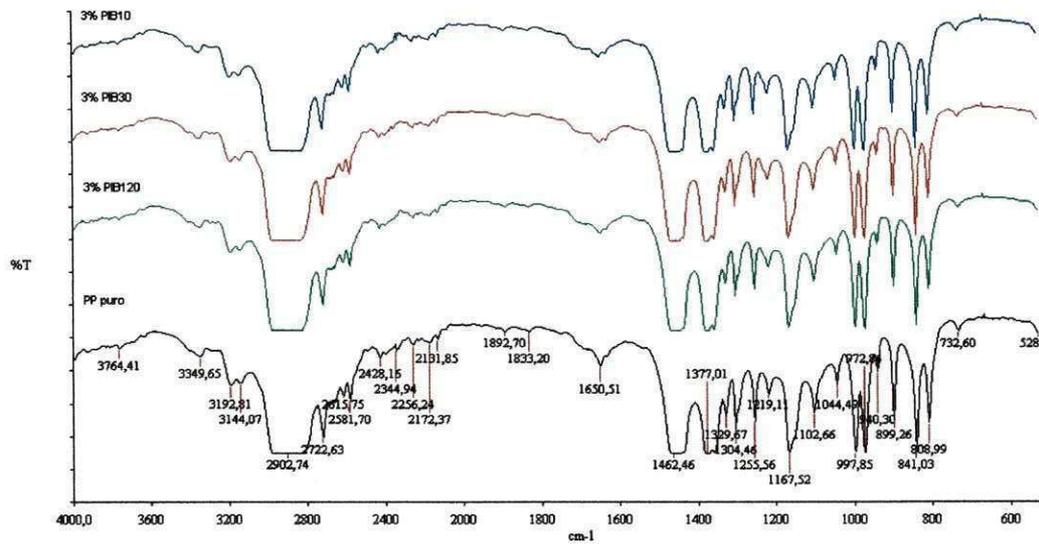


Figura 24 – FTIR do PP Puro comparado com 3% PIB10,30 e 120.

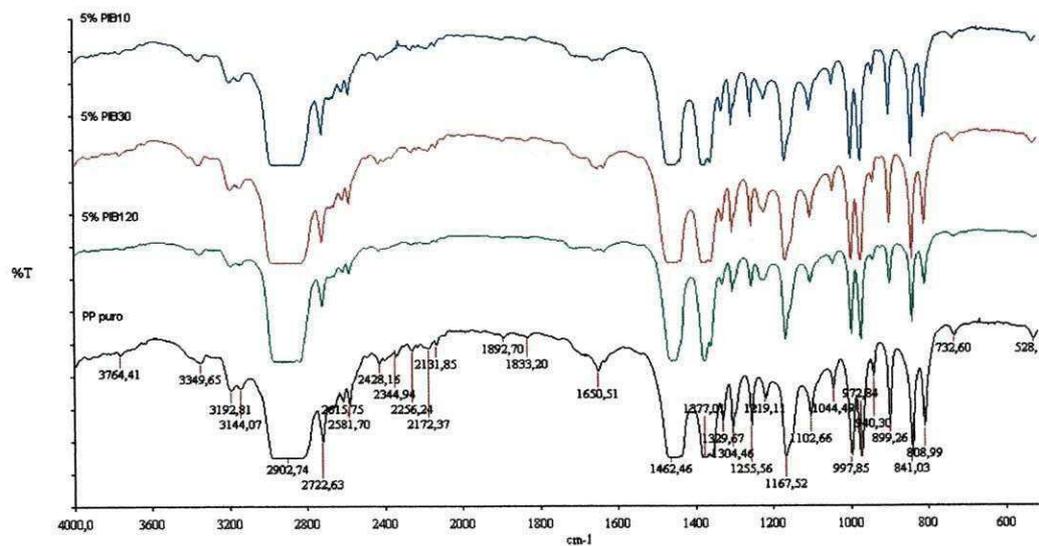


Figura 25 – FTIR do PP Puro comparado com 5% PIB10,30 e 120.

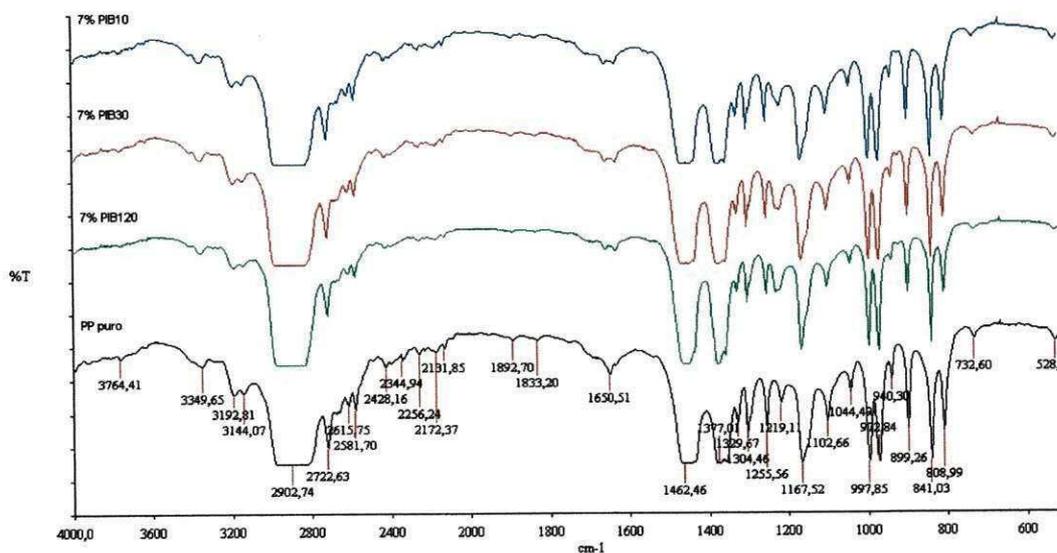


Figura 26 – FTIR do PP Puro comparado com 7% PIB10,30 e 120.

5.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os resultados estão apresentados nas figuras de 27 e 28 e representam a média de dois ensaios por amostra, ou seja, plotamos a média da primeira fusão (T_{m1}) e da cristalização obtidos nos ensaios. A segunda fusão (T_{m2}) (eliminação da história térmica) foi excluída desta avaliação. No anexo VI, tabelas 9 e 10, apresentamos os dados originais utilizados na elaboração das figuras 27 e 28, respectivamente.

