

INFLUÊNCIA DO ÓLEO MINERAL NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLIPROPILENO

CASTRO, S.¹ e VARGAS, R. M. F.²

¹Aluna da Faculdade de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul,
Telefone: (51) 33203500, Fax: (51) 33391564,
Av. Ipiranga, 6.681, CEP 90619-900, Porto Alegre – RS, Brasil.
e-mail: sabrina_castro@msn.com

²Professor da Faculdade de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul,
Telefone: (51) 33203500, Fax: (51) 33391564,
Av. Ipiranga, 6.681, CEP 90619-900, Porto Alegre – RS, Brasil.
e-mail: rvargas@pucrs.br

RESUMO - Este estudo foi desenvolvido com objetivo de melhorar o conjunto de propriedades de um polipropileno indicado para o processo de moldagem por injeção. Para tal, foram avaliadas quatro amostras aditivadas com diferentes teores de óleo mineral (0, 2, 3 e 4% em massa). As propriedades avaliadas foram: índice de fluidez, módulo de flexão, resistência ao impacto Izod a 23°C com entalhe, fração solúvel em xileno e brilho 45° em placas injetadas. Todas as amostras avaliadas, independentemente do teor de óleo utilizado, apresentaram aumento no índice de fluidez, na resistência ao impacto, na fração solúvel em xileno e no brilho superficial, além de uma redução no módulo de flexão.

Palavras-chave: Polipropileno. Óleo mineral. Impacto. Injeção.

ABSTRACT – This study was developed aiming to improve the properties of an injection molding polypropylene grade. To achieve such benefits, four samples containing different levels of mineral oil (0, 2, 3 and 4% wt) were analysed. The target properties were: melt flow index, flexural modulus, notched Izod impact strength at 23°C, amount of soluble fraction in xylene and surface brightness at 45° in injection molded plaques. Despite the oil content used, all the analysed samples showed an increase in melt flow index, impact strength, soluble fraction in xylene and surface brightness, as well as a flexural modulus reduction.

Keywords: Polypropylene. Mineral Oil. Impact. Injection Molding.

1. INTRODUÇÃO

Desde sua introdução no mercado em 1954, o polipropileno se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade. Hoje, o polipropileno é um dos plásticos de maior utilização e apresenta uma das maiores taxas de crescimento anual no mundo, devido às suas excepcionais propriedades e versatilidade de aplicação e uso (Abreu et al., 2006). Segundo a Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas da Associação Brasileira da Indústria Química (Coplast/Abiquim), o polipropileno se sobressai como uma das resinas mais bem sucedidas na indústria do plástico, apresentando taxas de

crescimento anuais de 7% no mundo e algo entre 8 e 10% no mercado brasileiro (ABIQUIM, 2008).

Diante desse desempenho, o papel das indústrias petroquímicas produtoras de polipropileno deixa de centralizar suas atenções apenas na produção e passa, também, a desenvolver novas tecnologias e aditivos, que aprimorem e melhorem as propriedades do produto, visando agregar valor e satisfazer o cliente. É neste contexto que este estudo está inserido. Com o objetivo de melhorar o conjunto de propriedades, foi avaliada a influência da adição de um óleo mineral em um polipropileno indicado para moldagem por injeção.

2. DESENVOLVIMENTO

O polipropileno é uma resina termoplástica cristalina obtida através da reação de polimerização do monômero propeno utilizando um sistema catalítico Ziegler-Natta ou metalocênico (Cornelia et al., 2005).

A estrutura molecular do polipropileno pode ser modificada pela introdução de comonômeros na cadeia. Assim, torna-se possível a obtenção de polímeros com diferentes propriedades físicas. A copolimerização é utilizada para modificar a cristalinidade do polímero de maneira controlada, introduzindo irregularidades na macromolécula. Melhores propriedades são obtidas com a distribuição homogênea das moléculas de comonômero ao longo da cadeia polimérica. A copolimerização do propeno com outra olefina, usualmente eteno ou buteno, resulta em um polímero com baixa temperatura de fusão e alta flexibilidade, aumentando assim a resistência ao impacto (Ferreira, 1994). As principais características dos diferentes tipos de polipropileno são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características dos diferentes tipos de polipropileno: rigidez (R), transparência (T) e resistência ao impacto.

