

FE 2

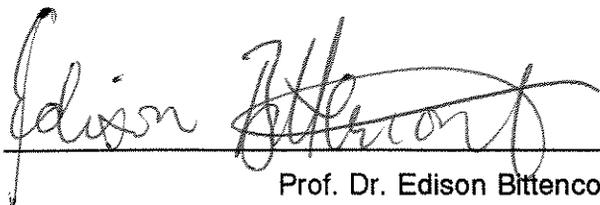
Esta versão corresponde à redação final da tese defendida pela Bacharel em Química, Joceli Maria Giacomini Angelini, e aprovada pela Comissão Julgadora, em 5/7/93.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Bauer".

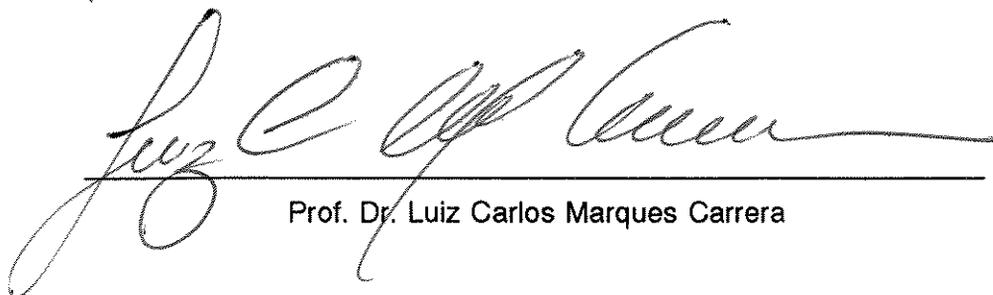
Tese defendida e aprovada em 5 de julho de 1993, pela Banca Examinadora, constituída pelos professores:



Prof.ª Dr.ª Lúcia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. Edison Bittencourt



Prof. Dr. Luiz Carlos Marques Carrera

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA

"ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA E DA
ESTABILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO
COM TALCO E NEGRO DE FUMO" *ok*

por

JOCELI MARIA GIACOMINI ANGELINI *43*

Orientadores: LÚCIA HELENA INNOCENTINI *MEI - UNICAMP*

e

JOSÉ AUGUSTO MARCONDES *AGNELLI - UFSCAR/DEMA*

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAMPINAS
Julho/1993

Dedicação especial ao Toninho, pelo seu constante apoio, incentivo, paciência e carinho; também ao Rodrigo, Camila e Rodolfo pelo amor e compreensão nas minhas ausências desde suas infâncias.

Será que nossa casa deixará agora de ser uma eterna república estudantil? Acho que não...

Aos meus pais, José e Sonia, e aos meus segundos pais, Sr.Angelin e D.Alice.

Não poderia esquecer também de Célia e Paulo, Eliana e Pedro, Carmo e Zé Luis, Zé Henrique, Maria Helena e Carlos; Gi, De, Ju, Du, Mu, Laurinha, Stella e Pedrinho.

Ao vô Zico (meu 1º professor) e à vó Clarinda, com muitas saudades...

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei (UNICAMP), pela amizade, incentivo, dedicação e orientação.

Ao professor Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (UFSCAR), pela amizade, exemplo e orientação.

Ao professor Dr. Yoshio Kawano (USP-SÃO PAULO), pela recente amizade, orientação e realização dos FTIR/RD.

Ao amigo Léo Maldonado e Dalila Fonseca (PPH-Companhia Industrial de Polipropileno) pela atenção e pelas amostras concedidas.

Ao Jean Mark Vion (POLIBRASIL), pela atenção.

Ao Nelson Franco, Cecília e Otacílio (CROMEX), pela boa vontade quanto aos ensaios de Resistência ao Impacto.

Ao Ramon, Jack e Luiz Henriques (TERPLAST), pelo empréstimo do draise ou homogeneizador.

Ao Francisco Lopes e Luis Carlos Roncaglione (CIBA GEIGY), pela realização dos muitos ensaios de HPLC.

À Bel e Marco Aurélio (UNICAMP-IQ), pela boa vontade quando solicitado o ATR.

Aos amigos e colegas do CPqD-TELEBRÁS, pelos bons momentos de tantos anos, em especial: ao Chico, pelo suporte de amostra da estufa e pela sua constante boa vontade e interesse; a Júlio Marengo sempre sorridente, por todos os furinhos nos corpos de prova; ao Ivan e Adelino, na confecção de corpos de prova; à Ediane pelo esforço na digitação; ao Luis Borges, pelas medidas de Oxigênio; aos amigos Fernando Pinto e Sonia, pela ajuda na luta com os ATR/FTIR; à amiga e exemplo, Merli, pelos Raios X; aos amigos Manuel, pelas Análises Térmicas; Fábio, pelos Teores de Carga, Negro de Fumo, Coeficiente de Absorção no Ultravioleta e FTIR; Márcia, pelos Índices de Fluidez, Densidade e Impacto: também aos colegas e amigos Fernando Miquelino, Derval, Sirney, Tuca, pelas fotos da CEV Volponi, Horicléa, Maria Rosa, Ofélia, Angela, Fátima, Zezinho, Chico, Eliane, Gisolfi, Andrade (pelas peras), Zé Eduardo (empréstimo do micro), Konishi, Lú, Mariangela e Atílio e, aos "artistas sempre presentes", Liz e Zé Élio, pelos desenhos e fotos e à sempre alegre Renatinha, pelas transparências.

Ao Morelli e Ana, e, em especial ao Salla e Vera, pelo apoio na informática; ao Chico Papa, pela busca on-line; Marilza, Vera, Zelia e Angelina (CATI), muito obrigada.

Aos Colegas de São Carlos (UFSCAR): Marcelo, Alex, Cássia, o de Jundiá, Celso, Cido e o Gringo; à amiga Ana Rita.

Aos nossos Colegas e amigos da Unicamp (Engenharia Química): os mineiros Rodrigo, Maria Alice, Peter e Ricardo Sopinha; as velhinhas Marisa, Cristiane, Ines e Vera, a tagarela Karen; a paranaense Juliane; "Dr." Armando, os meninos da Rhodia Ivan, Richard, Yaiá, o madeireiro Carlos; também ao professor Dr. Edison Bittencourt.

À Dra. Maureen Chan, pelas valiosas discussões e correções no Abstract.

SUMÁRIO

PÁGINA DE ROSTO	i
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ORIGEM DO TRABALHO	xii
1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1.1- Degradação de Polihidrocarbonetos	1
1.1.1- Degradação Termooxidativa	2
1.1.2- Estabilização Térmica	4
1.2- Compostos de Hidrocarbonetos com Cargas Minerais	5
1.3- Degradação e Estabilização de Compostos de Hidrocarbonetos com Talco	7
1.4- Influência do Negro de Fumo (NF) na Degradação e Estabilização de Poliolefinas	12
1.5- Objetivos	14
2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS PARA MONITORAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA	15
2.1- Análise Térmica	15
2.1.1- Variações em Temperaturas de Decomposição após Fusão em Ar Sintético (t_{d_0})	19
2.1.2- Variações em Tempos de Indução Oxidativa (OIT)	20
2.1.3- Variações em Tempos de Oxidação Máxima (OMT)	20
2.1.4- Variações em Entalpias de Fusão e Porcentagens de Cristalinidade	21
2.1.5- Variações em Temperaturas de Decomposição por Termogravimetria (t_{d_0})	21
2.2- Espectrofotometria Infravermelho com Transformada de Fourier, Técnicas por Reflectância	22
2.2.1- Índice de Carbonila	23
2.2.2- Índice de Hidroperóxido	25
2.3- Índice de Fluidez	25

2.4- Teste de Impacto Izod	25
2.5- Densidade	25
2.6- Variações nas Concentrações do Aditivo Estabilizante Irganox 1010	26
2.6.1- Por OMT	26
2.6.2- Por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho	26
2.7- Aplicação de Equações Cinéticas Simplificadas para Avaliação de um Antioxidante nas Formulações em estudo [30;31]	26
3- PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1- Materiais	35
3.2- Equipamentos	36
3.3- Formulações de Polipropileno com Talco e Negro de Fumo e Preparação de Corpos de Prova para Envelhecimento Acelerado	37
3.4- Caracterização Inicial dos Corpos de Prova e Materiais	38
3.4.1- Teor de Negro de Fumo	38
3.4.2- Teor de Cargas Inorgânicas	39
3.4.3- Dispersão de Negro de Fumo por Microscopia Óptica	39
3.4.4- Coeficiente de Absorção de Negro de Fumo no Ultravioleta	39
3.4.5- Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X	40
3.5- Envelhecimento Acelerado dos Corpos de Prova em Estufa com Circulação de Ar	40
3.6- Variações em Propriedades, após Envelhecimento Acelerado	41
3.7- Preparação de Padrões para a Determinação de Aditivos por i-DSC e HPLC	41
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1- Caracterização Inicial dos Corpos de Prova e Materiais	44
4.2- Avaliação do Processo de Degradação Termooxidativo por Variações nas Propriedades, após o Envelhecimento Acelerado (e.a.)	55
4.3- Análise Quantitativa do Antioxidante Irganox 1010 por HPLC e i-DSC	71
4.4- Aplicação de Equações Cinéticas Simplificadas para Avaliação de Antioxidantes Primários	73
5 - CONCLUSÕES	76
6 - PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS	80
7 - ANEXOS	83
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
9 - ABSTRACT	90
APÊNDICE	92

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1- Fotos de CEVs em campo e degradadas</i>	xiii
<i>Figura 2 - DSC dinâmico em ar sintético, mostrando t_{id} (166,9 °C) e t_f (156,0 °C)</i>	19
<i>Figura 3 - DSC isotérmico, mostrando OIT/OMT</i>	20
<i>Figura 4- TGA em ar sintético, com ilustração de t_{dG}</i>	21
<i>Figura 5- Ilustração da determinação de Índice de Carbonila(IC), para um espectrograma típico</i>	24
<i>Figura 6- DSC Isotérmico, mostrando C_{cr}, C_{cr}, t_0 e t_i</i>	28
<i>Figura 7- Dependência do OIT para PEBD em relação à concentração inicial de Irganox 1010</i>	28
<i>Figura 8- Dependência do consumo de Irganox 1010 em PEBD, à velocidade constante, em relação à temperatura, para reação de ordem zero</i>	29
<i>Figura 9- FTIR, por Absorção, de PP prensado em filme fino</i>	44
<i>Figura 10- Fotomicrografias ópticas com luz polarizada, de corpos de prova LP427, com aumento de 100(esquerda) e 200 (direita) vezes</i>	46
<i>Figura 11- Fotomicrografias com luz polarizada, de corpos de prova LP427, com aumento de 100 vezes(esquerda) e 200 vezes (direita)</i>	46
<i>Figura 12- Fotomicrografias de corpos de prova LP427, com aumento de 100vezes(esquerda) e 200 vezes(direita)</i>	47
<i>Figura 13- Fotomicrografias ópticas com luz polarizada, de corpos de prova LP427, com aumento, em ambas, de 100 vezes</i>	47
<i>Figura 14- Gráficos de OIT/OMT (min), a 210 °C, para os padrões dos cinco aditivos de diferentes concentrações</i>	54
<i>Figura 15 - i-DSC, a 190°C (OMT/OIT), para LP428, após e.a</i>	55
<i>Figura 16 - i-DSC, a 190°C, (OIT/OMT), para LP 427 e LP 426</i>	55
<i>Figura 17 - Corpos de prova de LP428, após 30 dias de e.a., a 135 °C, com circulação de ar</i>	57
<i>Figura 18 - i-DSC (OIT/OMT), a 210 °C, para as duas formulações estabilizadas</i>	58
<i>Figura 19- ΔH_f, obtido do DSC, em função do e.a, para as três formulações</i>	59
<i>Figura 20 - % Cristalinidade, em função do e.a, para as três formulações</i>	60
<i>Figura 21 - ΔH_f, obtido do DSC, em função do e.a, para as três formulações</i>	60
<i>Figura 22 - t_{dG}, obtido do DSC, em função do e.a, para as três formulações</i>	61
<i>Figura 23 - t_{dG}, obtido do TGA, em função do e.a, para as três formulações</i>	63
<i>Figura 24- Espectrograma FTIR/RD, para LP 428, 30 dias</i>	65
<i>Figura 25 - Índice de fluidez, condição L da ASTM D 1238, em função do e.a, para as três formulações</i>	67
<i>Figura 26- Resistência ao Impacto Izod, com entalhe envelhecido, em função do e.a., para as três formulações</i>	69
<i>Figura 27- Densidade, em função do e.a.,para as três formulações</i>	71

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Alteração nas Propriedades Físicas e Mecânicas pelos processos de degradação</i>	2
<i>Tabela 2 - Compostos desativadores de Talco</i>	12
<i>Tabela 3 - Propriedades de Negro de Fumo N-550</i>	36
<i>Tabela 4 - Formulações utilizadas</i>	38
<i>Tabela 5 - Picos do espectrograma infravermelho de Polipropileno com Talco, suas frequências, características de absorção e correspondente interpretação</i>	45
<i>Tabela 6 - Teor de Negro de Fumo e Carga(Talco) dos Corpos de Prova sem envelhecimento</i>	45
<i>Tabela 7 - Determinação de estabilizantes em amostras de PP com Talco e NF, por HPLC (CIBA GEIGY)</i>	49
<i>Tabela 8 - Índice de Fluidez (IF) a 190 °C e 2,160 Kg</i>	51
<i>Tabela 9 - Resultados de DSC, propriedades OIT/OMT, a 190 °C, para padrões</i>	52
<i>Tabela 10 - Resultados de DSC, propriedades ou parâmetros OIT/OMT, a 210 °C para padrões</i>	53
<i>Tabela 11 - DSC Isotérmico, a 190 °C, para as três formulações, após e.a. (envelhecimento acelerado)</i>	56
<i>Tabela 12 - DSC isotérmico, a 210 °C, após 210 dias de e. a.</i>	58
<i>Tabela 13 - DSC dinâmico em ar sintético (Panela Aberta).</i>	59
<i>Tabela 14- DSC dinâmico em ar sintético (Panela Aberta)</i>	61
<i>Tabela 15 - TGA em ar sintético</i>	62
<i>Tabela 16 - FTIR/RD para os corpos de prova envelhecidos</i>	64
<i>Tabela 17 - Índice de fluidez, condição L da ASTM D 1238, em função do tempo de e. a.</i>	66
<i>Tabela 18 - Resistência ao impacto Izod, com entalhe envelhecido</i>	68
<i>Tabela 19 - Densidade, após e. a.</i>	70
<i>Tabela 20 - Determinação de aditivos por HPLC, antes e após e. a.</i>	72
<i>Tabela 21 - OMT e OMT corrigido (corg) para LP 426 e LP 427, a 210 °C</i>	72
<i>Tabela 22 - Resultados da determinação de [Irganox 1010]</i>	73

RESUMO

A degradação de um material polimérico ocorre durante a síntese, o processamento, exposição à luz solar, temperatura e armazenamento. As reações responsáveis por variações nos pesos moleculares, como reação de cisão de cadeia e de reticulação resultam também em mudanças nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do polímero[1].

A indústria de plásticos desenvolve, muito mais do que novas moléculas, novas combinações, formulações, associações entre produtos já existentes, para atender o mercado e o consumidor final. Assim, surgem cada vez mais, novas blendas e polímeros reforçados ou carregados[2].