A queda na temperatura de fusão (figura 27), proporcionada pelos PIB10, 30 e 120, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso, em relação à temperatura de fusão do PP puro, é mais um indicativo da ocorrência de miscibilidade e está de acordo com os resultados de cristalinidade discutidos no item 5.4. Podemos atribuir este efeito a inserção das moléculas do PIB na fase amorfa do PP, aumentando o volume livre entre as macromoléculas nesta fase, reduzindo seu fator de empacotamento no interior dos esferulitos. Com isto, menos energia é necessária para promover os movimentos moleculares, resultando em menor temperatura de fusão.

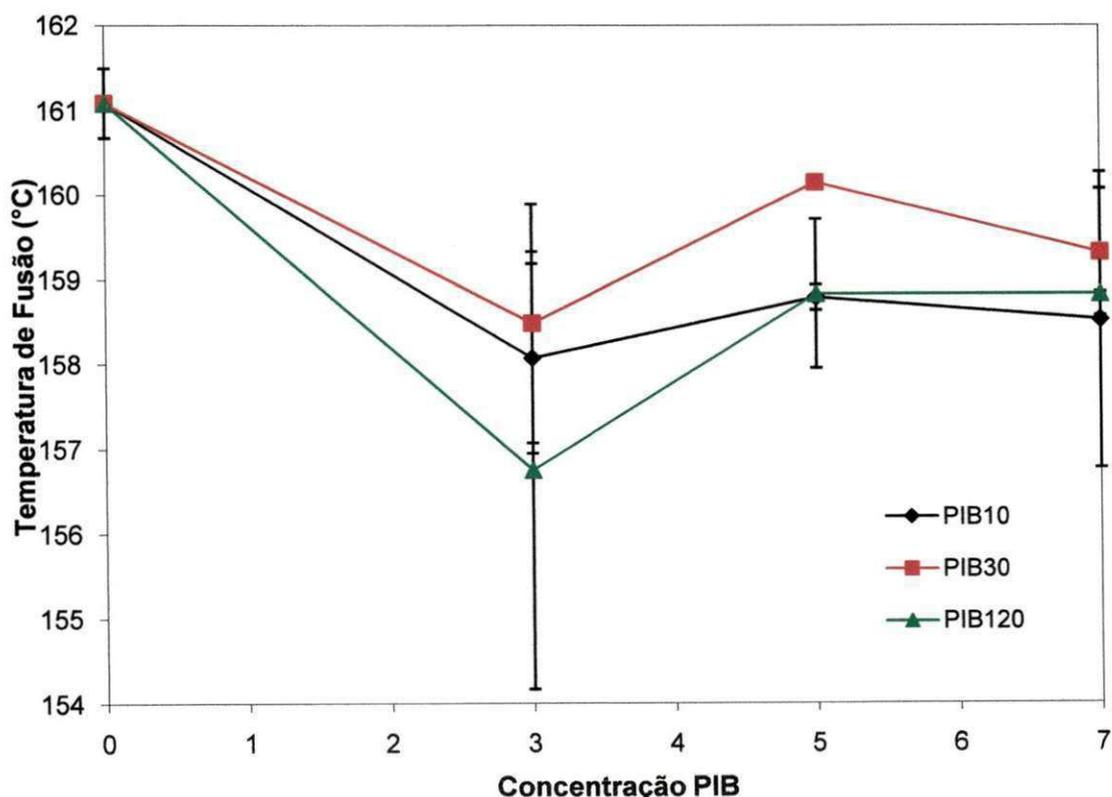


Figura 27 – Efeito do PIB na temperatura de fusão do PP.

As temperaturas de fusão das misturas PP/PIB tenderam a um valor mínimo na concentração de 3% para os PIB10, 30 e 120, em relação ao PP puro. A mais baixa temperatura média de fusão foi observada para o composto PP/PIB120 na concentração de 3% de PIB120. Em função dos desvios padrões apresentados nesta análise, não é possível aplicar conclusões pontuais, mas podemos sugerir que, de maneira geral, o efeito plastificante dos PIB's, proporcionou uma maior mobilidade e afastamento intermolecular, resultando numa menor quantidade de energia necessária para a fusão cristalina.