	Resistência ao Impacto a Temperatura:			
	R	T	Ambiente	Baixa
Homopolímero	Muito bom	Regular	Regular	Fraco
Copolímero Randômico	Regular	Bom	Muito bom	Fraco
Copolímero Heterofásico	Regular	Fraco	Muito bom	Muito bom

Fonte: PASQUINI, 1954.

Devido à grande versatilidade do polipropileno e bom balanço entre preço e desempenho, ele tem sido utilizado na indústria automobilística, têxtil e de embalagens (Ferreira, 1994). Haja vista seu grande número de aplicações, torna-se bastante interessante realizar estudos, como o que este artigo se refere, que melhorem o seu desempenho para determinada aplicação.

Grandes estudos sobre polipropileno já foram publicados na literatura, porém, para avaliar objetivamente a influência do óleo mineral nas propriedades de um polipropileno homopolímero, existem poucos estudos publicados. Na patente US 3,450,551 – *Process for Treating Molds* – 1969 a empresa *Sun Oil Company* utilizou polipropileno atático e um óleo mineral de baixo peso molecular em artigos destinados à construção civil, visando reduzir problemas como a corrosão

e a oxidação (Richard et al., 1969). Já na patente US 6,844,381 B2 – *Modification of Syndiotactic Polypropylene with Mineral Oil* – 2005 a empresa *Fina Technology* utilizou aproximadamente 5% de um óleo mineral de alto peso molecular em uma blendagem com polipropileno sindiotático e obteve um aumento significativo da resistência ao impacto do polímero (Kelly et al. 2005). Conseqüentemente, obteve uma redução de aproximadamente 25 a 30% no módulo de flexão e um ganho de aproximadamente 12 segundos no tempo de ciclo da moldagem por injeção.

A moldagem por injeção é um dos métodos de processamento mais importantes utilizados para dar forma aos materiais termoplásticos. Nesse processo, os *pellets* plásticos alimentam, através de uma abertura no cilindro de injeção, a superfície de um parafuso em rotação que os empurra em direção ao molde. A rotação do parafuso faz com que os *pellets* entrem em contato com as paredes aquecidas do cilindro, provocando o seu amolecimento (fusão) devido ao calor de compressão, do cisalhamento e das paredes quentes do cilindro. Quando na extremidade do parafuso atinge uma quantidade suficiente de material plástico fundido, o parafuso pára e introduz o material na cavidade do molde. O parafuso mantém a pressão aplicada ao material plástico que é introduzido durante um curto intervalo de tempo na cavidade do molde que está fechado e tem o desenho que dará seu formato final. O contato com as paredes internas do molde com água permite uma queda brusca de temperatura do fundido, que se solidifica formando a peça final. Finalmente, o molde é aberto e a peça é ejetada por meio de ar. O molde é depois fechado e fica pronto para outro ciclo (Smith, 1998).

O polipropileno utilizado neste estudo é indicado para processos de moldagem por injeção que exijam ciclo rápido, ou seja, alta produtividade. A propriedade mais importante avaliada neste estudo é a resistência ao impacto, uma vez que é esperada uma melhora significativa desta propriedade com a adição do óleo mineral. Como conseqüência principal, espera-se uma redução na rigidez da resina.

3. METODOLOGIA

O polipropileno utilizado foi cedido pela empresa Braskem S.A. e é um homopolímero de elevada fluidez. Neste estudo, será identificado como PP. Ele é um produto, de acordo com o fabricante, indicado para moldagem por injeção de embalagens transparentes para alimentos e cosméticos, utilidades domésticas de parede fina e

processos gerais de injeção que exijam ciclo rápido. Suas características relevantes estão expostas na Tabela 2 e foram obtidas no catálogo de produtos fornecido pelo fabricante.