Este trabalho teve por objetivo acompanhar a degradação termooxidativa e a estabilização de Polipropileno isotático com Talco e Negro de Fumo através de variações nas propriedades físicas, térmicas e químicas, após envelhecimento em estufa com circulação de ar.

Para isso, fez-se uso das seguintes técnicas de caracterização: Espectrofotometria Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), por Absorção e Reflexão da Radiação; Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), métodos isotérmico (i-DSC) e dinâmico; Análise Termogravimétrica (TGA) em ar, acompanhando-se variações nas propriedades físicas, mecânicas e em concentrações de aditivos. Devem ser salientados, como pontos inovadores: FTIR com Reflectância Difusa (RD)[43], a propriedade do DSC; OMT (Tempo de Oxidação Máxima)[7], com

a qual é possível se determinar, quantitativamente, antioxidantes fenólicos e a aplicação de equações cinéticas simplificadas para avaliação da ação de antioxidantes[31].

O efeito do teor do "Araldite", modificador de superfície, na aditivção do material também foi estudado, bem como a eficiência do sistema de estabilização na presença de Negro de Fumo N550.

ORIGEM DO TRABALHO

É grande e sempre crescente a utilização de materiais poliméricos em Telecomunicações, em diferentes produtos. Em Redes Externas especificamente, a maioria dos produtos em materiais poliméricos estão sujeitos à termo e/ou fotodegradação pois são utilizados expostos à radiação ultravioleta e/ou a altas temperaturas. No caso específico da formulação em estudo, o produto final é uma Caixa de Emendas Ventilada (CEV), utilizada em rede aérea, cuja função é a de proteger as emendas dos cabos aéreos convencionais de intempéries. Dentro dela, se encontram os isolantes dos condutores de cobre, que também são de poliolefinas (Polietileno ou Polipropileno), aditivados somente com antioxidantes, porque se supõe que a função de fotoproteção será dada pelas CEVs. No entanto, o que vinha ocorrendo em campo, há muitos anos, é que essas CEVs empenavam muito ou quebravam totalmente, desprotegendo as veias coloridas, que deixavam de isolar os condutores de cobre. Assim, as perdas nestes produtos chegaram a 70% da totalidade. Através de muitos estudos que foram sendo realizados visando a qualidade dos produtos, bem como a das Práticas Telebrás que regem a compra destes, hoje já se nota que houve uma melhoria significativa e já há CEVs instaladas há quatro anos que ainda permanecem em perfeito estado, em nossos campos de teste.

As pesquisas envolvendo os produtos de redes levam em conta o projeto, o processamento e os materiais sob o ponto de vista de degradação e da utilização de compósitos.

Esta dissertação faz parte das pesquisas que estão sendo realizadas, sobre degradação, em conjunto com a UFSCAR e a UNICAMP, com o objetivo de otimizar a vida útil de materiais

poliméricos para aplicação em Redes Externas. Outros trabalhos, estudaram e estudam estas e outras formulações, sob o ponto de vista de envelhecimento em intemperismo artificial ("Weatherometer"), influência do sistema de estabilização[36], bem como avaliaram o desempenho de diferentes cargas (CaCO_3 , fibra de vidro) em PP homo ou copolímero e de outros materiais poliméricos (ABS, ABS/PC, Nylon) frente a degradações termo e fotooxidativas[17], [24], [45] e [59], especificamente para esse produto final (CEV).

As formulações para estudos neste trabalho são de Polipropileno com Talco e Negro de Fumo, estabilizadas com misturas de antioxidantes e de fotoestabilizantes e mais epóxi, como desativador de superfície da carga, o qual atua por mecanismo de sorção preferencial, sobre os outros antioxidantes na superfície do Talco.

Também, sob o ponto de vista de metodologia, a pesquisa desenvolvida será utilizada em estudos de degradação de outros produtos de Telecomunicações.

As fotos da figura 1 ilustram uma CEV em aplicação final, na Rede Aérea e duas CEVs bem degradadas.



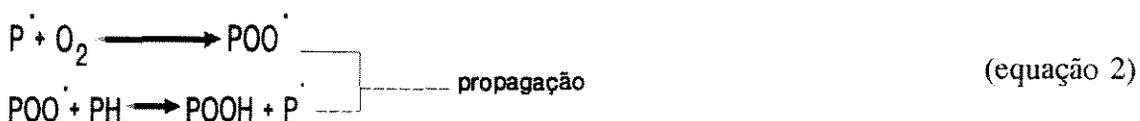
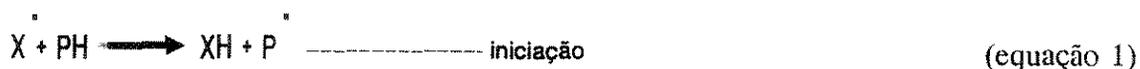
Figura 1- Fotos de CEVs em campo e degradadas.

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1- Degradação de Polihidrocarbonetos

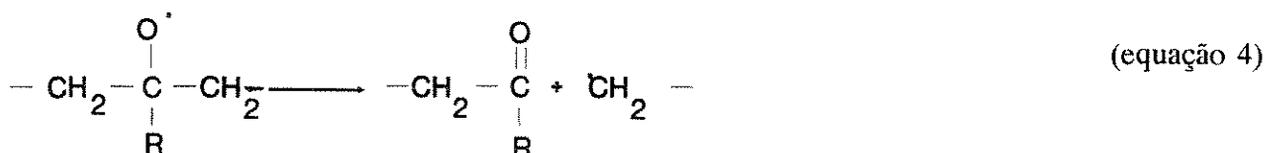
A maior e mais importante família de polímeros é a dos hidrocarbonetos (poliolefinas, poliestireno, borracha natural e a maioria das sintéticas). Todos eles degradam mais ou menos rapidamente durante o processamento e exposição à luz solar, o que pode ser evidenciado pelas alterações em suas propriedades físicas e mecânicas. Nas mesmas condições, compostos de baixos pesos moleculares são estáveis. Isso enfatiza o fato de impurezas e estruturas anômalas, em compostos de alto peso molecular, serem iniciadoras da degradação polimérica. Para prevenir degradações poliméricas termo e fotoquímicas é essencial se conhecer esses iniciadores. Um entendimento geral do mecanismo de reação é necessário para a seleção do mais adequado estabilizante.

O mecanismo geral de degradação térmica ou fotooxidativa, de polímeros de hidrocarbonetos, é uma reação em cadeia envolvendo iniciação, propagação e terminação.



armazenamento. Em polímeros de alto peso molecular, durante o processamento pode haver produção, pelo cisalhamento, de mecano-radicais, que podem contribuir também para o início da termooxidação. À temperatura elevada há difusão desses radicais e pode ocorrer a propagação antes que a terminação ocorra. Deste modo poucos radicais livres iniciais podem gerar uma oxidação intensa. Também hidroperóxidos formados como produtos de oxidação primária podem se decompor durante o processamento e gerar radicais livres adicionais. Como consequência, a taxa de oxidação aumenta e antioxidantes têm que ser adicionados antes do processamento para evitar degradação.

Nenhuma das reações anteriormente mencionadas produz cisão de cadeias. Isso é consequência de reação lateral envolvendo radicais alcoxil gerados por decomposição térmica de hidroperóxidos.



Se radicais mais estáveis são formados tendo um tempo de vida maior, mais facilmente se recombinam resultando na reticulação.

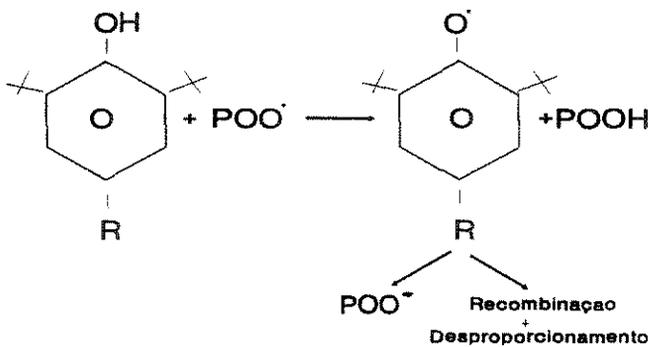


A equação 5 é favorecida para temperaturas relativamente baixas. Conforme ela aumenta, reação por cisão de cadeias torna-se progressivamente o processo dominante. Em hidrocarbonetos saturados, terminação envolve principalmente radicais peróxidos. Cetonas são produzidas mas não mudam o peso molecular.

1.1.2- Estabilização Térmica

Desde que oxidação térmica é usualmente iniciada por hidroperóxidos, pode ser inibida por antioxidantes preventivos, que atuam como decompositores de hidroperóxidos (fosfitos e sulfetos)[1].

Antioxidantes primários ou terminadores de cadeia, que atuam como aprisionadores de radicais livres [3], são doadores de hidrogênio, também denominados estabilizantes térmicos; os fenóis estericamente impedidos (ou bloqueados) são desse tipo e são aditivos dos mais utilizados para vários sistemas poliméricos, junto com os amínicos. Como agentes de transferência de cadeia, eles transformam radicais peróxidos reativos em radicais fenóxidos mais estáveis. Infelizmente, muitos sub-produtos são também formados na reação, conferindo cor ao polímero [1].



(equação 6)

1.2- Compostos de Hidrocarbonetos com Cargas Minerais

Cargas são usualmente definidas como aditivos não solúveis na matriz polimérica. As cargas devem ser inertes com respeito à matriz e geralmente são ativadas por tratamentos térmicos ou químicos; elas aumentam as propriedades mecânicas, térmicas, físicas e químicas dos polímeros.

As cargas inorgânicas podem ser naturais ou sintéticas. Dentre as naturais, destacaremos o talco, dentro do grupo das micas, caolin, asbestos, quartzo e carbonato de cálcio.

As cargas inorgânicas naturais, também chamadas de minerais levam ao nome MRP ou "mineral reinforced polymers" (polímero reforçado com mineral) ao composto que as contém.

Os aumentos nas propriedades mecânicas dos compósitos devem-se à natureza do mineral, geometria, razão de aspecto, tamanho médio das partículas, agente de acoplagem, porcentagem em peso de reforço e condições de processamento.

A ação das cargas minerais pode-se dar de quatro formas:

a) Presença física de partículas influenciando o estado conformacional das macromoléculas e as propriedades da matriz, na região ao redor das partículas, são alteradas.

b) A carga mineral pode atuar como agente nucleante para o polímero. Observa-se um fenômeno epitaxial na superfície do mineral criando um núcleo mais fino. Essa microestrutura mais fina do polímero aumenta algumas de suas propriedades físico-mecânicas tais como impacto, dureza, alongamento à ruptura.

c) Superfícies das cargas são altamente hidrofílicas e adsorvem filmes aquosos. Dependendo da estrutura química, a molhabilidade das superfícies minerais pode ser dificultada, especialmente para polímeros não polares como PE, PP (polietileno, polipropileno).

Espalhamento, molhabilidade e remoção de água, podem ser conseguidos com uso de agentes específicos ou de auxiliares de processamento, assim chamados porque aumentam dispersão das cargas. Esses agentes, tais como titanatos ou surfactantes, promovem espalhamento sobre a superfície da carga mas não necessariamente aumentam a adesão.

d) Ligações químicas podem ser realizadas utilizando-se agentes de acoplagem (geralmente silanos bifuncionalizados) que reagem com grupos hidroxí de certas superfícies minerais, como a de mica, do vidro e da wollastonite, pela extremidade inorgânica, e com o polímero, pela extremidade orgânica.

A natureza da superfície em contacto com o polímero é um parâmetro chave e como consequência, a geometria e a razão de aspecto das partículas também o são.

Em resumo, as propriedades mecânicas dos MRP são essencialmente dependentes da natureza do mineral, geometria, tamanho de partículas e aspecto de partículas, porcentagem de carga, agente de acoplagem e condições de processamento.

Natureza do Mineral:

A natureza básica do mineral impõe propriedades intrínsecas à superfície da partícula (energia livre de superfície, molhabilidade, presença de grupos hidroxí, etc.) e, como consequência, influencia a qualidade das ligações entre o polímero e o mineral. Então, por exemplo, através de calcinação pode-se conseguir modificar a estrutura do mineral (talco, caolim), para promover sítios de adesão.

A estrutura cristalográfica do mineral é responsável por algum desempenho básico e pela limitação no uso do mineral. Por exemplo, a baixa força de ligação entre superfícies de sílica do Talco explica o fato dela poder ser facilmente riscada. A baixa propriedade de impacto do composto

e sua baixa resistência à abrasão e riscamento podem ser atribuídas à essa fácil delaminação de partículas.

Geometria e Razão de Aspecto das Partículas:

O Talco possui morfologia bidirecional. Por causa das morfologias lamelares, Mica e Talco proporcionam um bom compromisso com desempenho porque isotropia existe em qualquer condição de injeção. Razão de aspecto é a relação entre superfície e espessura[28].

Conteúdo em Peso ou Porcentagem de Carga:

A estabilidade dimensional bem como o HDT(temperatura de distorção sob carga) aumentam com o aumento de carga; já a resistência ao impacto diminui com o aumento da porcentagem de carga.

Qualidade da Interface:

Os MRP's são largamente dependentes da qualidade das interfaces mineral e polímero. Por exemplo, os silanos ao propiciarem uma boa adesão, aumentam a HDT e a resistência à tração e flexão mas, para as propriedades de resistência ao impacto e resistência à fadiga, uma interface mais dissipativa faz-se necessária. Deste modo, um agente menos efetivo de acoplagem pode ser mais adequado, como por exemplo, um titanato.

As cargas nucleiam a cristalização do polipropileno sendo que o Talco é mais eficiente que a Mica ou que o Wollastonite [2].

1.3- Degradação e Estabilização de Compostos de Hidrocarbonetos com Talco

Tem sido crescente o emprego de cargas minerais em PP; as principais vantagens são o aumento no módulo de flexão e de rigidez e a redução na contração e encolhimento no molde. Em

adição, o custo da matéria prima é reduzido. No entanto, as cargas podem ter um efeito negativo na termo e fotoestabilização de matrizes de poliolefinas.

Talco é um silicato de Magnésio hidratado mais utilizado na morfologia lamelar plana [14]. As superfícies químicas de Talco natural variam desde que íons metálicos podem substituir Silício e Magnésio.

Alguns estudos foram feitos[4] sobre sistemas de estabilização utilizados para aumentar a vida de PP carregado com Talco. Avaliando-se resultados de envelhecimento em estufa obtidos com este compósito, foram observados dois fatores: primeiro, o grande aumento na estabilidade térmica é devido à incorporação de uma resina epóxi, "Araldite 7072" (Ciba Geigy); segundo, o Talco de grau X ou Z é o melhor, dependendo do aditivo utilizado. A explicação para esse fato é que há adsorção dos aditivos estabilizantes sobre o Talco, o qual retém parcialmente o aditivo da fase polimérica, resultando numa diminuição na resistência ao envelhecimento térmico.

Estudos anteriores mostraram que Araldite previne bem a adsorção de antioxidante fenólico sobre a superfície do Talco; mostraram também que contaminações, como o Ferro por exemplo, podem também reduzir a estabilidade do polímero quanto ao envelhecimento térmico. É necessário que o Talco seja puro e da incorporação do Araldite no mesmo para que a adsorção dos estabilizantes da matriz polimérica sobre a superfície da carga seja evitada.