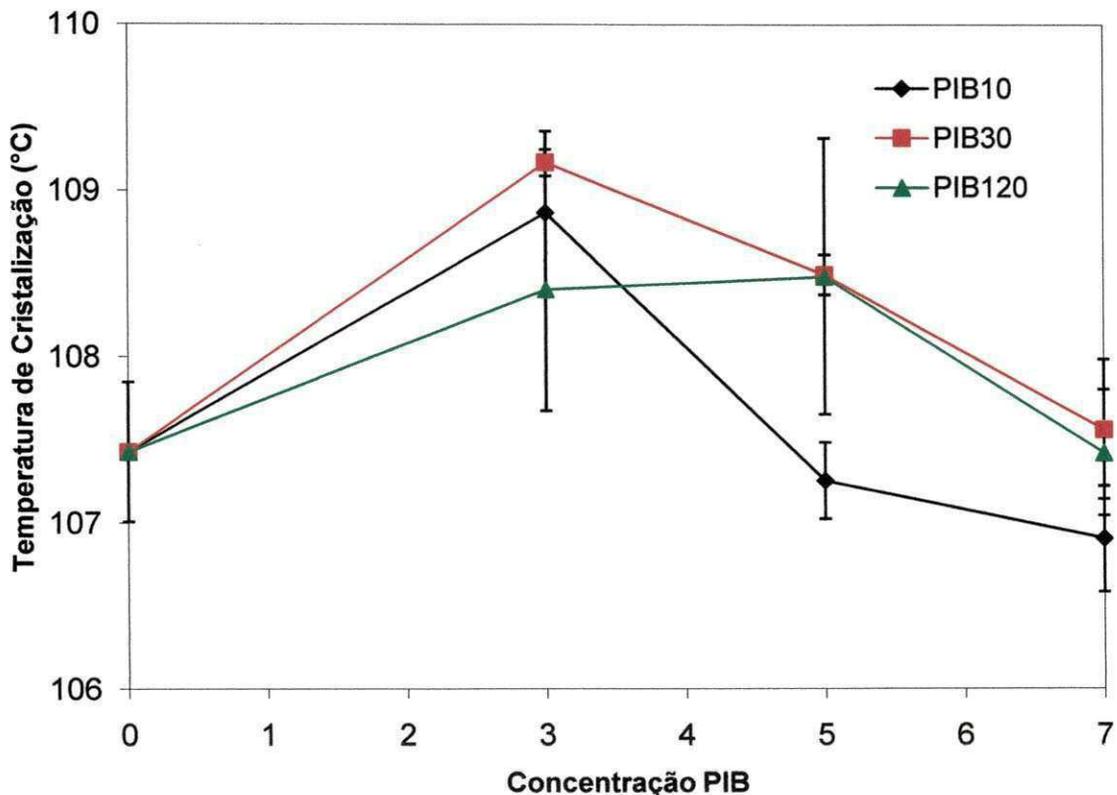
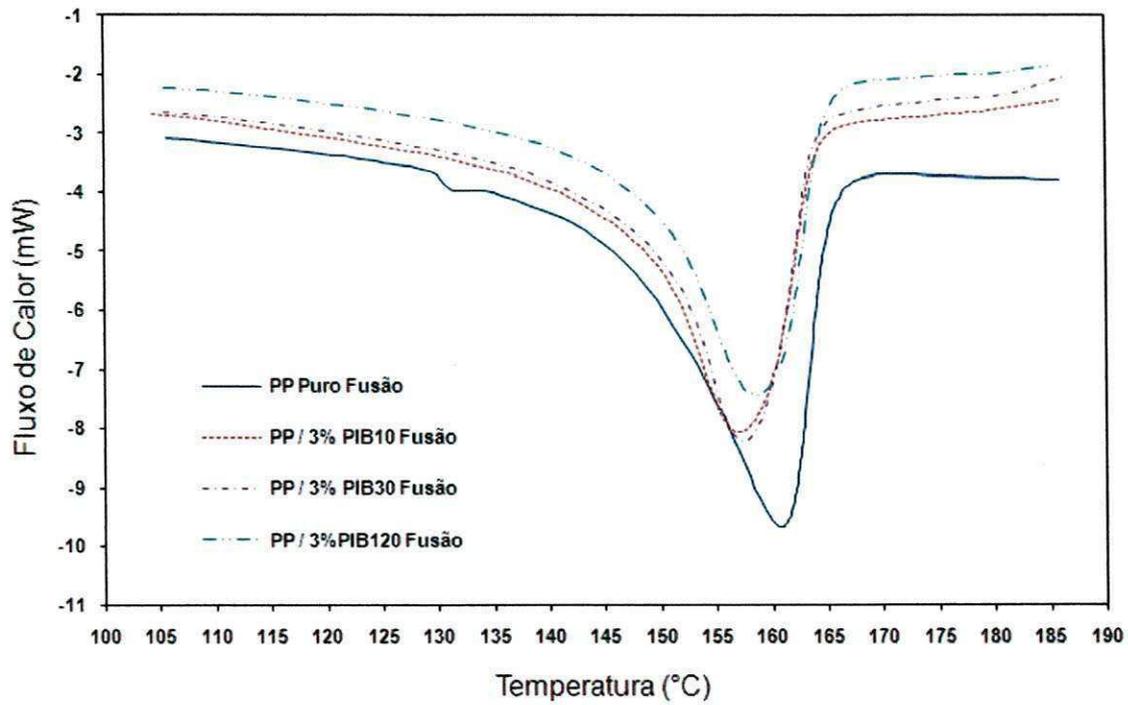


Figura 28 – Efeito do PIB na temperatura de cristalização do PP.

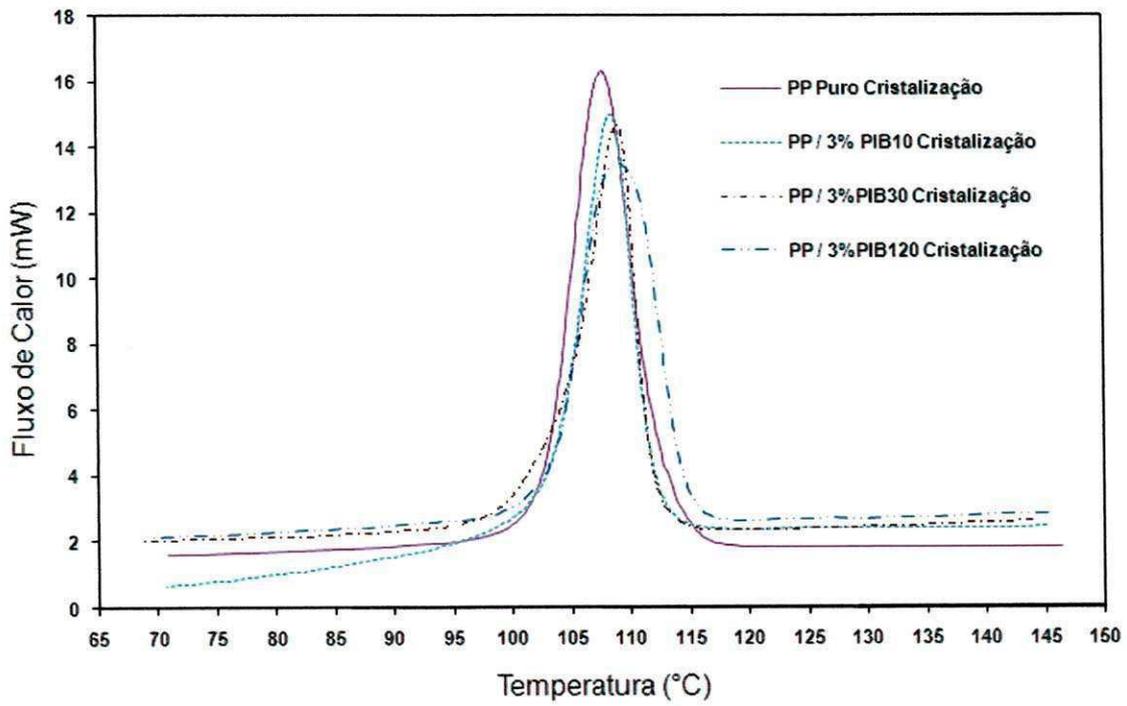
As temperaturas de cristalização (figura 28), proporcionadas pelos PIB10, 30 e 120, nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso, tenderam a um valor máximo na concentração de 3%. A mais elevada temperatura média de cristalização foi observada para o composto PP/PIB30 na concentração de 3% de PIB30. Em função dos desvios padrões apresentados nesta análise, não é possível aplicar conclusões pontuais, mas podemos sugerir que, de maneira geral, o efeito plastificante dos PIB's proporcionou maior mobilidade e

flexibilidade das macromoléculas do PP, facilitando o ordenamento molecular e assim a cristalização em temperaturas mais elevadas.

As figuras 29, 30 e 31, para efeito ilustrativo, mostram os termogramas de fusão e cristalização do PP Puro e das composições com 3, 5 e 7% dos PIB10, 30 e 120. São os termogramas da primeira fusão e da cristalização das primeiras amostras analisadas. Nestes termogramas, observa-se o claro deslocamento dos picos de fusão e cristalização das composições PP/PIB em relação ao PP puro.