Tabela 2 – Características do PP.

Propriedade	Método ASTM	Unidades	PP
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	40
Módulo de Flexão	D-790	MPa	1740
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D-256-A	J/m	32

O óleo mineral utilizado possui alto peso molecular e viscosidade 370 a 410 SUS a 100°F segundo a norma ASTM D-445, e densidade 0,858 a 0,872 g/cm³ a 77°F segundo a norma ASTM D-4052. As propriedades foram avaliadas em quatro amostras diferentes: PP sem óleo mineral, PP com 2% de óleo (20.000 ppm), PP com 3% de óleo (30.000 ppm) e PP com 4% de óleo (40.000 ppm). Inicialmente, também se pretendia avaliar uma amostra de polipropileno aditivado com 8% de óleo mineral. No entanto, devido ao elevado teor de óleo dosado, não ocorreu a incorporação do óleo no polímero, impossibilitando o processamento da amostra. Além do óleo mineral, também foram utilizados aditivos como antioxidantes e antiácidos.

Todos os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S.A. localizado no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS. As propriedades avaliadas foram: índice de fluidez, módulo de flexão, resistência ao impacto, solúveis em xileno e brilho 45° em placas injetadas.

O índice de fluidez é um método indireto para a avaliação do peso molecular e da viscosidade de um polímero. Ele relaciona-se inversamente com o peso molecular médio e com a resistência mecânica do polímero. O ensaio realizado para avaliação desta propriedade atendeu a norma ASTM D-1238-L.

O ensaio de módulo de flexão tem o objetivo de determinar o módulo de flexão a 1% de deformação. Este método testa características de resistência à flexão do polímero, ou seja, o quanto ele é rígido. Os corpos de prova são injetados e os testes são realizados a temperatura ambiente. O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi uma Instron, modelo 4466 e 5581 com célula de carga de 1kN e espessura de 3 mm. Os resultados obtidos atendem a norma ASTM D-790.

O ensaio de resistência ao impacto Izod determina a resistência à fratura de polímeros quando submetidos a um impacto por choque de um pêndulo em corpos de prova entalhados. Neste estudo foi utilizado o equipamento Ceast, modelo Resil Impactor com 1,2 ou 4J de capacidade do pêndulo e espessura de 3 mm. Os resultados foram obtidos a 23°C de acordo com a norma ASTM D-256.

O ensaio de solúveis em xilenos determina a fração do polímero que é insolúvel em xileno. Paralelamente, também é possível obter-se o teor de polímero amorfo e oligômeros presentes na fração que é solúvel. É esperado que o óleo adicionado no polipropileno seja identificado nos oligômeros, uma vez que possui baixo peso molecular.

A propriedade ótica, brilho 45° da placa injetada, foi avaliada de acordo com a norma ASTM D-1003.

A injeção dos corpos de prova foi feita em uma injetora da marca Sandretto, série Mach. As condições de injeção são mostradas na Tabela 3.

As amostras de polipropileno com diferentes teores de óleo foram processadas em uma Extrusora Rulli Davis, modelo EF-2.1/2", fabricada no ano de 1996. As temperaturas das zonas de aquecimento são mostradas na Tabela 4 e as condições em que as amostras foram processadas estão na Tabela 5. A produtividade do equipamento foi de 115 kg de resina granulada por hora.

Tabela 3 – Condições de Injeção.

Teor de óleo (%)	Temperatura de Massa (°C)	Pressão de Injeção (bar)	Pressão de Recalque (bar)
2	250	140	110
3	250	135	105
4	250	130	105

Tabela 4 – Temperaturas da granulação.

Temperaturas - Processamento	
Zona 1	180°C
Zona 2	190°C
Zona 3	200°C
Zona 4	210°C
Zona 5	220°C
Filtro	240°C
Massa	255°C

Tabela 5 – Condições de processamento.