A influência do Araldite 7072 na estabilidade ao processamento do PP é mínima; já, os mesmos estudos mostraram a notável contribuição à estabilidade no processamento da blenda-B Irganox B-225 que consiste de uma parte de Irganox 1010 (fenólico) e uma parte de Irgafos 168 (fosfito).

Irganox 1010 e Irganox PS802 (tioéster) são utilizados usualmente juntos com Araldite 7072.

A estabilização básica é requerida para minimizar os efeitos de cisão de cadeias do PP durante seu processamento até a peletização ou granulação ou até o produto final. Os aditivos adicionais são necessários para apropriada estabilização de longa duração [4].

A mesma literatura mostra que o Negro de Fumo afeta negativamente a estabilidade térmica; isto pode ser explicado também pela adsorção dos aditivos e contaminação quando esse aditivo é usado como pigmento termo ou fotoestabilizante.

A patente de utilização do Epóxi[5] em compósitos data de 1971 e transcreve alguns aspectos interessantes:

Em compósitos de Polipropileno contendo quantidade substancial (7-44%) de Talco como carga, este diminui seriamente a estabilidade oxidativa da composição, contendo sistemas antioxidantes convencionais, de 70 a 98%, dependendo do tipo de Talco utilizado. Foi encontrado que esse efeito degradante é devido à sorção seletiva de antioxidantes sobre a superfície do Talco, enquanto a composição polimérica é fundida, como normalmente ocorre durante alguns estágios do processamento.

De acordo com a patente acima referida, a estabilidade do Polipropileno carregado com Talco, ou outra composição polimérica de hidrocarboneto, é preservada com a adição de um "desativador de Talco", um composto orgânico polar, o qual é seletivamente sorvido sobre a superfície da carga para substancial exclusão dos antioxidantes presentes na composição, assim não manifestando a ação degradativa na composição polimérica.

As hipóteses para explicar o efeito degradante do Talco foram:

a) A presença de compostos metálicos introduzidos como impurezas do Talco, as quais poderiam funcionar como ativadores de degradação por promover decomposição de hidroperóxidos e produção de radicais livres. Esse efeito pode ser compensado pela adição de agentes complexantes de metais. Para testar essa hipótese, um número de compostos que atuam como complexantes metálicos foram adicionados à composição de PP carregado com Talco e estabilizado, e foi testada a sua eficácia no aumento da estabilidade oxidativa das misturas; foi encontrado que não há correlação, aparentemente, entre estabilidade e nível de contaminante.

b) Mudança na eficiência do estabilizante devido à alta alcalinidade do Talco; se esse fosse o mecanismo predominante, poder-se-ia esperar que com a adição de compostos ácidos se diminuísse o efeito negativo do Talco sobre a resistência à degradação; no entanto, isso não ocorreu.

c) Uma terceira hipótese para explicar o efeito degradativo do Talco era que o Oxigênio adsorvido nas partículas do mesmo resultariam numa concentração maior que a normal do Oxigênio no polímero. Esse efeito poderia estar relacionado diretamente com o tamanho de partícula do Talco, mas não houve correlação num estudo realizado com seis diferentes tipos de Talco, com tamanhos de partículas entre 0,5 e 7 micra.

Estudos posteriores sugeriram um outro mecanismo, que é o que prevalece até hoje, para a ação degradativa do Talco na estabilidade oxidativa de composições de polietileno. Eles mostraram que os estabilizantes convencionais são sorvidos sobre a superfície do Talco enquanto a composição do polímero está no estado fundido. Conversão para um estado fundido e posterior solidificação ocorre em processamento de polímeros para transformação em produtos finais e mesmo na produção da composição polimérica. Assim, a composição polimérica fundida e ressolidificada, contendo

substancial quantidade de Talco, é desprotegida do ataque do Oxigênio porque a maioria, ou todo estabilizante, está firmemente preso no Talco, não atuando na composição polimérica.

É conhecida uma variedade de compostos orgânicos polares que podem impedir esse mecanismo de sorção por serem, eles próprios, sorvidos pelo Talco. Assim, eles são chamados de "desativadores de Talco".

Pensava-se que a sorção de ambos compostos, antioxidantes e desativadores de Talco, fosse devido a ligações criadas entre grupos funcionais polares e grupos óxidos ou hidróxidos na superfície do mesmo mas, até então, não se sabia com que estrutura química um composto orgânico polar seria ou não mais efetivo na atuação como desativador de Talco. No entanto, se o mecanismo fosse conhecido, seria fácil selecionar um grupo de compostos que seriam mais eficientes nessa função. A seleção pode ser feita por testes empíricos ou pela determinação da sorbabilidade sobre o Talco do composto candidato e da composição de antioxidante na solução de hidrocarboneto.

Além da sorbabilidade preferencial, o desativador de Talco também tem que ser suficientemente não volátil para permanecer no polímero durante o processamento e durante o envelhecimento.

Outra qualidade necessária para um desativador de superfície eficiente é a habilidade para atuar sem afetar características ópticas e de odor da composição polimérica. Alguns compostos podem causar, por exemplo, descoloração da composição durante processamento ou envelhecimento [5].

Dentre os numerosos compostos testados e descritos pela patente, dentre os de alta eficiência pode-se listar em ordem decrescente: poliepóxi, amida e poliol alifático, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Compostos desativadores de Talco [5]

Tipo	Nome	Nome Comercial
Poliepóxi	Produto de condensação de 2,2 bis (4-hidroxifenil) propano (bisfenol A) e epiclоридина	Epon Resin 1002 Epon Resin 1001
Amida	N,N"-etileno-bis-estearamida	Microtomic 280wax
Poliepóxi	Produto líquido, diglicidil eter de bisfenol A	Epon Resin 828
Amida	Produto de condensação de etanolamina e ácidos carboxílicos	Alromina R-100
Poliol alifático	Manitol (mistura de benzoato de sódio e dioctilsulfosucinato de sódio)	Aerosol OT-B

1.4- Influência do Negro de Fumo (NF) na Degradação e Estabilização de Poliolefinas

Negro de Fumo desempenha um papel importante na degradação termooxidativa de poliolefinas, em adição à sua função de proteção contra radiação ultravioleta. Ele é um inibidor fraco e tem uma influência significativa no comportamento da maioria dos antioxidantes.

A habilidade exibida por muitos NF para inibir a oxidação de radicais livres de poliolefinas é dependente da presença de certos grupos reativos na superfície das partículas de Carbono. O aquecimento na presença de Oxigênio ou Enxofre aumenta o número de grupos reativos e produz um antioxidante muito efetivo a ponto de se tornar comparável aos melhores antioxidantes. A etapa de terminação de um processo de degradação ocorre nas superfícies ativadas com grupos funcionais

contendo Oxigênio. Polietileno modificado com Negro de Fumo ativado na superfície com Enxofre oxida muito lentamente.

Antioxidantes como aminas secundárias e fenóis alquilados perdem muito da sua eficiência em presença de NF. Por sua vez, certos compostos orgânicos contendo Enxofre são mais eficientes na presença de NF do que em polímeros sem este aditivo.

Originalmente, a perda em eficiência dos antioxidantes amínicos secundários e fenólicos alquilados quando em presença de NF era atribuída à simples adsorção dos antioxidantes na superfície do carbono. No entanto, sabe-se que os antioxidantes, por si só, são susceptíveis à oxidação.

Recentemente, novos antioxidantes têm sido desenvolvidos os quais não são afetados negativamente pelo NF; são os tioéteres, tióis ou compostos com grupos sulfeto [6].

Não se conhece a natureza exata desses grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do carbono, mas são apontados alguns possíveis, tais como: fenol, quinona, lactona e grupos carboxílicos. Sugere-se que a ação do negro de fumo para a inibição da oxidação térmica de poliolefinas envolva uma decomposição catalítica de peróxidos.

O grau de proteção à termodegradação pelo NF aumenta com a diminuição da temperatura. Então, o NF, mesmo sem ativação da superfície, é um bom antioxidante para poliolefinas no estado sólido [6].

Sabe-se que a oxidação do polímero ocorre na sua região amorfa; Hawkins et alii[6] quando atribuíram a função catalítica ao NF, o fizeram após terem constatado que a razão entre regiões amorfas e cristalinas é a mesma em polietileno com ou sem NF.

Quando se pensa na função antioxidante, bem como na fotoestabilizante, do NF, alguns fatores são relevantes: o teor do aditivo, a dispersão do NF na massa polimérica, o que também envolve o tamanho de partícula utilizado e o coeficiente de absorção no ultravioleta, quando sua função requerida for a de fotoestabilizante. Isto tudo é controlável em laboratórios.

1.5- Objetivos

Podem ser detalhados a seguir:

- Acompanhamento da degradação termooxidativa e da eficiência do sistema de estabilização através das variações nas propriedades físicas, térmicas, químicas e mecânicas, após envelhecimento dos corpos de prova em estufa.

- Avaliação da eficiência do sistema de estabilização estudado na presença de Negro de Fumo N550.

- Avaliação do efeito do teor de "Araldite" GT 7072, modificador de superfície ou desativador de Talco, na aditivação da formulação estudada, sob o ponto de vista de degradação termooxidativa.

- Avaliação do efeito de sinergismo/antagonismo do antioxidante Irganox 1010 com fotoestabilizantes e outros antioxidantes, quanto à resposta no tempo de indução oxidativa (OIT).

- Desenvolvimento da quantificação de aditivos por Análise Térmica, tempo máximo de oxidação (OMT), após preparação de padrões de aditivos.

- Estudo da possibilidade de aplicação de equações cinéticas simples para avaliação de um antioxidante no sistema polímero-antioxidante-cargas estudado.

2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS PARA MONITORAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA

Dentre as muitas técnicas de caracterização já estudadas e aplicadas em acompanhamento de degradação acelerada, transcrevemos sobre duas delas por terem seu lado inovador.

2.1- Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) dinâmico e estático ou isotérmico (i-DSC), bem como Análise Termogravimétrica (TGA), vêm sendo muito utilizadas.

T. Schwarz et alii [7] estudaram a difusão do antioxidante fenólico, Irganox 1010, em polipropileno isotático por i-DTA (Análise Térmica Diferencial isotérmica).

Sabe-se que a adição de antioxidantes, que é sempre em pequena quantidade, é eficiente em função não só da natureza química do aditivo (fenólico ou amínico), mas também da sua mobilidade no polímero, ou seja, da sua capacidade de difusão. Assim, outro aspecto importante em degradação polimérica é a morfologia do iPP que vai influir muito no processo de difusão, seja tanto no grau de cristalinidade quanto nas dimensões do esferulito.

Em presença de Oxigênio, a altas temperaturas, as poliolefinas sofrem degradação termooxidativa com formação de radicais livres.

O intervalo de tempo desde o início de um DTA ou DSC isotérmico até o início da decomposição exotérmica é bem conhecido como tempo de indução oxidativa (OIT). Depois deste período, que depende da concentração do antioxidante, da sua eficiência e temperatura usada, a oxidação autocatalítica produz um pico exotérmico.

O tempo do início do teste até o máximo desse pico é chamado tempo máximo de oxidação (OMT) ou tempo de oxidação máxima, que significa consumo completo de antioxidantes e a perda da estabilidade do polímero[7], (vide figura 3).

Uma vantagem grande dessa propriedade ou grandeza, detectável por i-DSC é a de se poder então relacioná-la com a concentração dos estabilizantes.

O OIT é usualmente utilizado com a finalidade de se determinar se um material polimérico está mais ou menos estabilizado que outro após envelhecimento acelerado, ou seja, após a degradação acelerada avaliar-se-ia qual formulação é a mais termoestável (tem um OIT maior).

Uma vantagem do OMT sobre o OIT, ainda sob o ponto de vista qualitativo é que, em temperaturas elevadas, as reações ocorrem em pequenos tempos, sendo difícil se determinar o OIT de maneira usual. Por isso o OMT pode ser estabelecido.

Uma observação importante quanto à utilização de OIT para se acompanhar degradação de materiais poliméricos é o ponto de vista de que o processamento afeta a morfologia e por consequência, a difusão dos estabilizantes no polímero. Assim, quando se usa o OIT ou OMT para comparação entre termoestabilidade para dois produtos ou corpos de prova, eles devem ter sido processados sob as mesmas condições.

Moissan e Mucha [10,11] relatam menores valores de coeficientes de difusão para maiores cristalinidades. Mas para corpos de prova em iPP, moldados por compressão e extrudado, foi

encontrada uma diferença de cristalinidade de 1% somente (42% e 41%), o que seria insignificante para afetar o processo de difusão do estabilizante, como havia sido afetado (o coeficiente de difusão para lâminas foi de 4 vezes o das placas). Com microscopia óptica com luz polarizada, e aumento de 62 vezes, foi possível se observar a diferença na estrutura morfológica entre os dois iPP, quanto ao tamanho do esferulito, ou seja, com esse aumento não houve esferulitos visíveis nos laminados, enquanto que nas placas os esferulitos apresentaram 40 μ m de diâmetro. Neste caso, há explicação para a diferença no coeficiente de difusão; em polímeros semi-cristalinos há duas fases amorfas: a interesferulítica e a intraesferulítica; a difusão dos antioxidantes não ocorre na fase cristalina e nem na amorfa intraesferulítica. Então, as moléculas dos antioxidantes que estão sorvidas na fase amorfa intraesferulítica não podem se difundir fora do esferulito; assim, o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho deles.

Através do i-DSC pode-se conseguir estudar a difusão de estabilizantes em iPP; com pequenas quantidades de amostra consegue-se o OMT que é relacionado com a concentração do antioxidante; pode-se medir concentrações na faixa de 0,03 a 0,10%, que é usada industrialmente[7].

Restrições quanto ao OIT são colocadas na correlação com o envelhecimento em estufa, pois ele é uma propriedade do polímero no estado fundido (é realizado de 190 a 210 °C para poliolefinas); diz a referência[7] que, apesar de se ter resultados rápidos, os mesmos não são correlacionados com os dados correspondentes para envelhecimento em estufa, obtidos para polímeros no estado sólido. Por exemplo, para Polietileno de Alta Densidade estabilizado com os HALS (aminas estericamente impedidas), Tinuvin 770 e Chimassorb 944 LD/FL, obtém-se baixos valores de OIT mas, em contrapartida, ótimos resultados de Resistência ao Impacto. Os antioxidantes Irganox 1010 e 1035 comportam-se igualmente quanto ao OIT mas o segundo é melhor quanto à

Resistência ao Impacto, sendo preferencialmente usado para poliolefinas com teor de Negro de Fumo maior que 0,5%[4].

A mesma literatura[7] diz que somente os antioxidantes fenólicos contribuem significativamente para o OIT. Fosfitos e Tioéteres mostram pobre desempenho nesse método. O OIT não deve ser usado para avaliar antioxidantes como estabilizantes de processo ou estabilizantes térmicos para longa duração. Entretanto, pode ser usado para controle de qualidade, para se checar o quanto de antioxidante fenólico foi adicionado ao polímero[4].

Alguns aspectos do envelhecimento térmico de iPP foram estudados por iDTA de longa duração (ILDTA)[9] com registros de termogramas de 0,1 a 2000 horas. Diferentes concentrações de antioxidante Irganox 1330 foram adicionados e os OMT realizados de 90 a 170 °C para iPP não estabilizado e de 120 a 210 °C para os estabilizados com diferentes teores do aditivo. Registrou-se então os gráficos de OMT versus temperatura e verificou-se que os valores medidos davam uma linha reta mostrando dependência linear, conforme Arrhenius. Foi verificada a influência considerável da contaminação da cápsula ou panela de alumínio para baixos níveis estabilizantes.