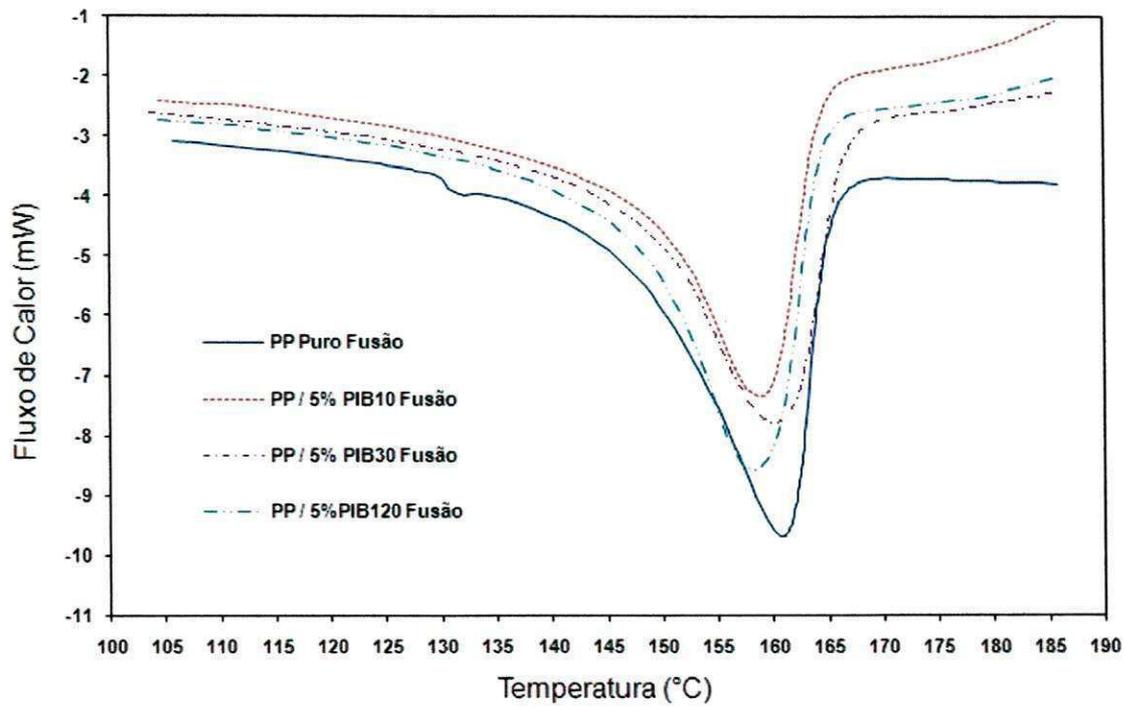


a

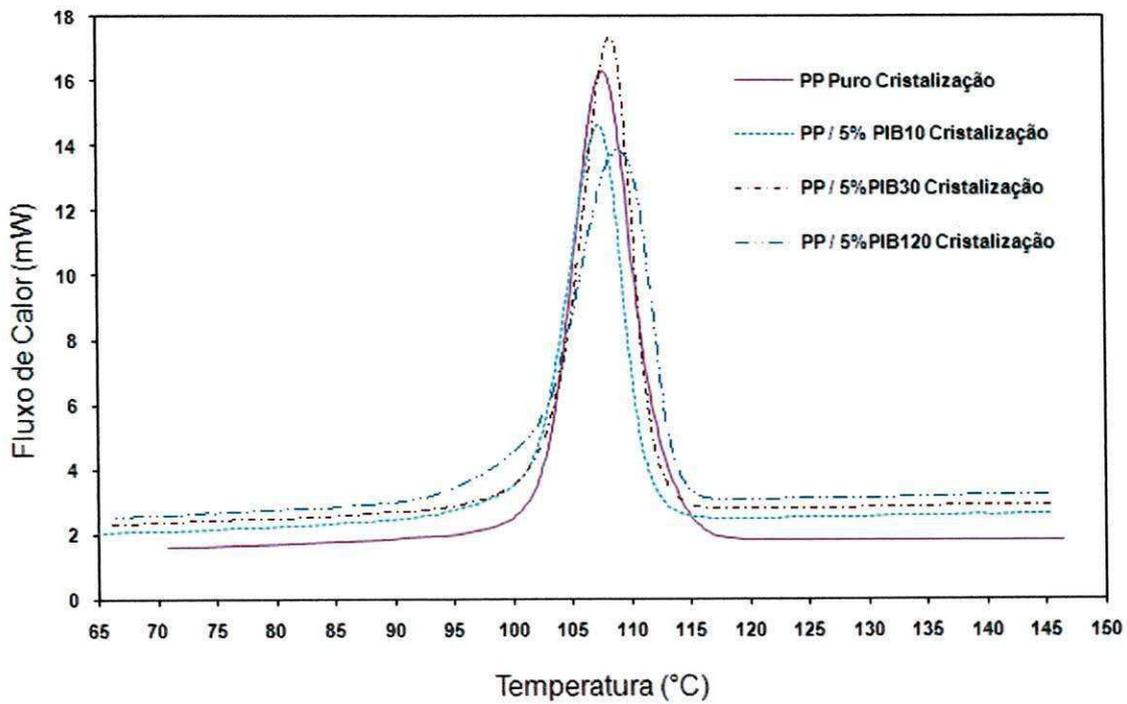


b

Figura 29 – a) Termogramas de fusão do PP Puro e com 3% de PIB10, 30 e 120, b) Termogramas de cristalização do PP Puro e com 3% de PIB10, 30 e 120.