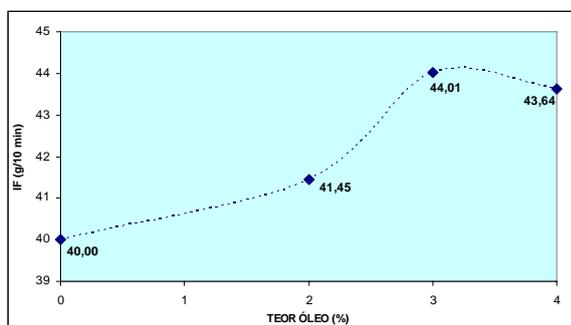
Teor de óleo (%)	Rotação rosca/motor (rpm)	Amperagem Motor (A)	Temperatura Adaptador (°C)	Temperatura Matriz (°C)	Pressão (bar)	Jogo de Telas (mesh)	Furos da Matriz
2	70	30	240	250	41	80/100/120/100/80	11
3	70	31	240	250	41	80/100/120/100/80	11
4	70	30	240	250	40	80/100/120/100/80	11

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 6 e o gráfico da Figura 1 mostram os resultados do índice de fluidez das amostras estudadas. Observou-se um aumento no índice de fluidez com o aumento do teor de óleo mineral dosado. Esse fato deve-se à alteração da viscosidade do polímero devido à adição do óleo mineral que proporcionou maior facilidade para a resina fluir a 230°C, utilizando-se um peso de 2,16 kg. O maior aumento, aproximadamente 10%, ocorreu na amostra aditivada com 3% de óleo mineral. Era esperado que o maior aumento ocorresse na amostra aditivada com 4% de óleo, porém, é possível que a incorporação do óleo mineral no polímero não tenha sido tão eficiente. À medida que o teor de óleo aumenta, o cisalhamento entre os *pellets* durante o processamento é reduzido e, conseqüentemente, a quantidade de óleo incorporado no polímero é menor.

Tabela 6 – Resultados do índice de fluidez das amostras a 230°C/2,16 kg.

Teor de óleo (%)	IF (g/10 min)
0	40,00
2	41,45
3	44,01
4	43,64

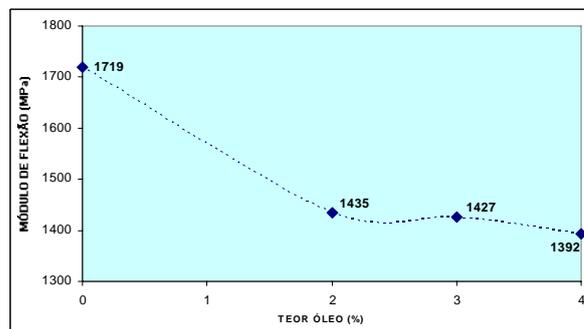
**Figura 1** – Gráfico IF (Índice de Fluidez) x Teor de Óleo

A Tabela 7 e o gráfico da Figura 2 mostram os resultados do módulo de flexão das amostras estudadas. É possível perceber uma redução no valor do módulo de flexão. Quanto maior a dosagem de óleo mineral utilizada, menor

é a rigidez das amostras. A adição de óleo prejudicou a rigidez do material, porém, conseqüentemente, o deixou mais elástico e flexível. A amostra de polipropileno aditivado com 4% de óleo apresentou o menor valor de módulo de flexão, aproximadamente 19% a menos que o polipropileno puro, sem óleo mineral.

Tabela 7 – Resultados do módulo de flexão das amostras.

Teor de óleo (%)	Módulo de Flexão (MPa)
0	1719
2	1435
3	1427
4	1392

**Figura 2** – Gráfico Módulo de Flexão x Teor de Óleo

A Tabela 8 e o gráfico da Figura 3 mostram os resultados obtidos para resistência ao impacto Izod a 23°C. Percebe-se que houve um aumento significativo da resistência ao impacto das amostras aditivadas com óleo mineral. A inserção do óleo mineral no polipropileno o deixou mais “borrachoso”, melhorando sua capacidade de absorver a energia do impacto. O maior aumento, aproximadamente 15%, foi observado na amostra dosada com 4% de óleo mineral. Resultados como este são típicos de copolímeros de polipropileno com eteno.