Foi então realizado o mesmo experimento com um filme fino de politetrafluoretileno entre amostras e panela ou cápsula, para evitar a contaminação. Os valores medidos foram regraficados e notada a diferença de inclinação da curva para a amostra sem o Irganox 1330 principalmente. Foram também determinadas as energias de ativação da decomposição térmica de iPP estabilizado e não estabilizado como sendo 212 e 102 KJ mol⁻¹, respectivamente.

O mesmo trabalho mostra que o início da oxidação autocatalítica (coincidente com o final do tempo de indução oxidativa) coincide com uma alteração significativa da curva da propriedade mecânica, resistência à tração, a 20 °C [8].

Em algumas observações sobre o comportamento na fusão de cristais de iPP, foram observados múltiplos picos de fusão para amostras cristalizadas em temperaturas maiores que 100°C. Esses picos endotérmicos foram atribuídos a diferentes tipos de cristais formados durante a cristalização de iPP. A mesma autora usa a degradação térmica em ar, por 10 horas a 130 °C, e afirma que o envelhecimento é suficiente para causar mudanças morfológicas. Através dos DSC dinâmico, foram observadas as entalpias de fusão das amostras antes e após diferentes tempos de envelhecimento térmico e notado um aumento nas entalpias de fusão principalmente na faixa dos 130 a 140 °C de envelhecimento. Isso significa que a 130 °C, na estufa em ar, houve degradação térmica e "annealing", com parcial fusão e cisão de cadeias. Depois do resfriamento até a temperatura ambiente, a recristalização levou a formação de cristais menos perfeitos juntamente com um aumento no grau de cristalinidade total[11].

2.1.1- Variações em Temperaturas de Decomposição após Fusão em Ar Sintético (tid_p)

Determinada por DSC dinâmico em ar. Conforme as amostras são envelhecidas termicamente, os valores das temperaturas de decomposição após fusão em ar tenderão a diminuir, indicando menor termoestabilidade das mesmas. O termograma ilustra esta determinação, bem como a de temperatura de fusão (tf), (figura 2).

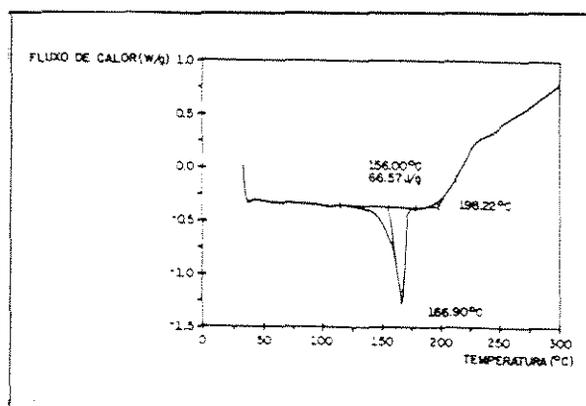


Figura 2 - DSC dinâmico em ar sintético, mostrando t_D (166,9 °C) e t_f (156,0 °C).

2.1.2- Variações em Tempos de Indução Oxidativa (OIT)

Obtido num DSC isotérmico, na temperatura de 190 ou 210 °C. No monitoramento da degradação termooxidativa, conforme vai se aumentando o tempo de envelhecimento, essa propriedade vai sendo diminuída[17] (figura 3).

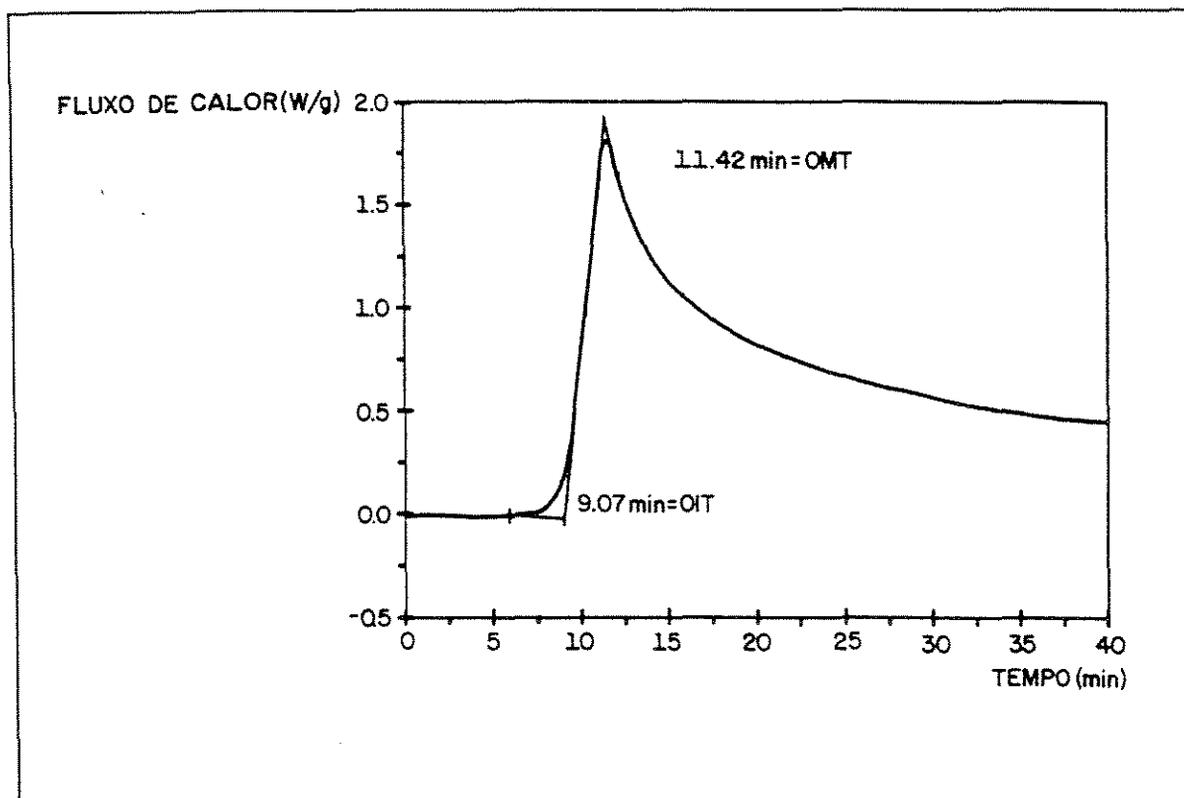


Figura 3 - DSC isotérmico, mostrando OIT/OMT.

2.1.3- Variações em Tempos de Oxidação Máxima (OMT)

Obtido do mesmo termograma do item anterior. Além da utilização no monitoramento da degradação, onde o mesmo comportamento anterior é esperado, também pode ser utilizado o OMT para construção de curva de calibração para análise quantitativa dos estabilizantes fenólicos e para estudo do sistema de estabilização.

2.1.4- Variações em Entalpias de Fusão e Porcentagens de Cristalinidade

Serão obtidas através de DSC dinâmico em atmosfera inerte. A porcentagem de cristalinidade é aqui calculada através da relação[24]:

$\Delta H_t = X_c \Delta H_o$ onde ΔH_t = entalpia de fusão do polímero, experimental

ΔH_o = entalpia de fusão termodinâmica, ou seja, do polímero 100% cristalino e

$\Delta H_o = 209,0 \text{ J/g}$ [42]

X_c = porcentagem de cristalinidade.

A ilustração da determinação de ΔH_t é mostrada na Figura 2 ($\Delta H_t = 66,57 \text{ J/g}$).

2.1.5- Variações em Temperaturas de Decomposição por Termogravimetria (tid_G)

Serão obtidas por Análise Termogravimétrica, em atmosfera inerte, pela alteração da inflexão da curva.

Para acompanhamento do processo de degradação, conforme aumenta o tempo de envelhecimento, a temperatura de decomposição diminui. A Figura 4 mostra a determinação de tid_G .

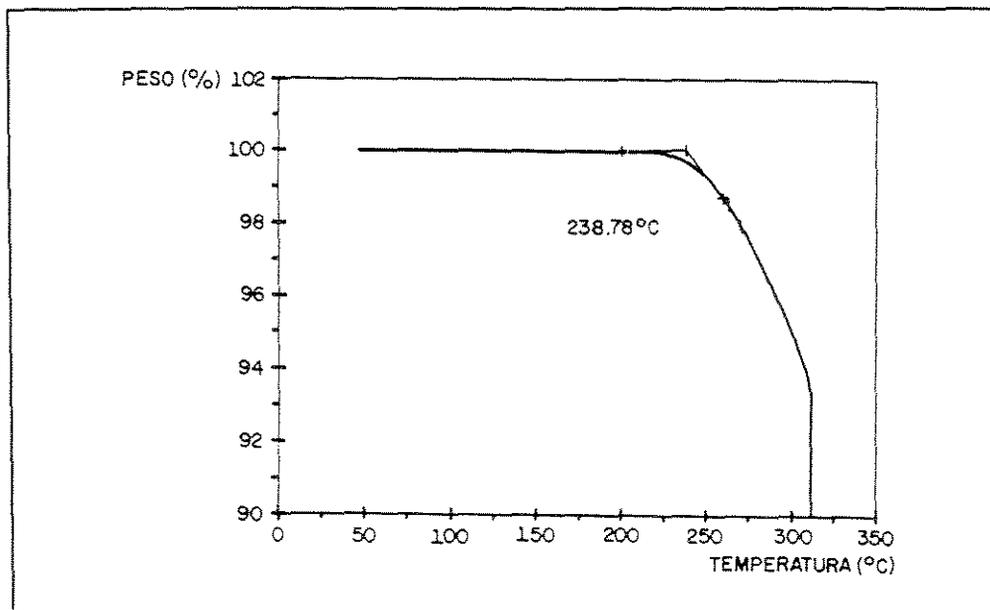


Figura 4- TGA em ar sintético, com ilustração de tid_G

2.2- Espectrofotometria Infravermelho com Transformada de Fourier, Técnicas por Reflectância [12]

O objetivo da caracterização por esta técnica é acompanhar a degradação térmica do material polimérico através do crescimento do índice de Carbonila detectável por espectroscopia infravermelho.

Sabe-se que toda degradação é acompanhada de produção de Carbonila; à medida que se aumenta este índice, mais degradado está o material. Sabe-se também que ele aumenta mais na superfície do que na massa polimérica. Assim, pensou-se em técnicas de caracterização de superfície, como as de Reflectância em FTIR.

Já em 1985, Tinh Nguyen [12] fez um levantamento da aplicação de FTIR em estudos de superfície, com as técnicas experimentais mais comuns, quais sejam: (1) reflectância externa ou absorvância refletida (RA); (2) reflectância interna ou reflectância total atenuada (ATR); reflectância interna múltipla (MIR) e (3) reflectância difusa (DRF), fotoacústica (PA), emissão (EM) e transmissão (T). Estas técnicas têm sido muito utilizadas tanto em sistemas dispersivos como em FTIR.

Griffiths et alii[46] foram os primeiros a explorar o uso da técnica DRF/FTIR para estudar composição química de macromoléculas; Chase et alii[47] utilizaram as técnicas acopladas para identificar produtos de degradação e obter informações sobre mecanismo de degradação.

Webb et alii[48; 49 e 50] estudaram a degradação térmica, fotoquímica e ambiental de filmes poliméricos de 3 a 8 um de espessura, sobre substratos metálicos com RA. A mesma técnica foi utilizada para soluções de resinas por Lin et alii[51].

A técnica de FTIR/ATR foi utilizada para estudos de degradação de termorígidos e termoplásticos de revestimento; para estudos de corrosão as técnicas EM e PA têm sido muito utilizadas. Golden et alii[52] estudaram filmes de Langmuir-Blodgett através de FTIR/RA.

Embora a espectroscopia por reflexão interna seja muito sensível, ela requer que o elemento

de reflexão seja transparente. Há necessidade de um contacto íntimo entre amostra e o cristal ATR. O acessório para RA, em muitos casos, gera resultados melhores que os do ATR.

DRF e PA têm sido usado com FTIR como técnicas complementares para estudos de superfície. DRF é usada em regiões onde as espécies adsorvidas têm uma baixa absorvidade e PA é usada quando as espécies adsorvidas têm uma alta absorvidade.

DRF tem maior sensibilidade e resolução que PA, embora a linha de base seja pior

Mesmo com os pronunciados avanços para as técnicas de reflectância, quando foram acopladas com o FTIR, o estágio atual da sua aplicação ainda está muito prematuro [12], ou seja, há pouca aplicação em materiais poliméricos; a literatura em questão, que fez uma revisão na aplicação dessa técnica até 1986, não fez nenhuma referência para aplicação dessas técnicas aos compósitos com Negro de Fumo, não em filmes, mas para corpos de prova, que é o se pretende nesse trabalho.

Dr. Yoshio [25], USP, pensa que as técnicas RDF e PA são as mais indicadas para os corpos de prova em estudos.

A técnica de Reflectância Difusa (DRF), também chamada de DRIFT (FTIR Difusa) é indicada por Garton [43] como aplicável a compósitos opticamente opacos; já a técnica de fotoacústica (PA-FTIR) não é aconselhável para materiais opacos contendo NF, sendo o NF usado como material de referência para os opticamente ativos nesta técnica.

- Variações em propriedades utilizadas para acompanhamento da degradação acelerada, por esta técnica: Índice de Carbonila e Índice de Hidroperóxido.

2.2.1- Índice de Carbonila

A degradação de um material polimérico pode ser monitorada pelo acompanhamento do crescimento da concentração de produtos carbonílicos não voláteis através de medidas da absorbância na faixa de frequência característica em cada polímero. Para o polipropileno, a faixa seria 1715 a 1720 cm^{-1} [23].

O índice de carbonila pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$IC = \frac{A_{1720}}{d} \quad \text{e} \quad A_{1720} = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{equação 7})$$

onde:

- I_0 = intensidade da radiação incidente
- I = intensidade da radiação transmitida
- d = espessura do filme em micra
- IC = índice de carbonila
- A = absorbância calculada

Como a espessura do filme não é totalmente uniforme, normalmente é usado um pico de referência para normalizar estes efeitos, uma vez que a concentração dos compostos com grupos carbonílicos diminui com o aumento efetivo da profundidade da amostra. Assim, o IC normalizado para o Polipropileno seria [18][26]:

$$IC = \frac{A_{1720}}{A_{1170}} \quad (\text{equação 8})$$

O método da linha de base foi utilizado para cálculo da absorbância [23][17].

Um espectrograma infravermelho, ilustrando os cálculos do IC, é mostrado na figura 5.