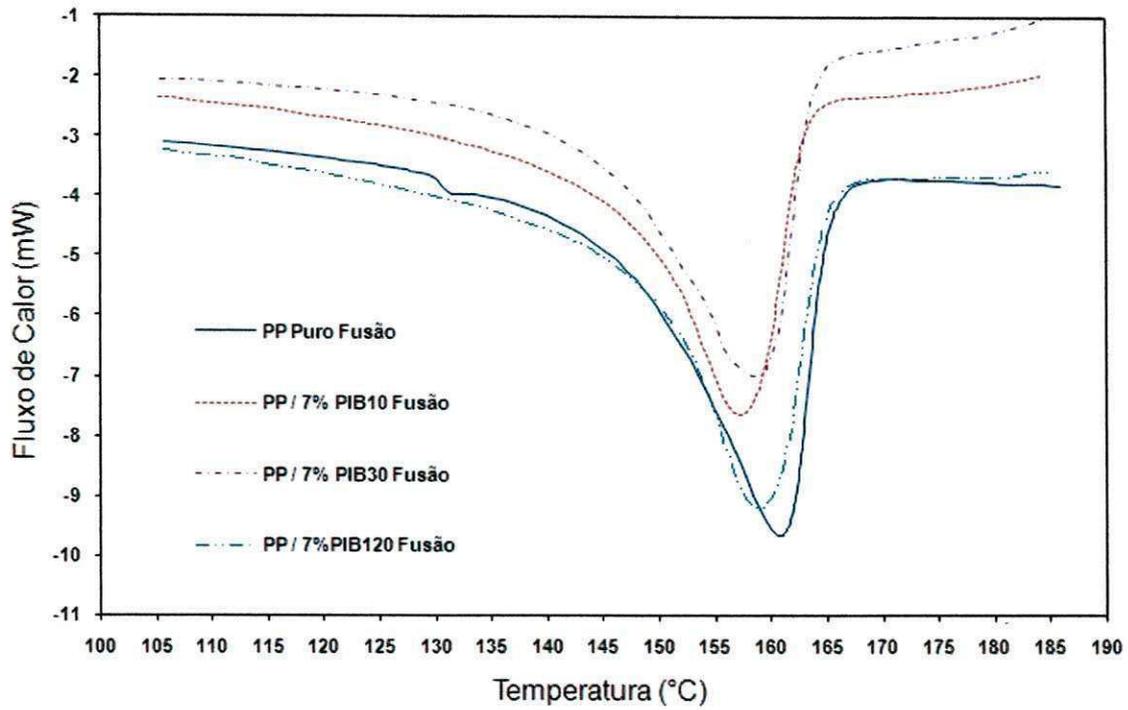


a

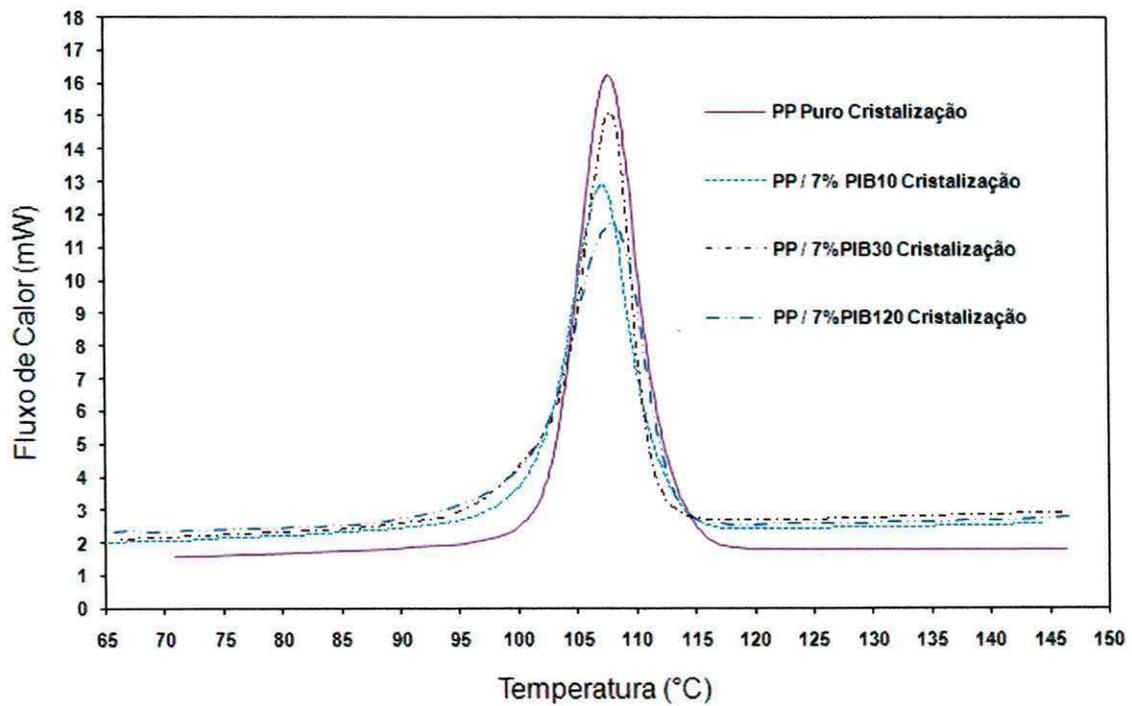


b

Figura 30 – a) Termogramas de fusão do PP Puro e com 5% de PIB10, 30 e 120, b) Termogramas de cristalização do PP Puro e com 5% de PIB10, 30 e 120.



a



b

Figura 31 – a) Termogramas de fusão do PP Puro e com 7% de PIB10, 30 e 120, b) Termogramas de cristalização do PP Puro e com 7% de PIB10, 30 e 120.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos comprovam que os PIB's 10,30 e 120 atuam como plastificante para o polipropileno.

- Índice de fluidez (IF) – Os PIB10, 30 e 120 proporcionaram aumento do índice de fluidez em concentrações até 5%. No intervalo de concentração entre 5 e 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;
- Reometria – Observou-se que há uma estreita relação entre concentração e massa molar do PIB para proporcionar o efeito lubrificante interno, com redução da viscosidade do fundido e queda no torque da mistura. A concentração de 5% em peso dos PIB's, proporcionou o efeito de lubrificação interna mais equilibrado entre todas as composições;
- Propriedades mecânicas – Os PIB10, 30 e 120 proporcionaram queda na tensão de escoamento, no módulo elástico e na dureza Shore D. O PIB10, na concentração de 5% em peso, foi o PIB que proporcionou melhor equilíbrio entre flexibilização (queda no módulo elástico e dureza) com o mínimo de perda de tensão de escoamento, o que é desejável para muitas aplicações;
- Propriedades térmicas – Foi observado a diminuição na temperatura de fusão (T_m) e aumento da temperatura de cristalização (T_c), com uma tendência de efeito máximo em 3% na concentração dos PIB10, 30 e 120. O PIB120, na concentração de 3% em peso, foi o que proporcionou maior redução da T_m média. Já o PIB30, na concentração de 3% em peso, foi o que proporcionou maior aumento na T_c ;