Tabela 8 – Resultados da resistência ao impacto Izod a 23°C das amostras estudadas.

Teor de óleo (%)	Impacto Izod 23°C (J/m)
0	32,00
2	32,40
3	34,50
4	36,70

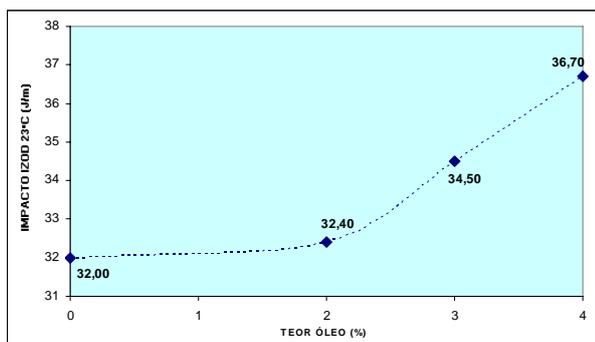


Figura 3 – Gráfico Impacto Izod (23°C) x Teor de Óleo

A Tabela 9 e o gráfico da Figura 4 mostram os resultados de solúveis em xileno para as amostras avaliadas. É possível observar que houve uma redução da fração insolúvel em xileno de 4% em média para as amostras estudadas. É possível que a introdução do óleo mineral tenha afetado a cristalinidade do polipropileno e, conseqüentemente, tenha diminuído a fração insolúvel em xileno e aumentado a fração de oligômeros do polímero.

Tabela 9 – Resultados de solúveis em xileno.

Teor de óleo (%)	Solúveis em xileno (%)	Insolúvel em xileno (%)
0	5,14	94,86
2	8,96	91,04
3	8,83	91,17
4	9,37	90,63

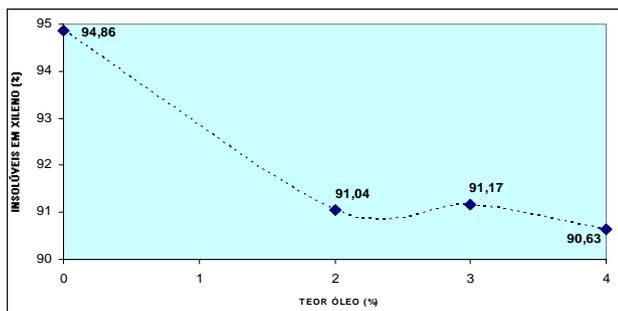


Figura 4 – Gráficos Insolúveis em Xileno x Teor Óleo

A Tabela 10 e o gráfico da Figura 5 mostram os resultados de brilho 45° para as amostras estudadas. Observa-se que a inserção do óleo mineral no polipropileno melhorou seu brilho superficial. Todas as amostras avaliadas apresentaram melhores resultados para o brilho medido a 45° quando comparadas com a amostra de polipropileno sem óleo mineral. A amostra que apresentou melhor resultado, aproximadamente 3,5%, foi a aditivada com 3% de óleo mineral.

Tabela 10 – Resultados de brilho 45° em placas injetadas.

Teor de óleo (%)	Brilho 45° (%)
0	72,90
2	74,80
3	75,40
4	73,90

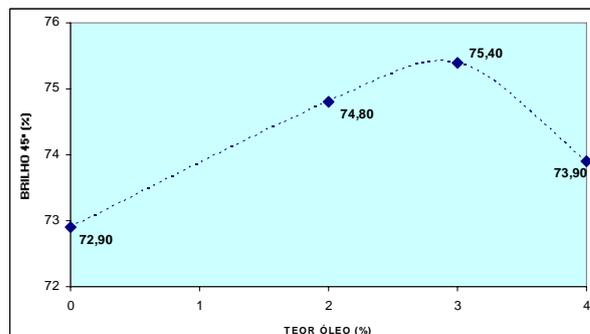


Figura 5 – Gráfico Brilho 45° x Teor Óleo

5. CONCLUSÕES

A adição do óleo mineral causou a elevação da resistência ao impacto Izod, índice de fluidez, teor de solúveis em xileno e brilho superficial, porém, provocou a redução no módulo de flexão do produto. Estes resultados confirmaram dados apresentados em estudos anteriores.