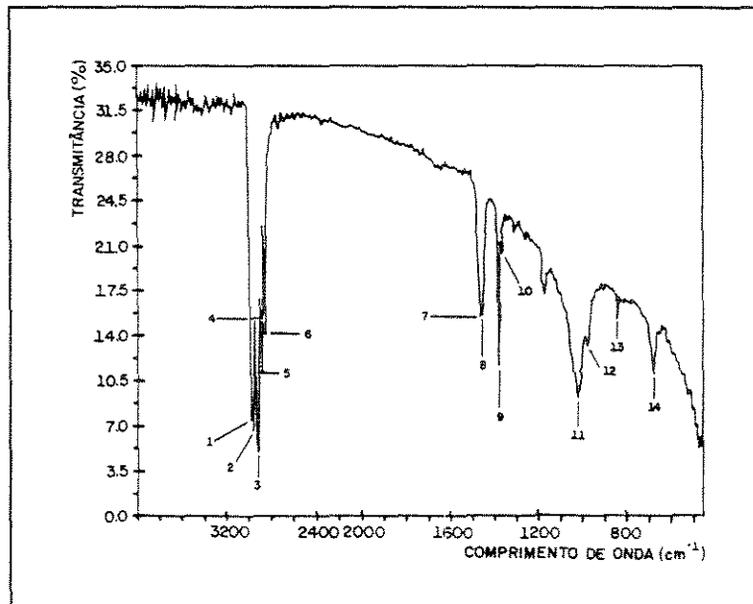


Figura 5- Ilustração da determinação de Índice de Carbonila(IC), para um espectrograma típico.

2.2.2- Índice de Hidroperóxido

Com o mesmo espectrograma citado no item anterior, podem ser feitas determinações desse índice normalizado, pelas absorvâncias na faixa dos 3650-3584 cm^{-1} , correspondente à deformação axial do grupo OH.

2.3- Índice de Fluides

Propriedade reológica muito utilizada para materiais poliméricos mesmo carregados; o material, em "pellets" (ou grânulos), ou devidamente picotado, é colocado para fluir num tubo capilar, sob determinadas condições de pressão e temperatura, segundo ASTM, e o tempo de fluides, bem como a massa do extrudado resultante são medidos; a grandeza é expressa em g/10min, ou seja, o quanto de massa flui em 10 minutos. O Índice de fluides está relacionado com o peso molecular do polímero e sua variação pode ser usada para acompanhar degradação acelerada[19].

2.4- Teste de Impacto Izod

Utilizado para a determinação da resistência ao impacto, com corpos de prova entalhados, segundo ASTM D 256. Foram utilizadas as variações na propriedade de resistência ao impacto para acompanhamento da degradação[20].

2.5- Densidade

Utilizada para caracterização e para avaliação de degradação, desde que pode ser relacionada à cristalinidade, de acordo com a eq. 9[18]:

$$X = \frac{d_{\text{obs}} - d_{\text{am}}}{d_{\text{cr}} - d_{\text{am}}} \quad (\text{equação 9})$$

onde:

X = grau ou % de cristalinidade

d_{obs} = densidade observada, que pode ser calculada por picnômetro ou coluna de gradiente de densidade.

d_{am} e d_{cr} = densidade do polímero amorfo e do polímero cristalino, respectivamente, que podem ser obtidos em literatura.

2.6- Variações nas Concentrações do Aditivo Estabilizante Irganox 1010

2.6.1- Por OMT

Foram construídas curvas de calibração com padrões de diferentes concentrações de aditivos, a partir dos valores obtidos de OMT, com as quais foi possível a determinação da concentração do antioxidante.

2.6.2- Por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho

A técnica é utilizada para determinação quantitativa dos termo e fotoestabilizantes dos compostos poliméricos. As determinações são efetuadas após extrações específicas.

2.7- Aplicação de Equações Cinéticas Simplificadas para Avaliação de um Antioxidante nas Formulações em estudo [30;31]

Foi descrito na literatura, por Maria Uhnat et alii[31], o processo de indução oxidativa de LDPE, na presença do antioxidante Irganox 1010 e Cyanox 1790, na faixa de concentração de 0,025 a 0,150% e temperatura de 185 a 215 °C. Foi assumido que o antioxidante é consumido durante o período de indução à uma taxa constante (reação de ordem zero).

O mecanismo da inibição da oxidação é muito complexo e a cinética do processo difícil de ser descrita por muitos motivos: os inibidores de oxidação como fenóis e aminas aromáticas podem participar de vários estágios da oxidação do polímero simultaneamente; eles próprios podem sofrer oxidação por oxigênio molecular e os produtos resultantes podem ficar no polímero e participar de alguns estágios da oxidação.

Existiam controvérsias entre autores com respeito à cinética de consumo de antioxidantes, se obedecia a uma equação cinética de ordem zero (velocidade constante), ou a uma de primeira ordem (consumo não linear com o tempo).

Após a preparação de seis padrões de concentrações de antioxidantes na faixa de 0,025 a 0,15%, foram determinados os OITs a sete temperaturas na faixa de 185 a 215 °C (aumentando de 5 em 5 graus). Com os resultados obtidos foi avaliado se a taxa de consumo de antioxidantes podia ser considerada de ordem zero ou de primeira ordem, representadas pelas seguintes equações respectivamente:

$$-\frac{d_c}{d_t} = K \quad (\text{equação 10})$$

$$-\frac{d_c}{d_t} = K [C] \quad (\text{equação 11})$$

Integrando-as para a faixa de concentrações de C_0 até C_{cr} (concentração inicial e crítica) e tempos de t_0 até t_1 (tempo inicial até tempo de indução oxidativa, respectivamente), obtém-se:

$$K = \frac{C_0 - C_{cr}}{t_1} \quad (\text{equação 12})$$

$$K = \frac{\ln C_0 - \ln C_{cr}}{t_1} \quad (\text{equação 13})$$

para reações de ordem zero e primeira ordem respectivamente.

As figuras 6 e 7 ilustram estes parâmetros.

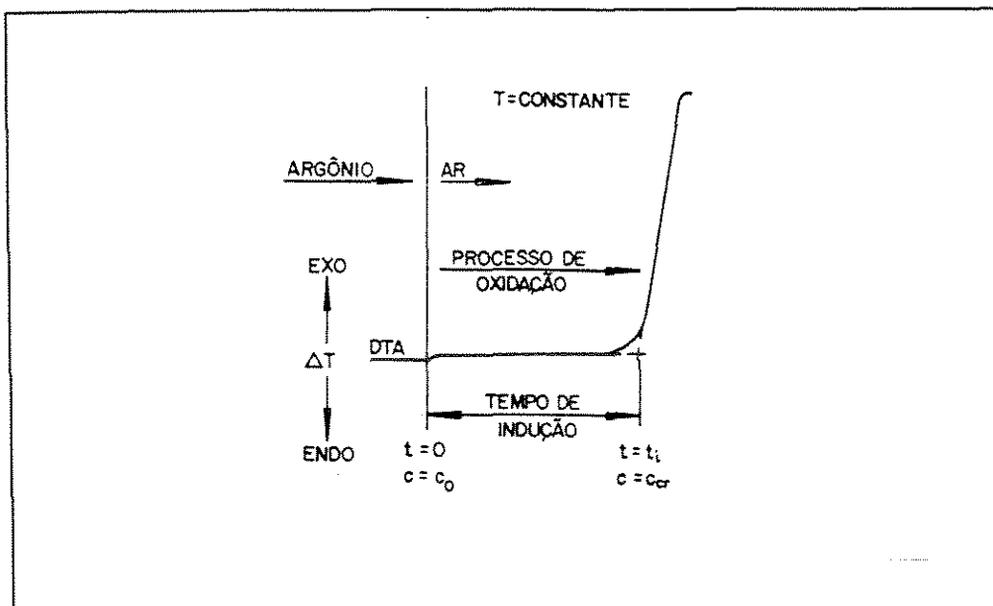


Figura 6- DSC Isotérmico, mostrando C_0 , C_{cr} , t_0 e t_i [31].

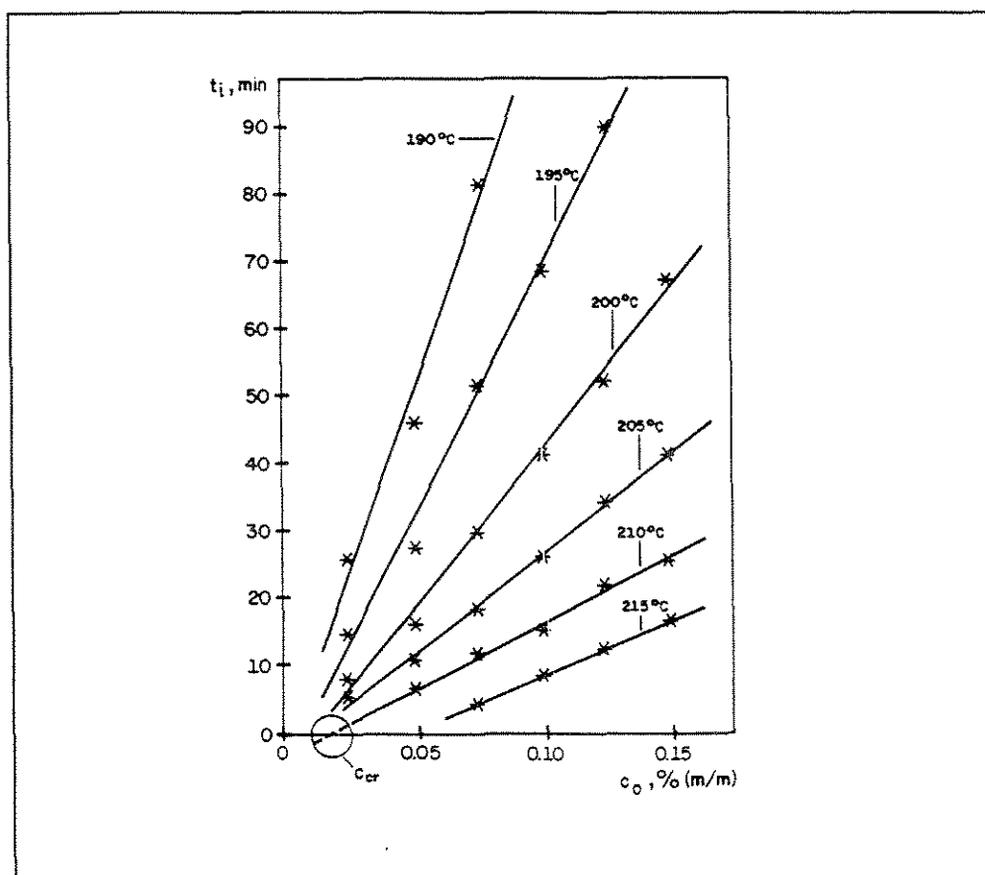


Figura 7- Dependência do OIT para PEBD em relação à concentração inicial de Irganox 1010[31].

Esta dependência entre t_i e c_0 , mostrada na figura 7, pode ser descrita pela equação linear:

$t_i = a + b c_0$ a várias temperaturas.

Foi também estudada a dependência para os valores encontrados da equação de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (\text{equação 14})$$

A figura 8 mostra o consumo de Irganox 1010, para velocidade constante, em relação a temperatura, para reação de ordem zero.

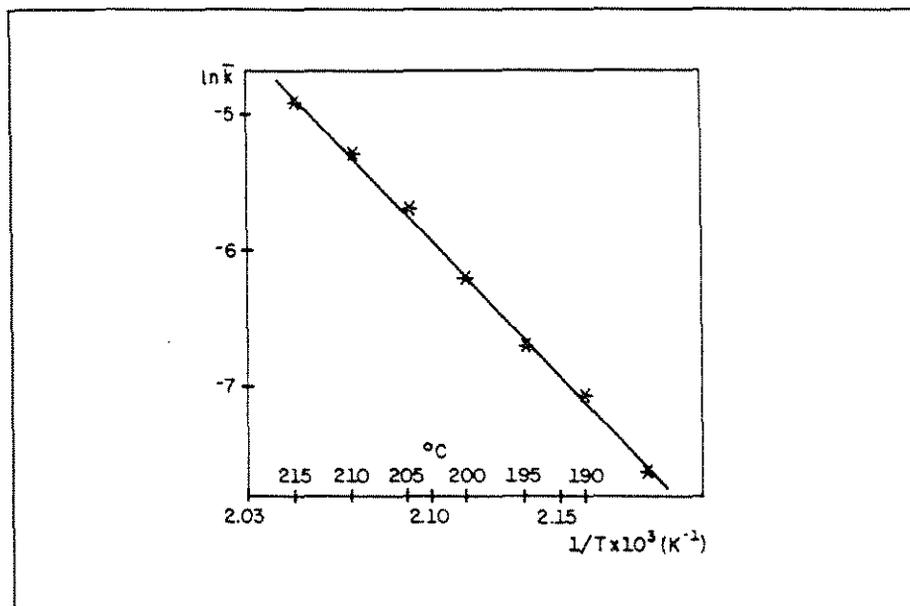


Figura 8- Dependência do consumo de Irganox 1010 em PEBD, à velocidade constante, em relação à temperatura, para reação de ordem zero.

Ficou claro pelo gráfico e pelos valores de correlação encontrados (0,9928 para Irganox 1010 e 0,9923 para Cyanox 1790) que a velocidade constante satisfaz a equação de Arrhenius.

Foi concluído que:

O processo de consumo de antioxidante em polietileno é uma reação de ordem zero nas

faixas de concentração e temperatura estudadas. Então, a taxa de consumo de estabilizante é uma constante e independente da concentração inicial, nestas faixas de concentração e temperaturas.

A ocorrência de concentração crítica, descrita por Shlyapnikov et alii [32] e sua dependência com a temperatura também foram encontradas[30].

Uma equação cinética simplificada foi deduzida para descrever a dependência do tempo de indução oxidativa com a temperatura e concentração de antioxidante em polietileno.

Para obter parâmetros cinéticos é necessário medir tempo de indução a duas diferentes temperaturas, para uma dada concentração de antioxidante. Os parâmetros cinéticos são valores característicos de um dado sistema polímero-antioxidante.

Para avaliar a dependência da ação de um antioxidante com a concentração e temperatura é necessário e suficiente um número limitado de experimentos.

O tempo de indução oxidativa, (t_i), determinado por DSC, é um parâmetro cinético simples para avaliação da ação de estabilizantes. O t_i , o qual corresponde ao consumo ou retirada do estabilizante abaixo da concentração c_r , pode ser determinada pela dependência cinética:

$$\frac{C_0 - C_{cr}}{t_i} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{equação 15})$$

a qual pode ser expressa pela seguinte fórmula:

$$\ln t_i = -\ln k_0 + \ln (C_0 - C_{cr}) + \frac{E}{RT} \quad (\text{equação 16})$$

O OIT, ou t_i , experimental para a oxidação de Polietileno pode ser expresso, para C_0 constante, pela dependência linear:

$$\ln t_i = A + \frac{E}{RT} \quad (\text{equação 17})$$

Assumir que a eq. 17 é uma forma simplificada da eq. 16 é o mesmo que dizer:

- $\ln K_0 + \ln (C_0 - C_{cr})$ na eq. 16 é constante e independe da temperatura, para as faixas de temperatura e concentração utilizadas.

O trabalho mostrou que a energia de ativação, determinada pela eq. 17, tem um valor constante, característico de um dado estabilizante e independe de sua concentração.

Mostrou, também que o fator A da eq. 17 depende linearmente do logaritmo da concentração de antioxidante inicial no polímero, assim:

$$A = -K' + \ln C_0 \quad (\text{equação 18})$$

e que K' nesta equação pode ser considerado um parâmetro cinético, ou seja, característico de um dado sistema polímero- antioxidante. Assim a eq. 17 assume a forma:

$$\ln t_i = -K' + \ln C_0 + \frac{E}{RT} \quad (\text{equação 19})$$

que é uma forma simplificada da eq. (16).