- A medida do grau de cristalinidade (X_c) foi realizada apenas para o PIB10 nas concentrações de 3, 5 e 7% em peso. Observou-se uma tendência de queda do grau de cristalinidade com o aumento da concentração do PIB10;
- Miscibilidade – As micrografias (MEV) das composições sugerem a ocorrência de miscibilidade dos PIB10, 30 e 120 com o PP, em todas as concentrações empregadas (3, 5 e 7% em peso);
- Os PIB10, 30 e 120 atuaram como plastificantes para o polipropileno. O PIB10, na concentração de 5%, mostrou-se o mais eficiente, proporcionando um melhor equilíbrio entre os resultados das propriedades mecânicas e das propriedades de fluxo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E LITERATURAS

- Araújo, E. M. Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização In situ com uso de copolímeros acrílicos reativos. 2001. 220f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Carlos, São Carlos.
- Bakar, M., Djaider, F. Effect of Plasticizers Content on the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin - Journal of thermoplastic composite materials, Vol. 20, p. 53-64, 2007.
- Berins, Michael L., *Plastics Engineering Handbook of The Society of the Plastics Industry*. Boston: Fifth Edition - Kluwer Academic Publishers, 1991.
- Canevarolo Jr., Sebastião V., et al., *Técnicas de Caracterização de Polímeros* - São Paulo : Artliber Editora, 2003. 349p.
- Gächter, R., Müller, H., *Plastics Additives Handbook*. New York: 3rd Edition – Hanser Publishers, 1990. 970p.
- Jaramillo, E., Wu, D.T., Grest, G.S., Curro, J.G. Anomalous mixing behavior of polyisobutylene/polypropylene blends: Molecular dynamics simulation study. *Journal of chemical physics*. V. 120, n.19, p. 8883-8886, 2004.
- Khungar, S.L. Flexible films of polypropylene plasticized with Amoco polybutenes, Amoco Chemicals Report - GTSR N°119, Naperville, 1995.
- Krishnamoorti, R., Graessley, W.W. Anomalous Mixing Behavior of Polyisobutylene with Other Polyolefins. *Macromolecules*, p.1252-1259, 1994.

- Kulinski, Z., Piorkowska, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly (L-lactide). Polymer Physics, Centre of Molecular and a Macromolecular Studies. Polymer 46, p. 10.290-10.300, 2005.
- Maier, C., Clafut, T. Polypropylene – The Definitive User’s Guide and Databook. Norwich: Plastics Design Library, 1998.
- Marcilla, A., Garcia, S., Garcia-Quesada, J.C. Migrability of PVC plasticizers. Polymer Testing 27, p.221-233, 2008.
- Messori, M., Toselli, M., Pilati, F., Fabbri, E., Fabbri, P., Pasquali, L. Nannarone, S. Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic-inorganic hybrid coatings. Polymer 45, p. 805-813, 2004.
- Morais, P. R. L. Estudo da compatibilização de sistemas poliméricos constituídos de PP/PSAI. 1997. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.
- Pillin, I., Montrelay, N., Grohens, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? Polymer 47, p. 4676-4682, 2006.
- Polibrasil – Produtos e Aplicações. Apresentação interativa. São Paulo – SP, 2005.
- Polibutenos - Informações técnicas sobre polibutenos. Disponível em: < <http://www.polibutenos.com.br> > Acesso em: 08 de Março de 2008.
- Rabello, M. S., Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 242p.

- Rahman, M. and Brazel, C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science* 29, p.1223-1248, 2004.
- Ram, A., *Fundamentals of Polymer Engineering Technion*. Israel Institute of Technology. Plenum Press, p. 22-23, 1997.
- Sanders, M. R. Use of polypropylene to improve impact properties of polypropylene film, Antec, 1990.
- Sunny, M. C., Ramesh, P., George, K. E. Use of Polymeric Plasticizers in Polyvinyl Chloride to Reduce Conventional Plasticizer Migration for Critical Applications. *Journal of elastomers and plastics*, V. 36, p.19-31, 2004.
- Szabó, P., Epacher, E., Foldes, E., Pukánszky, B. Miscibility, structure and properties of PP/PIB blends. *Materials Science and Engineering A* 383, p. 307-315, 2004.
- Utracki, L.A., *Commercial Polymer Blends*. London: First edition - Chapman & Hall, 1998.
- Yoshiga, A., Otaguro, Harumi., Lima, L.F.C.P., Artel, B.W.H., Parra, D.F., Bueno, J.R., Shinzato, R., Farrah, M., Lugão, A.B. Study of polypropylene/polybutene blends modified by gamma irradiation na (high melt strength polypropylene)/polybutene blends. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Researchs B*, p. 130-134, 2007.
- Xiao, Hanwen., Lu, Wei., Yeh, J. Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly(lactid acid). *Journal of Applied Polymer Science*, V. 113, p. 112–121, 2009.

- Yu, Q., Selvadurai, A.P.S. Mechanical behaviour of a plasticized PVC subjected to ethanol exposure. *Polymer Degradation and Stability* 89, p. 109-124, 2005.

ANEXO I

Tabela 2 – Propriedades físicas dos polibutenos da Polibutenos S.A. Indústrias Químicas.

PROPRIEDADES FÍSICAS - ANÁLISES TÍPICAS										
Propriedades	Cor	Índice Dispersão	Peso Mol. Médio	Viscosidade		Densidade 20/4°C	Ponto Fulgor	Ponto Ignição	Ponto Fluidez	Perda Calor
				37,8°C	100°C					
Unidade	Pt-Co	-	Daltons	cSt		-	°C	°C	°C	%
Método de Ensaio	ASTM D-1209	SM 180-6	SM 180-6	ASTM D-445		ASTM D-4052	ASTM D-92	ASTM D-92	ASTM D-97	ASTM D-6
Tipo/Grade										
PIB 2	70	1,0	260	8		0,820	110	ND	-50	ND
PIB 4	70	1,0	300	15		0,824	125	140	-50	ND
PIB 5	70	1,0	320	22		0,840	130	ND	-50	ND
PIB 6	70	1,2	330	32		0,841	130	145	-50	ND
PIB 8	70	1,2	440	105		0,850	130	160	-30	7,6
PIB 9	70	1,2	480	230		0,862	135	ND	-30	ND
PIB 10	50	1,2	500		28	0,868	135	182	-30	ND
PIB 12	50	1,2	530		38	0,877	140	195	-30	ND
PIB 16	50	1,4	640		50	0,882	165	195	-20	ND
PIB 18	50	1,4	730		70	0,883	165	210	-15	ND
PIB 20	50	1,6	800		110	0,885	175	220	-10	ND
PIB 24	50	1,6	940		210	0,887	200	240	-5	1
PIB 28	50	1,8	1050		270	0,900	200	ND	0	ND
PIB 30	50	1,8	1200		630	0,900	200	ND	3	ND
PIB 32	50	2,0	1300		700	0,905	220	270	5	0,4
PIB 80	50	2,0	1600		1500	0,908	220	ND	8	ND
PIB 90	50	2,2	1800		1800	0,909	220	ND	9	ND
PIB 122	50	2,2	2500		3200	0,910	240	315	10	ND
PIB 126	50	2,4	2600		4100	0,910	240	ND	15	ND
PIB 128	50	2,4	2700		4400	0,910	255	320	16	0,1
PIB 130	50	2,4	2800		5000	0,918	260	ND	17	ND
PIB 240	50	2,4	4200		13000	0,920	280	ND	ND	ND

ND = NÃO DISPONÍVEL

Fonte : < <http://www.polibutenos.com.br> > . Acesso em: 28 de Março de 2009.