O aumento obtido no índice de fluidez tem bastante importância para o polímero estudado, uma vez que ele é utilizado em processos de injeção de ciclo rápido. Com o aumento da fluidez do polímero, o molde da injetora será preenchido mais rapidamente, proporcionando um ganho no tempo total do ciclo de injeção, além de um aumento significativo na produtividade.

A redução obtida no módulo de flexão do polipropileno, devido à sua aplicação, não é significativa a ponto de prejudicar o produto no que se refere à rigidez.

O aumento de até 15% da resistência ao impacto obtido com adição do óleo mineral é muito significativo, pois mostrou que é possível obter um produto que absorva uma quantidade maior de energia quando submetido ao impacto na temperatura ambiente, sem precisar modificar variáveis de processo, como, por exemplo, teor de eteno do polímero.

Os resultados obtidos com o ensaio de solúveis em xileno apenas confirmaram o que era esperado. Houve uma diminuição da fração insolúvel e um aumento da fração solúvel em xileno.

O aumento do brilho nas amostras aditivadas com óleo mostrou que o óleo melhorou o brilho superficial do polipropileno estudado.

A incorporação do óleo mineral no polipropileno ocasionou um deslocamento de suas propriedades em direção às propriedades de um copolímero com teor de eteno, material com valor agregado maior que o homopolímero utilizado neste estudo. A grande melhoria a ser observada nessa avaliação é que a adição do óleo mineral ocasionou a obtenção de um polipropileno homopolímero com características típicas de copolímero. Diante desse excelente resultado obtido, sugere-se, como próxima etapa de estudo, um teste de moldagem por injeção em escala industrial. Assim será possível definir qual o teor ideal de óleo a ser dosado, além de confirmar a redução do tempo total do ciclo de injeção esperado com o aumento do índice de fluidez.

6. AGRADECIMENTOS

À Braskem S.A. por ceder o material para estudo, além da estrutura de equipamentos e técnicos para realização dos ensaios no Centro de Tecnologia e Inovação.

Ao engenheiro Nicolai Duboc Natal, pelo incentivo, mesmo antes do estudo começar a ser desenvolvido.

À Letícia Socal e Aline Renz pelo apoio na busca de patentes e artigos científicos.

Aos colegas Bruno Schenk Goulart da Silva e Gerson Ricardo dos Santos pelo apoio técnico.

À professora Rosana Gessinger, da Faculdade de Letras da PUCRS, pelo apoio dado ao atendimento de padrões e normas necessários à elaboração deste artigo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Disponível em: <<http://www.abiquim.com.br>>. Acesso em 15 de setembro de 2008.

ABREU, F.O.M., FORTE, M.M.C., LIBERMAN, S. A. Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPes. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 1, p. 71-78, 2006.

CORNELIA, V. et al. Practical Guide to Polypropylene. 2005.

FERREIRA, M. P. F. Caracterização e Propriedades de Blendas de Reator de Polipropileno, Borracha Etileno Propileno e Polietileno (PP/EPR/PE). Porto Alegre, 1994.

KELLY, L. et al. Modification of Syndiotactic Polypropylene with Mineral Oil. Fina Technology. US 6,844,381, 2005.

PASQUINI, N. Polypropylene Handbook. 2. ed. EUA, 1954.

RICHARD, E. W. et al. Process for Treating Molds. Sun Oil Company. US 3,450,551, 1969.

SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. 3. Ed. Lisboa, 1998.