Para obter K' e E das equações 17 e 19 é só medir t_i (OIT) a duas diferentes temperaturas, para uma concentração de antioxidante para um dado polímero. Conhecidos K' e E é possível

caracterizar a ação de um antioxidante em termos de temperatura e sua concentração no polímero:

$$t_i = f(C_0, T),$$

para as faixas de temperatura e concentração estudadas, bem como para o tipo de estabilizante (Irganox 1010)[31].

Shlyapnikov et alii [33] descrevem mecanismos de oxidação a altas temperaturas e de estabilização de polímeros e trabalham nesta área desde 1961, medindo inclusive a taxa de degradabilidade de um polímero pelo consumo de oxigênio, pela constante Keff.

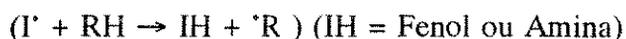
$$(WO_2 = K_{eff} PO_2)$$

É bem conhecida da cinética química que a velocidade da mais simples reação química elementar, muda com a temperatura de acordo com a lei de Arrhenius:

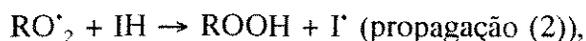
$$K = K_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (\text{equação 20})$$

Oxidação de um polímero é uma reação complexa em cadeia, a qual inclui muitos passos simples. A energia de ativação da reação complexa será a soma das energias de ativação dos passos elementares. Podemos observar faixas de temperaturas nas quais desvios da lei de Arrhenius podem ser negligenciados.

Um composto será um antioxidante somente se existirem reações nas quais radicais serão convertidos a produtos não radicais sem a formação de radicais ativos (I):



Estes radicais (I'), formados na reação:



embora sejam de baixa atividade (menor que radicais alquil ou peróxido), se não há reação na qual estes radicais são consumidos, a taxa de sua interação com a unidade monomérica do

polímero ($I^{\cdot} + RH \rightarrow IH + R^{\cdot}$) será tão rápida ou tão lenta quanto à terminação de cadeia, ou seja, tanto quanto o antioxidante pare de retardar a oxidação. Porisso, um composto será um antioxidante somente se existirem reações onde radicais serão transformados em não radicais sem a formação de radicais ativos.

Quando um antioxidante é adicionado ao polímero, a taxa de oxidação primeiro muda pouco (e algumas vezes aumenta), mas acima de certa concentração de inibidor, chamada de concentração crítica de antioxidante $[IH]_{cr}$, a taxa de oxidação diminui muito nitidamente.

A concentração crítica de antioxidante corresponde ao caso no qual a velocidade da cinética de terminação de cadeia pelo antioxidante é igual aquela de ramificação, e acima desta concentração excede esta velocidade. Abaixo da concentração crítica do antioxidante a reação é não estacionária, ou seja, sua velocidade é uma função do tempo de reação, enquanto que acima a concentração crítica será uma função da concentração dos reagentes (isto é, oxigênio, antioxidante, etc).

O autor acha que quando a concentração de antioxidante é muito maior que o valor crítico ($[IH] \gg [IH]_{cr}$) a cinética para consumo de antioxidante é de primeira ordem.

Assumindo que a concentração de antioxidante, após mudar de acordo com uma lei de primeira ordem, torna-se igual ao valor crítico, a regularidade da reação muda e o período de indução termina depois do tempo t_{cr} ; obtém-se então a fórmula para o período de indução como função da concentração de antioxidante inicial (i):

$$t_i = t_{cr} + \frac{1}{K_{eff}} \ln \frac{i_0}{i_{cr}} \quad (\text{equação 21})$$

Essa dependência foi observada experimentalmente [34] para altas temperaturas (250 a 300°C). Ambos K_{eff} e i_{cr} aumentam com o aumento da temperatura e após certa temperatura o valor

da concentração de antioxidante crítica (isto é, mínima efetiva), torna-se tão grande que não pode ser adicionada ao polímero em quantidade necessária para retardar o processo de oxidação. O aumento de K_{eff} resulta num aumento da inclinação da curva "período de indução versus concentração de antioxidante" para $[IH]_0 > [IH]_{cr}$. Assim, os antioxidante usuais deixam de retardar a oxidação polimérica na faixa de temperatura de 280 a 300 °C [33].

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Materiais[36]

O polipropileno empregado neste trabalho foi o Brastec H 301, produzido pela PPH (Companhia Industrial de Polipropileno). Trata-se de um homopolímero sintetizado segundo processo "spheripol", com índice de cristalinidade de 46% e índice de fluidez de 10 g/10 min. Após a polimerização o material deve conter menos que 1% de material atático[37]. Utilizaram-se também os seguintes materiais como aditivos para as composições poliméricas:

. Talco tipo SBT/EB-1 ITA da Sociedade Bahiana de Talco (SOBATA)

. Estearato de Cálcio tipo leve, da CHO Indústria (Cast₂)

. Negro de Fumo STATEX N-550 (F E F), tipo fornalha, da COPEBRÁS S.A., de designação ASTM N-550 [38]. Este tipo é indicado para produtos com alta resistência à fadiga e à fratura. A sua incorporação foi através de masterbatch da TERPLAST, T219C, de Polietileno de Baixa Densidade.

A tabela 3 apresenta algumas propriedades do negro de fumo empregado neste estudo.

Tabela 3 - Propriedades de Negro de Fumo N-550

Diâmetro de partícula (nm)	40 a 48
Densidade aparente (Kg/m ³)	336 a 400
Área superficial (m ² /g)	50

Os estabilizantes químicos empregados foram:

- . Irganox 1010 - antioxidante primário, pertencente à classe de fenóis estericamente impedidos.
- . Irganox PS 802 - antioxidante secundário, pertencente à classe tioéteres.
- . Irgafos 168 - antioxidante secundário, pertencente à classe dos fosfitos aromáticos.
- . Chimassorb 944 - estabilizante à luz, pertencente à classe de HALS de alto peso molecular.
- . Tinuvin 770 - outro estabilizante à luz, pertencente à classe de HALS de baixo peso molecular.
- . Araldite 7072, tipo epóxi, em escamas, como desativador de superfície do Talco.
- . Todos os estabilizantes químicos e a resina epoxídica são produzidos pela Ciba-Geigy Química S/A. As nomenclaturas, estruturas químicas e outras características dos estabilizantes químicos e da resina epoxídica estão mostradas no Anexo I [36].

3.2- Equipamentos

- . Homogeneizador, tipo draise, da Indústria Mecânica M. H. Ltda [27].
- . Extrusora dupla rosca, da Wermer Tsleiderer [15].
- . Injetora, da Imaco, com temperatura entre 190 a 200 °C [15].
- . Entalhador automático, da EMIC.
- . Estufa com circulação de ar, da Tinius Olsen, a 135 °C.
- . Oxjwarn 100 l.

- . Termômetro digital, da Robert Show.
- . Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier, da Bomen, com acessório para reflectância difusa [25].
- . Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier, da Perkin-Elmer, modelo 1710.
- . Sistema de Análise Térmica TA 9900, da DuPont Instrumentos (Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) e Analisador Termogravimétrico (TGA)).
- . Cromatógrafo Líquido de Alta Resolução (HPLC), da Waters [39].
- . Plastômetro de Extrusão, da CSI.
- . Máquina pendular para Ensaio de Impacto Izod, da Ceast[44].
- . Picnômetro de 50 ml.
- . Balança analítica e microbalança da Mettler.
- . Estufa Tubular, da Stolhein, com atmosfera inerte.
- . Mufla, da Brasimet.
- . Microscópio Óptico com luz polarizada, da Wild Leitz.
- . Espectrofotômetro ultravioleta-visível, da Perkin-Elmer, modelo 552-A.
- . Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X, da EG & G Ortec.
- . Prensa da Panambra, Termopress 2.

3.3- Formulações de Polipropileno com Talco e Negro de Fumo e Preparação de Corpos de Prova para Envelhecimento Acelerado

Formulações e corpos de prova foram preparados pela Companhia Industrial de Polipropileno (PPH).

Inicialmente, fez-se uma mistura física das cargas e outros ingredientes, inclusive o epoxi, na extrusora (foi obedecido o procedimento adotado na prática, apesar de não ser o indicado como

o ideal). A extrusora possui dosadores gravimétricos que vão pesando os ingredientes e alimentando a máquina pelos diferentes canais (resina, carga, NF em masterbatch e outros aditivos).

A seguir, foram injetados os corpos de prova.

As formulações obtidas constam da tabela 4.

Tabela 4 - Formulações utilizadas

INGREDIENTES	LP 426	LP 427	LP 428
PP-H301	73,85	73,65	74,90
T-219C	5,00	5,00	5,00
Talco	20,00	20,00	20,00
Cast ₂	0,10	0,10	0,10
Irganox 1010	0,15	0,15	-
Irgafos 168	0,15	0,15	-
Irganox PS802	0,15	0,15	-
Tinuvin 770	0,15	0,15	-
Chimasorb 944 LD	0,15	0,15	-
Araldite GT 7072	0,30	0,50	-

T-219C é um masterbatch da Terplast que contém 40% de Negro de Fumo N-550 e 60% de PEBD (polietileno de baixa densidade).

Em seguida, os corpos de prova (alguns entalhados para o teste de Impacto) foram para o envelhecimento acelerado em estufa com circulação de ar, a 135 °C.

3.4- Caracterização Inicial dos Corpos de Prova e Materiais

3.4.1- Teor de Negro de Fumo

A determinação quantitativa deste ingrediente foi realizada segundo norma ASTM (modificada quanto às regiões de aquecimento).

Basicamente, foi feita uma calcinação a 600 °C em atmosfera inerte e gravimetria, com posterior subtração do teor de cargas inorgânicas.

3.4.2- Teor de Cargas Inorgânicas

Foi realizada esta determinação por gravimetria, após calcinação a 600 °C em ar sintético.

3.4.3- Dispersão de Negro de Fumo por Microscopia Óptica

Microscopia óptica com luz polarizada foi utilizada na obtenção de fotomicrografias. A informação obtida hoje é qualitativa e diz sobre a dispersão do aditivo na massa polimérica, isto é, se há aglomerados e/ou ausências (lacunas sem o aditivo). No caso do material em estudo, o Talco pode mascarar a observação da dispersão.

A formação de estruturas esferulíticas pode também ser observada. O estudo morfológico, no entanto, pode também ser prejudicado pela presença do grande teor de carga.

Para este ensaio, filmes finos foram preparados entre lâminas de vidro microscópicas, com pressão constante sobre a massa fundida a 210 °C. O resfriamento do filme foi realizado através da troca de calor natural com o ambiente. Muitos microfilmes foram preparados igualmente para uma mesma amostra (no mínimo 8).

3.4.4- Coeficiente de Absorção de Negro de Fumo no Ultravioleta

Essa determinação é feita segundo ASTM D 3349 [21], utilizando-se um Espectrofotômetro Ultravioleta Visível.

Para isso, filmes finos foram preparados numa prensa hidráulica com aquecimento, a 115°C, por 10 minutos. Então foram colocados num suporte adequado e a determinação da absorção foi feita a 375nm. Fez-se a pesagem dos filmes; a densidade do material polimérico é utilizada para se relacionar com a absorção através da seguinte fórmula:

$$t = \frac{W}{(D \times A)} \quad e \quad a = 10^{-3} \left(2,303 \times \frac{Abs}{t} \right)$$

onde:

t = espessura equivalente

W = peso

D = densidade

A = área

Abs = absorbância média

a = coeficiente de absorção

Para Polietilenos, com 2% de Negro de Fumo adequadamente distribuído na massa polimérica, o mínimo que se exige em especificações é A=4000 Abs/cm.

3.4.5- Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X

Utilizada com o objetivo de verificação de impurezas em Talco e também para a determinação de inorgânicos em geral, presentes no resíduo de calcinação. Foi realizada colocando-se a amostra diretamente no suporte do espectrofotômetro.

3.5- Envelhecimento Acelerado dos Corpos de Prova em Estufa com Circulação de Ar

A estufa foi da marca Tinius Olsen. A calibração da temperatura foi feita com termômetro digital marca Robert Show. Foi encontrado, após uma semana de calibração constante, e em várias medições durante o transcorrer do envelhecimento, em diferentes pontos da estufa, o valor para a temperatura de $135,0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $135,0 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foi também realizada a medida do teor de oxigênio no interior dela e, para isso, utilizou-se um medidor Oxywarn 100 I. Através do bombeamento do ar, há oxidação da célula de platina, o que causa uma diferença de potencial. O valor encontrado foi de 20,25% de oxigênio dentro da estufa, enquanto que fora o valor foi de 20,80% [22].

Os corpos de prova padronizados como os do teste de impacto, entalhados ou não, foram então envelhecidos nesta estufa, dependurados em grelhas metálicas e suportados por um fio fino (de cobre revestido com polietileno) que passou através de um pequeno orifício em uma das extremidades.

A seguir, começaram as retiradas de quantidades de corpos de prova suficiente para os ensaios após 2 horas e após 2, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias de envelhecimento acelerado (e.a.), das três formulações citadas na tabela 4.

3.6- Variações em Propriedades, após Envelhecimento Acelerado

Foram realizados os ensaios que constam do item 2.1 a 2.6, para avaliação do processo de degradação termooxidativa, através das variações em propriedades após o envelhecimento acelerado.

obs: O envelhecimento acelerado em "Weather-ometer", foi e está sendo realizado em trabalhos complementares na UFSCar.

3.7- Preparação de Padrões para a Determinação de Aditivos por i-DSC e HPLC

Foram preparados os padrões, de mesmos aditivos contidos nas formulações dos corpos de prova, após pesagem dos ingredientes em balança analítica; os aditivos e cargas foram incorporados ao polímero através de homogeneização em draise.

Além de diferentes concentrações dos estabilizantes, foram também preparados padrões com objetivo de avaliação da resposta dos diferentes estabilizantes quanto ao OIT e da somatória deles;

também, a interferência do Araldite neste ensaio foi estudada; os padrões preparados com a indicação "p", o foram para se verificar a interferência do processamento no OIT/OMT. A seguir, são listados os padrões obtidos, com as porcentagens dos ingredientes entre parênteses:

0 : PP(74,9); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10).
1a: PP(74,8); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irganox 1010(0,10).
1b: PP(74,6); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irganox 1010(0,30).
2a: PP(74,8); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irgafos 168(0,10).
2b: PP(74,6); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irgafos 168(0,30).
3a: PP(74,8); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irganox PS 802(0,10).
3b: PP(74,6); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irganox PS 802(0,30).
4a: PP(74,8); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Tinuvin 770(0,10).
4b: PP(74,6); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Tinuvin 770(0,30).
5a: PP(74,8); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Chimassorb 944(0,10).
5b: PP(74,6); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Chimassorb 944(0,30).

Os mesmos anteriores, acrescidos de Araldite(0,50) foram chamados de 1a', 1b',...5b'. Então, como exemplo:

1a': PP(74,3); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Irganox 1010 (0,10);
Araldite(0,50).

Não foi feito tratamento prévio do Talco com Araldite antes da incorporação, justamente para se obedecer o que é feito na prática, apesar de não ser o ideal.

LP 426p: PP(73,9); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Araldite (0,30); Irganox 1010(0,15);

LP 426p: PP(73,9); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Araldite (0,30); Irganox 1010(0,15);

Irgafos 168(0,15); Irganox PS 802 (0,15); Tinuvin 770(0,15); Chimassorb 944(0,15).