ANEXO II

Tabela 3 – Propriedades químicas dos polibutenos da Polibutenos S.A. Indústrias Químicas.

PROPRIEDADES QUÍMICAS - ANÁLISES TÍPICAS								
Propriedades	N° Bromo	Índice de Neutralização	Cloretos Orgânicos Como Cloro	Cloretos Inorgânicos e Sulfatos	Enxofre Total (massa)	Resíduo Carbono (massa)	Água (massa)	Sódio
Unidade	g/100g	mg KOH/g	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm
Método de Ensaio	SM 20-28	ASTM D-974	ASTM B-1317	ASTM D-878	ASTM D-1552	ASTM D-189	ASTM D-6304	PQU 4.19.10
Tipo/Grade								
PIB 2	52	0,01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 4	52	0,01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 5	48	0,01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 6	44	0,01	70	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 8	37	0,01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 9	32	0,01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 10	32	0,01	60	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 12	30	0,01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 16	26	0,01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 18	24	0,01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 20	22	0,01	50	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 24	18	0,01	30	NIL	NIL	NIL	50	< 2
PIB 28	18	0,01	40	NIL	NIL	NIL	30	< 2
PIB 30	14	0,01	50	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 32	13	0,01	30	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 80	10	0,01	30	NIL	NIL	NIL	30	< 2
PIB 90	10	0,01	40	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 122	8	0,01	30	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 126	7	0,01	40	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 128	7	0,01	30	NIL	NIL	NIL	25	< 2
PIB 130	6	0,01	30	NIL	NIL	NIL	20	< 2
PIB 240	4	0,01	30	NIL	NIL	NIL	15	< 2

Fonte : < <http://www.polibutenos.com.br> > . Acesso em: 28 de Março de 2009.

ANEXO III

Tabela 4 – Principais características dos polibutenos (PIB) da Polibutenos S.A.

REATIVIDADE	Proporcionado por uma dupla ligação na cadeia química.
TOXICOLOGIA	Praticamente não tóxicos e fito-tóxicos. Isentos de metais pesados.
LUBRIFICANTES	Excelentes qualidades lubrificantes com elevados índices de viscosidade.
COMPATIBILIDADE	Compatíveis com grande número de compostos orgânicos, transferindo propriedades especiais.
ADERÊNCIA/TACK	Excelentes características de "pegajosidade" que aumentam com a viscosidade do produto.
SOLUBILIDADE	Solúvel em hidrocarbonetos, solventes clorados e não oxigenados.
COR	Produtos claros e inalterados pela ação da luz e do tempo.
EMULSIFICAÇÃO	Os polibutenos PIB são perfeitamente emulsionáveis em meio aquoso, sendo os menos viscosos mais facilmente trabalhados.
ISOLANTES ELÉTRICOS	Possuem excelentes qualidades dielétricas.
DECOMPOSIÇÃO	São totalmente despolimerizados a altas temperaturas, não deixando nenhum resíduo.
PERMANENTE	Produto permanece ativo sem secagem ao tempo e temperaturas.

Fonte : < <http://www.polibutenos.com.br> > . Acesso em: 08 de Março de 2008.

ANEXO IV

Tabela 5 – Aplicações dos polibutenos.

ADESIVOS	Hot-Melt, Presso-sensitivos e barreiras
LUBRIFICANTES	Óleos hidráulicos, óleos sintéticos corretores de viscosidade, laminação/trefilação de metais, lubrificantes aderentes, lubrificantes para motores 2T sem fumaça, graxas e géleias. Preparação de aditivos para lubrificantes e combustíveis.
CARACTERÍSTICAS DIELÉTRICAS	Óleos para cabos elétricos, isolação e barreiras para fibras óticas e impregnação isolantes.
FILMES PARA EMBALAGENS	Stretch-filmes.
MASSAS SELANTES	Mastiques, selantes flexíveis e massas.
REAÇÕES QUÍMICAS	Possibilidade de fixação de outras moléculas químicas para modificação de função química.
APLICAÇÕES IMPORTANTES	Tintas, Agentes Desmoldantes, Agricultura, Armadilhas para Insetos, Emulsões, Outras de sua imaginação

Fonte : < <http://www.polibutenos.com.br> > . Acesso em: 08 de Março de 2008.