LP 427p: a mesma formulação acima, tendo alterado o teor de Araldite para (0,50).

LP 428p: PP(74,9); NF(5,0); Talco(20,0) e Cast₂(0,10).

A: PP(74,1); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Araldite(0,50); Irganox 1010(0,10);

Irgafos 168(0,10); Irganox PS 802(0,10).

A': PP(73,5); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Araldite(0,50); Irganox 1010(0,30);

Irgafos 168(0,30); Irganox PS 802(0,30).

B: PP(74,2); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Araldite(0,50); Tinuvin 770(0,10);

Chimassorb 944(0,10).

B': PP(73,8); NF(5,0); Talco(20,0); Cast₂(0,10); Araldite (0,50); Tinuvin 770(0,30);

Chimassorb 944(0,30).

obs: A incorporação do NF foi através do masterbatch (5,0%), dando, portanto, um teor total de NF de 2,0% em todos os padrões.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização Inicial dos Corpos de Prova e Materiais

Os Corpos de Prova que seriam envelhecidos foram inicialmente caracterizados, e os resultados se encontram a seguir:

- Registro do espectrograma de absorção na região do infravermelho (FTIR) do filme prensado com aquecimento, da amostra LP 428, e identificação dos principais picos indicados.

A figura 9 ilustra o espectrograma obtido:

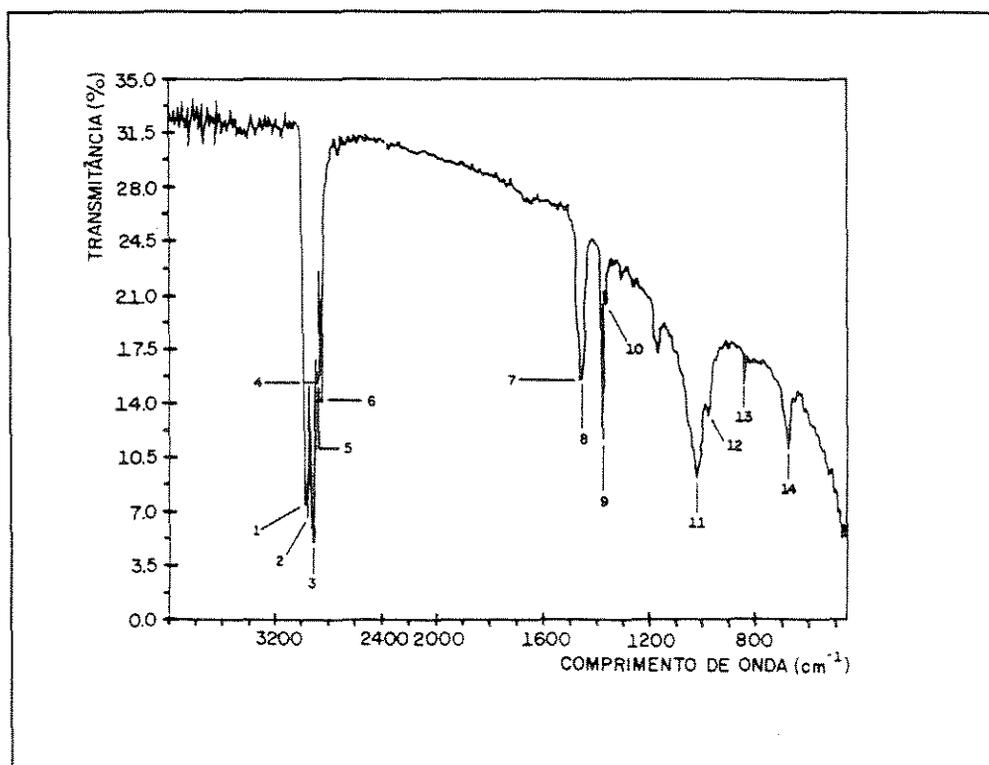


Figura 9: FTIR, por Absorção, de PP prensado em filme fino.

Tabela 5 - Picos do espectrograma infravermelho de Polipropileno com Talco, suas frequências, características de absorção e correspondente interpretação.

Pico n.º	Frequência cm ⁻¹	Interpretação
01	2960	$\nu_a(\text{CH}_3)$
02	2952	$\nu_a(\text{CH}_3)$
03	2920	$\nu_s(\text{CH}_2)$
04	2880	$\nu_a(\text{CH}_2)$
05	2873	$\nu_s(\text{CH}_3)$
06	2840	$\nu_s(\text{CH}_2)$
07	1463	$\delta_a(\text{CH}_3)$
08	1455	$\delta_s(\text{CH}_3) + \delta_a(\text{CH}_3)$
09	1377	$\delta_s(\text{CH}_3)$
10	1360	$\delta(\text{CH}), \nu_a(\text{CC})$
11	1020	O - Si - O*
12	975	$\tau_a(\text{CH}_3) + \nu_s(\text{CC})$
13	840	$\tau(\text{CH}_2)$

* absorção Si - O devido ao silicato [23] das partículas de Talco.

ν_s = deformação axial simétrica; ν_a = deformação axial assimétrica; δ_a = deformação angular assimétrica; τ_a = balanço assimétrico [26,36]

Tabela 6 - Teor de Negro de Fumo e Carga(Talco) dos Corpos de Prova sem envelhecimento.

Teor (%)	LP 426	LP 427	LP 428
Negro de Fumo	1,84 ± 0,04	1,94 ± 0,06	1,94 ± 0,06
Carga (Talco)	19,23 ± 0,11	19,40 ± 0,13	19,5 ± 0,12

- Dispersão de Negro de Fumo e Carga por Microscopia Óptica.

As fototomografias, mostradas na figura 10, com aumento de 100 e 200 vezes ilustram o encontrado para a dispersão do NF e Talco.

São evidentes alguns aglomerados destes ingredientes, bem como algumas ausências ou

lacunas, que, no entanto, não devem ser significativas para afetar o desempenho do produto ou influir no estudo de degradação por estarem dentro de padrões normais de distribuição.

Regiões de birrefringência e de crescimento de esferulitos podem também ser notados: isto foi confirmado pela alteração do ângulo de polarização.

Na figura 10, podemos ver as fotomicrografias de corpos de prova LP427, mostrando, na primeira (esquerda), crescimento de esferulitos, bem como vazios ou lacunas de NF ou aglomerados de Talco; na segunda, regiões de birrefringência e lacunas de NF, ou aglomerados de Talco.

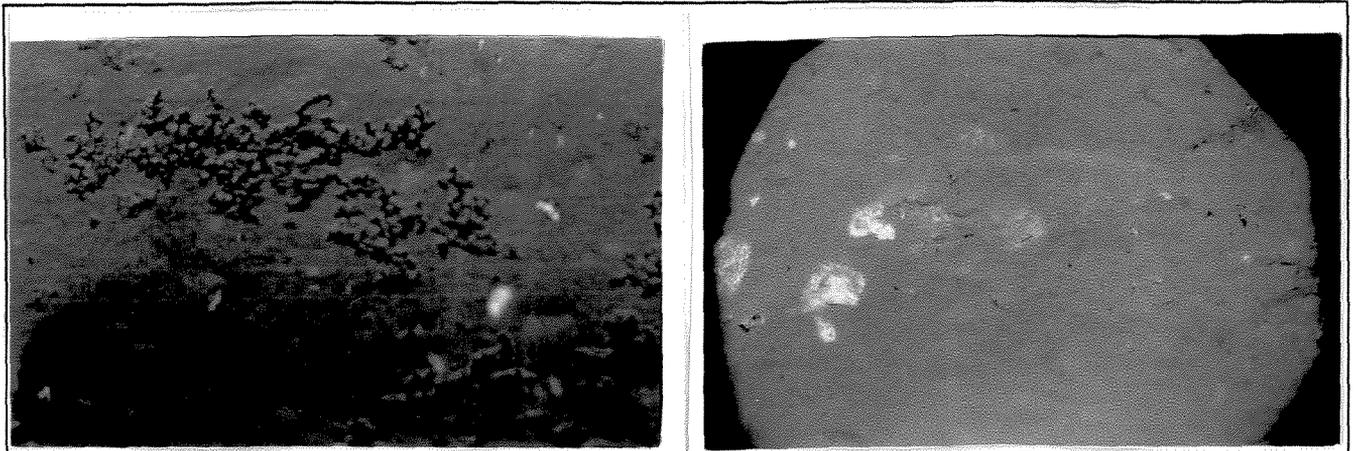


Figura 10- Fotomicrografias ópticas com luz polarizada, de corpos de prova LP427, com aumento de 100(esquerda) e 200 (direita) vezes.

Nas fotomicrografias da Figura 11 podemos observar crescimento de esferulitos e alguns aglomerados de NF.

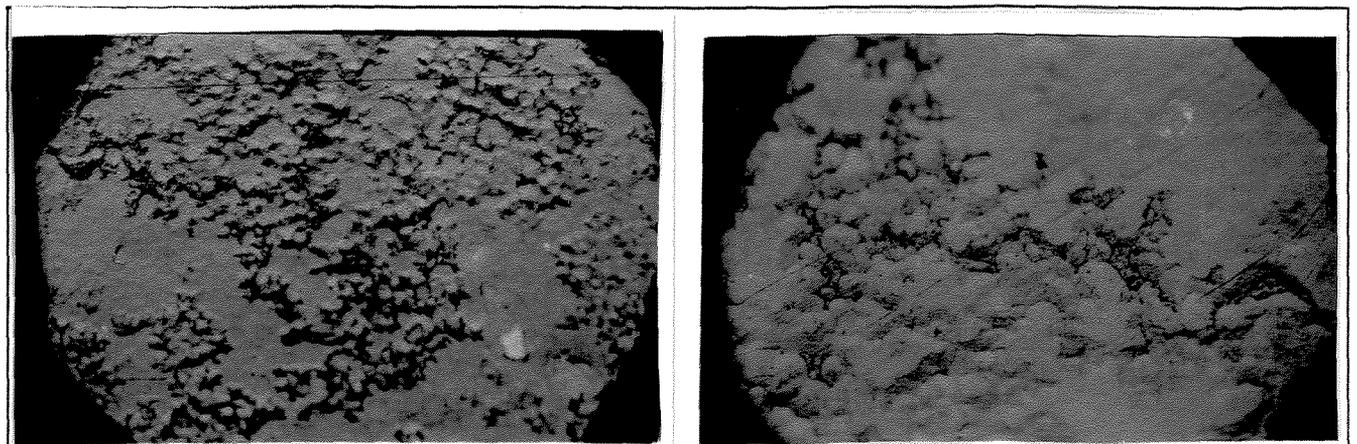


Figura 11- Fotomicrografias com luz polarizada, de corpos de prova LP427, com aumento de 100 vezes(esquerda) e 200 vezes (direita).

Na figura 12, para LP427, vemos poucos aglomerados de NF na primeira; na segunda, birrefringência e crescimento esferulítico.

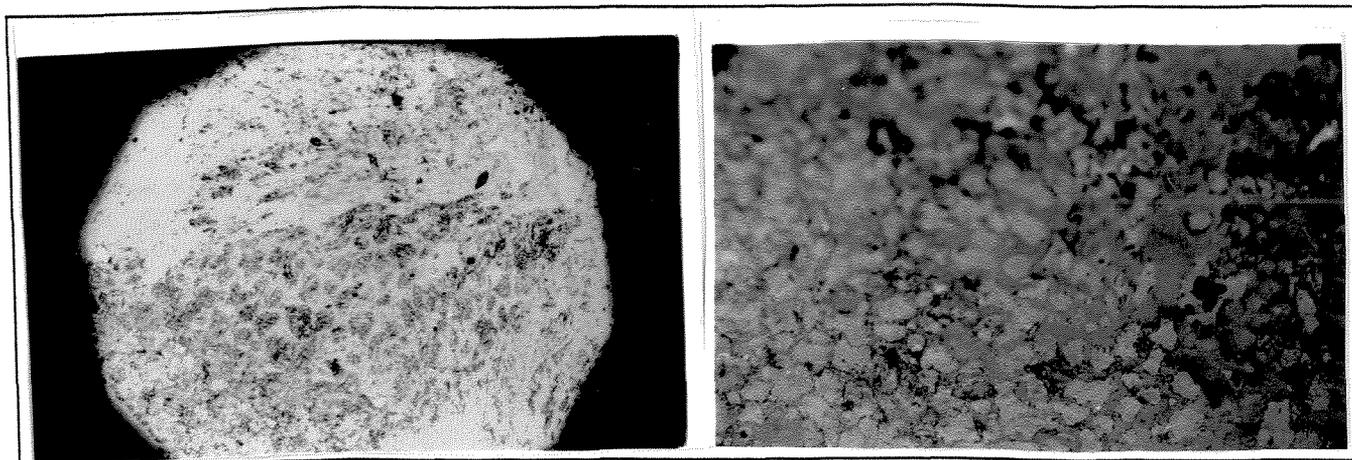


Figura 12- Fotomicrografias de corpos de prova Lp427, com aumento de 100vezes(esquerda) e 200 vezes(direita).

Observamos também, na figura 13, regiões de birrefringência e crescimento de esferulitos.

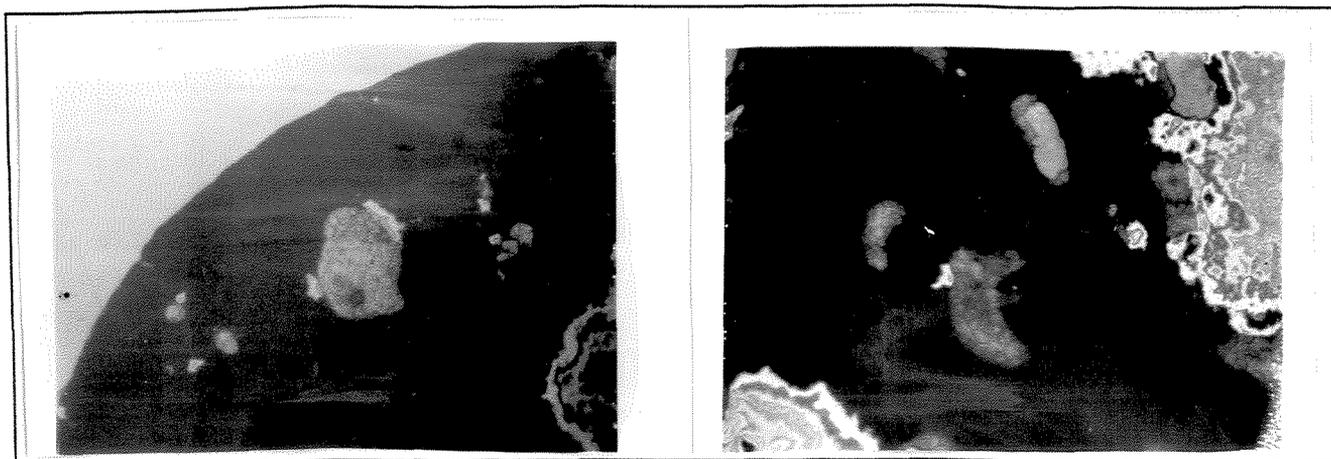


Figura 13- Fotomicrografias ópticas com luz polarizada, de corpos de prova LP427, com aumento, em ambas, de 100 vezes.

obs: Esta amostra, LP 427, foi tomada para representar todas as outras. As fotomicrografias representam a média de, no mínimo, 10 microfilmes.