ANEXO V

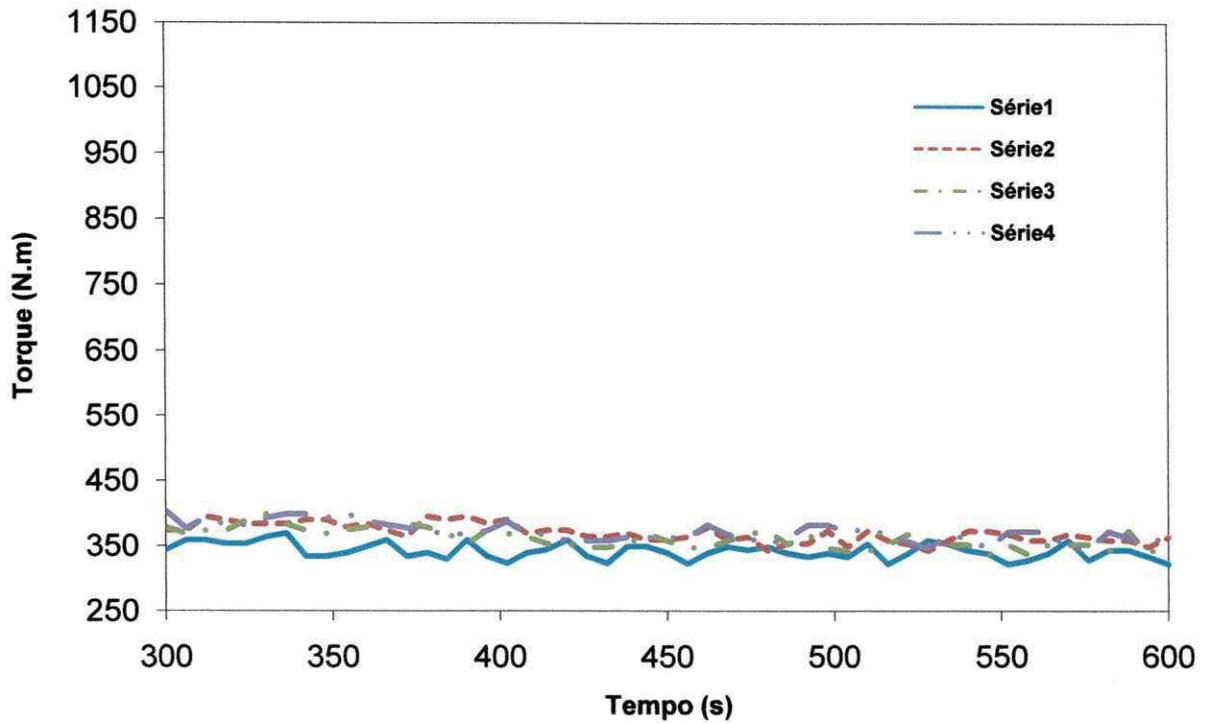


Figura 32 – Comportamento do torque das quatro misturas da composição PP/3%PIB10

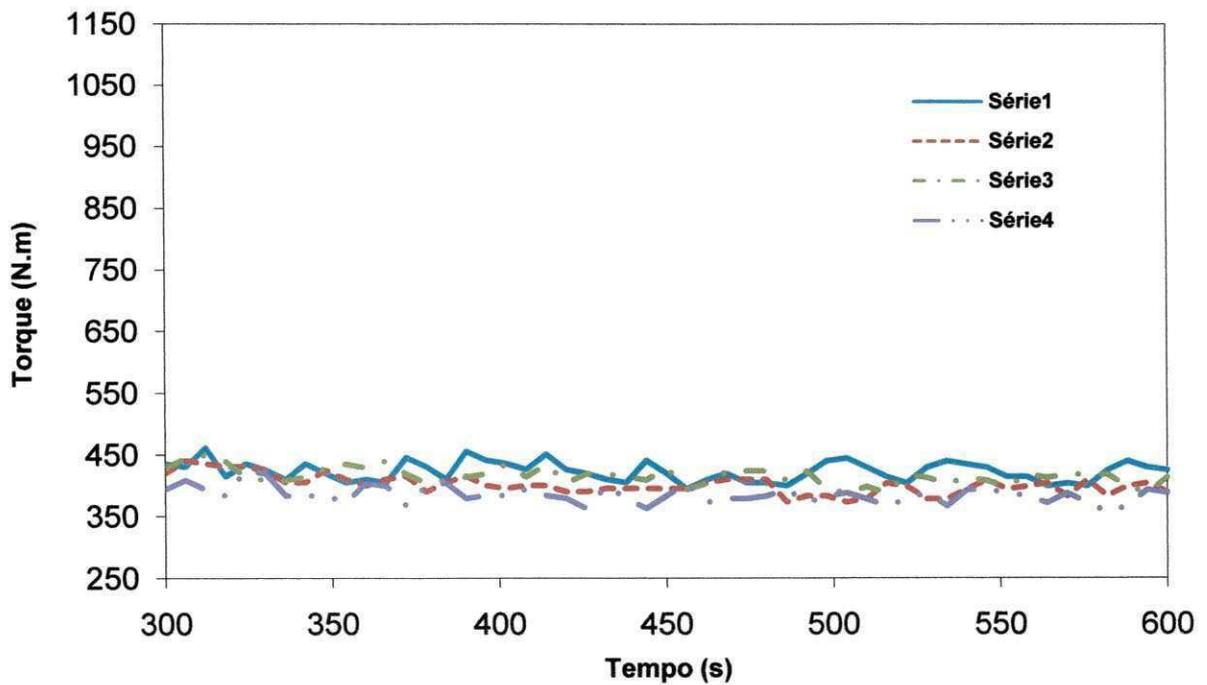


Figura 33 – Comportamento do torque das quatro misturas da composição PP/7%PIB10

ANEXO VI

Tabela 6 - Efeito dos PIB's no módulo elástico do PP

CONCENTRAÇÃO	PIB10	PIB30	PIB120
0	1108 ± 125	1108 ± 125	1108 ± 125
3	826 ± 60	965 ± 62	844 ± 61
5	751 ± 66	904 ± 44	935 ± 26
7	765 ± 40	801 ± 56	818 ± 106

Tabela 7 – Efeito dos PIB's na tensão de escoamento do PP

CONCENTRAÇÃO	PIB10	PIB30	PIB120
0	27,29 ± 2,1	27,29 ± 2,1	27,29 ± 2,1
3	24,67 ± 1,0	28,24 ± 3,9	25,07 ± 1,2
5	23,38 ± 1,6	24,6 ± 1,2	24,38 ± 0,7
7	22,77 ± 1,5	23,03 ± 0,7	21,78 ± 1,2

Tabela 8 – Efeito dos PIB's na dureza Shore D do PP

CONCENTRAÇÃO	PIB10	PIB30	PIB120
0	72,3 ± 1,15	72,3 ± 1,15	72,3 ± 1,15
3	70,2 ± 1,9	71,3 ± 0,6	71 ± 0
5	69,67 ± 0,76	70,67 ± 1,15	72 ± 0
7	68 ± 1,15	69,67 ± 0,58	67,67 ± 1,53

Tabela 9 – Efeito dos PIB's na temperatura de fusão do PP

CONCENTRAÇÃO	PIB10	PIB30	PIB120
0	161,09 ± 0,41	161,09 ± 0,41	161,09 ± 0,41
3	158,07 ± 1,12	158,48 ± 1,41	156,75 ± 2,58
5	158,79 ± 0,15	160,15 ± 0,08	158,83 ± 0,88
7	158,52 ± 1,75	159,32 ± 0,75	158,83 ± 0,02

Tabela 10 – Efeito dos PIB's na temperatura de cristalização do PP

CONCENTRAÇÃO	PIB10	PIB30	PIB120
0	107,43 ± 0,42	107,43 ± 0,42	107,43 ± 0,42
3	108,87 ± 0,49	109,17 ± 0,08	108,41 ± 0,73
5	107,26 ± 0,23	108,5 ± 0,12	108,49 ± 0,83
7	106,91 ± 0,32	107,57 ± 0,42	107,43 ± 0,38