- Coeficiente de Absorção do Negro de Fumo no Ultravioleta:

É bem conhecida a importância deste ensaio, bem como a do estabelecimento da especificação adequada para limite mínimo aceitável para esta propriedade, quando o NF é usado como fotoprotetor. No entanto, duas considerações são necessárias: quando se trata da determinação do coeficiente de absorção quando o material polimérico é modificado com alto teor de carga como é o nosso caso, o quanto esta carga irá influenciar no resultado final pela sua própria absorção no ultravioleta e o quanto ela vai atrapalhar ou inviabilizar a preparação do filme, com o diâmetro adequado segundo ASTM, para a leitura no espectrofotômetro. A segunda consideração seria quanto ao estabelecimento do comprimento de onda no ultravioleta, adequado para a leitura, porque hoje se sabe que 375nm é o ideal para polietileno [28]. Para polipropileno dever-se-á estudar o comprimento de onda melhor, bem como a especificação do limite mínimo aceitável (4000 Abs/cm é o especificado como mínimo aceitável para polietileno). No nosso caso, para os corpos de prova em estudo, não foi possível a preparação de filmes finos com diâmetro especificado, para a colocação no suporte segundo ASTM.

- Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X foi realizada nas partículas de Talco com o objetivo de se verificar as possíveis impurezas contidas na carga e que poderiam também afetar o processo de degradação. Como visto anteriormente, o Ferro pode também reduzir a termoestabilidade polimérica [5].

As impurezas encontradas nos Talcos Sobata, tanto o da PPH (o utilizado para os corpos de prova envelhecidos), como o da Terplast (o utilizado para os padrões de concentrações conhecidas de aditivos) foram: Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe.

- Determinação de aditivos por HPLC.

Estas determinações foram realizadas, pela Ciba Geigy, para alguns "pellets" ou grânulos, corpos de prova e também para alguns dos padrões por nós preparados.

A tabela 7 mostra os resultados encontrados (enc.) bem como o especificado (esp.):

Tabela 7 - Determinação de estabilizantes em amostras de PP com Talco e NF, por HPLC (CIBA GEIGY)

AMOSTRA	IRGANOX 1010 (%)		IRGANOX PS802 (%)		IRGAFOS 168 (%)		TINUVIM 770 (%)		CHIMASSORB 944 (%)	
	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.
1a	0.080	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-
1b	0.240	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-
1a'	0.099	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-
1b'	0.083	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-
4a	-	-	0.02 **	-	-	-	0.08	0.1	-	-
4b	-	-	0.02 **	-	-	-	0.27	0.3	-	-
A	0.052	0.10	0.12	0.1	0.06	0.1	-	-	-	-
B	0.015 **	-	0.01	-	-	-	0.08	0.1	- *	0.1
LP426P	0.120	0.15	0.15	0.15	0.082	0.15	0.12	0.15	- *	0.15
LP427P	0.160	0.15	0.15	0.15	0.11	0.15	0.11	0.15	- *	0.15
LP428P	0.021	-	0.03 **	-	-	-	-	-	-	-
LP4276 CP IMP	0.074	0.15	0.20	0.15	0.02	0.15	0.12	0.15	0.018	0.15
LP426 0 HORAS	0.110	0.15	0.15	0.15	0.019	0.15	0.13	0.15	0.032	0.15
LP427 0 HORAS	0.100	0.15	0.16	0.15	0.12	0.15	0.13	0.15	0.023	0.15
LP428 0 HORAS	0.011**	-	0.01 **	-	-	-	-	-	-	-
LP427 PELLETS	0.100	0.15	0.14	0.15	0.14	0.15	0.07	0.15	0.031	0.15

Antes das discussões possíveis decorrentes dos resultados citados na tabela 7, vale a pena ressaltar o encontrado para o mesmo PP puro aqui utilizado, o que consta na tabela 4.1 da referência 36.

Na amostra não processada (esferas), foram encontrados os seguintes estabilizantes químicos e suas respectivas concentrações: Irganox 1076 (0,020%); Irganox 1010 (0,040%), Irgafos PEPQ (0,020%) bem como Irgafos 168 (0,016%) na formulação processada.

Então, há uma estabilização química inicial que deve ser considerada, e que explica, por exemplo, os resultados indicados com **, ou seja, foram detectados os termoestabilizantes, Irganox 1010 e Inganox PS 802 sem, no entanto, eles terem sido especificados nas formulações. Já, para o Chimassorb 944, o que estava especificado ou foi detectado em teor bem menor, que é o caso das amostras identificadas como LP 427 cp Imp, LP 426 oh, LP 427 oh, ou não foi detectado, como no caso do padrão B, LP 426 p e LP427p, indicados com *.

O ocorrido para o padrão B e LP_p confirma a proposição citada por Chinelatto [36] que diz sobre a não sensibilidade do método para esse aditivo ou que, em sendo o Chimassorb 944 um HALS polimérico, ele ficaria adsorvido preferencialmente nas partículas de Talco, não sendo portanto detectável totalmente ou parcialmente. Assim, seria interessante que se fizessem as determinações por esta técnica dos padrões, 5a, 5a', 5b, 5b' para a confirmação destas suposições.

Dentre os antioxidantes, para o antioxidante primário, Irganox 1010, os resultados encontrados são, no geral, menores que os especificados, o que pode ser explicado pelo próprio mecanismo de atuação, doando hidrogênio e capturando radicais livres [3], atuando na etapa de propagação do processo termooxidativo (equação 2). Já os outros dois termoestabilizantes, Irgafos 168 e Irganox PS 802, que são antioxidantes secundários, atuando assim na etapa de terminação do processo de termooxidação (equação 3), seriam gastos em quantidade menor que o antioxidante primário, chegando num resultado encontrado mais próximo do especificado. No entanto, para que isso seja bem conclusivo, há necessidade de ser ver a reprodutibilidade desses resultados, fazendo-se a determinação mais vezes para a mesma amostra, (foi feita uma média de dois resultados [39]) calculando-se o desvio padrão; neste caso os resultados poderiam ser mais precisamente analisados.

Outra hipótese que pode ser levantada, apesar dos poucos dados para isto, é que a amostra LP 427 cp Imp. (que é a LP 427 Oh, cp Impacto, passada pelo homogeneizador) perdeu parte de seu antioxidante primário quando passou pela "draise" ou homogeneizador. Isto pode ser reforçado com os resultados encontrados para OIT/OMT, assinalados com * que constam da Tabela (9), onde

a amostra LP 427 cp Imp apresentou, a 190 °C, um OIT de 45,96 min, ao passo que as LP 427 "pellets" e LP 427 p apresentaram, nas mesmas condições, um OIT maior que 60 min. Já as formulações assinaladas com p (padrões nossos) apresentaram maiores teores de Irganox 1010 que os corpos de prova.

Também os resultados apresentados na Tabela 8, para os Índices de Fluidez, realizado justo com o objetivo de se avaliar esta possível degradação pelo homogeneizador, e porisso realizado para o polímero puro, sem NF e Talco, mostram para o material da PPH, pequena diminuição no IF; para o material da Polibrasil, houve pequeno aumento.

A amostra LP 427 cp Imp também perdeu, na draise, o Irgafos 168.

Os resultados encontrados para o fotoestabilizante Tinuvin 770 foram bem satisfatórios, a não ser para o LP 427 "pellets"; isto, no entanto, não é preocupante, justo porque o LP 427 0 horas, não envelhecido, apresentou um resultado muito próximo ao especificado. Isto pode ser explicado pela falta de homogeneidade da amostra quanto à distribuição deste aditivo na massa polimérica para um lote.

• O índice de Fluidez, para os pellets de PP puro com e sem antioxidante primário, passados pelo homogeneizador, "draise", segundo ASTM condição alterada para 2,160 Kg e 190 °C, foi realizado com o objetivo de avaliar a possível degradação na preparação dos padrões.

Tabela 8 - Índice de Fluidez (IF) a 190 °C e 2,160 Kg

Amostra	IF (g/10 min)
Pellets PPH	4,65
Pellets PPH - 301*	4,18 + 0,01
Pellets PPH + draise	4,07 + 0,01
Pellets PPH + Irganox 1010 (0,15%)	3,41
Pellets Polibrasil SM - 6100 K**	3,67 + 0,01
Pellets Polibrasil + Irgafós 168 (0,15%) + draise	3,71 + 0,01

* Doado pela PPH

** Doado pela Polibrasil

obs: Foi adicionado Irgafos 168 porque se achava que o SM-6100 K não continha este aditivo, o qual já vinha incorporado no PPH-301. Este aditivo pode vir incorporado se o SM-6100 K for de procedência de São Paulo [40].

• DSC, propriedades OIT/OMT para padrões preparados de concentrações conhecidas de aditivos. A metodologia do ensaio DSC isotérmico pode ser encontrada na referência[17].

Tabela 9 - Resultados de DSC, propriedades OIT/OMT, a 190 °C, para padrões

PADRÕES	OIT (min)	OMT (min)
1a	>60	-
1b	>60	-
4a	3,26 ± 0,29	12,98 ± 0,67
4b	2,36 ± 0,19	9,22 ± 4,77
5a	4,60	14,97
A	>60	-
B	3.21	17,60
LP428p	6,90 ± 0,46	11,34 ± 0,42
* LP427 "pellets"	>60min	-
* LP427p	>60min	-
* LP427cpImp	45,96	-
LP426p	>60min	-
1a'	>60min	-
1b'	>60min	-

LP427 cpImp : Amostra LP427 0h cpImp passada pela draise

Pela Tabela 9 percebe-se que, como era esperado, o Tinuvin 770 (padrões 4a (0,10%) e 4b) responde pouco ao OIT, OMT, o que também ocorre para a somatória de Tinuvin 770 (0,10%) e Chimassorb 944 (0,10%) (padrão B); os valores encontrados foram em torno de 3 minutos.

Para os outros padrões contendo o antioxidante primário Irganox 1010, a resposta foi um OIT maior que 60 min.

Como já foi observado anteriormente, há uma diminuição no OIT, para uma só determinação, da amostra LP 427 cp Imp, comparativo entre os indicados com *, o que poderá ser devido ao efeito da draise.

Os padrões 4a e 4b, de Tinuvin 770, apresentam resposta inversamente proporcional às concentrações.

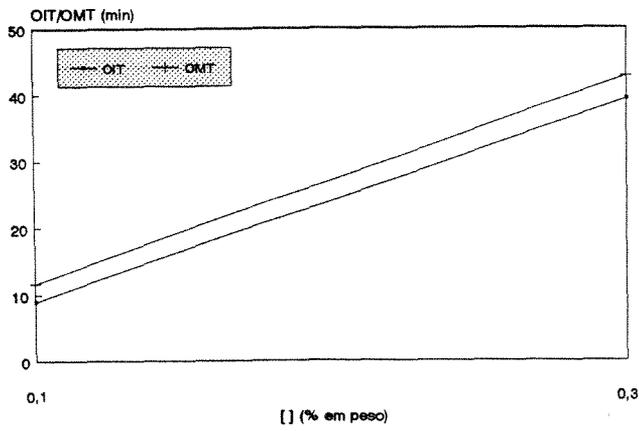
O padrão 5a do HALS polimérico, Chimassorb 944, responde melhor ao OIT/OMT que o HALS não polimérico (padrão 4a), mesmo estando mais adsorvido na superfície do Talco.

Tabela 10 - Resultados de DSC, propriedades ou prâmetros OIT/OMT, a 210 °C para padrões.

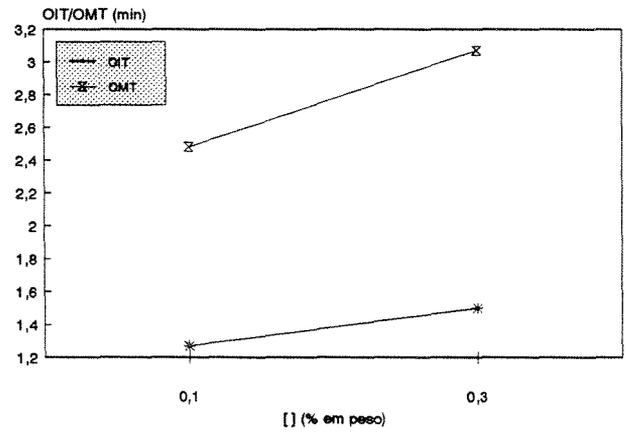
PADRÕES	OIT (min)	OMT (min)
0	1,35	2,48
1a	8,94 ± 0,18	11,63 ± 0,30
1a'	9,03	10,54
1b	39,26 ± 0,59	42,73 ± 1,36
2a	1,58 ± 0,007	2,87 ± 0,14
2b	1,55 ± 0,021	2,82 ± 0,0071
3a	1,27 ± 0,09	2,48 ± 0,17
3b	1,50 ± 0,12	3,07 ± 0,28
4a	0,80 ± 0,0071	2,77 ± 0,14
4b	0,66 ± 0,014	2,42 ± 0,16
5a	0,77 ± 0,0071	2,46 ± 0,18
5b	0,58 ± 0,014	3,01 ± 0,11
A	6,40 ± 0,55	9,69 ± 0,37

Pela Tabela 10 e figura 14, percebe-se que não só os fotoestabilizantes mas também os antioxidantes secundários têm pouca influência sobre os valores de OIT/OMT, a 210 °C. Somente o antioxidante primário, Irganox 1010, apresenta boas respostas. Nota-se também, pelo padrão A, comparativo ao padrão 1a, um efeito antagônico entre os antioxidantes secundários e o primário, quanto a essas propriedades OIT/OMT.

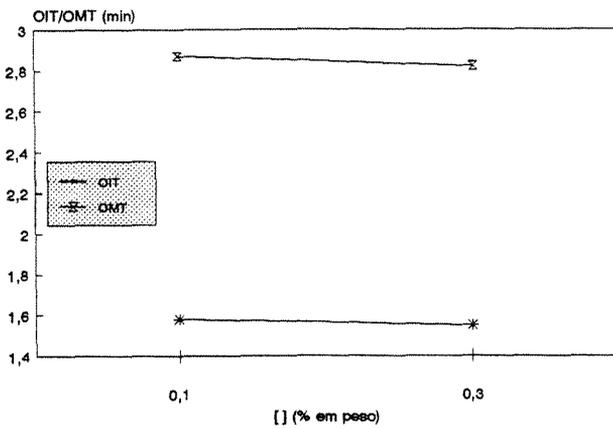
IRGANOX 1010



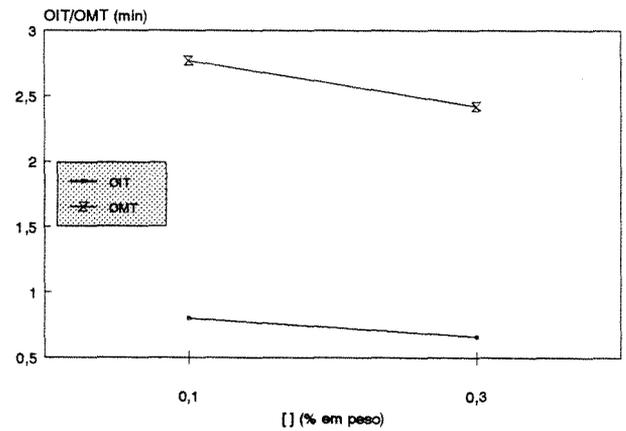
IRGANOX PS802



IRGAFOS 168



TINUVIN 770



CHIMASSORB 944

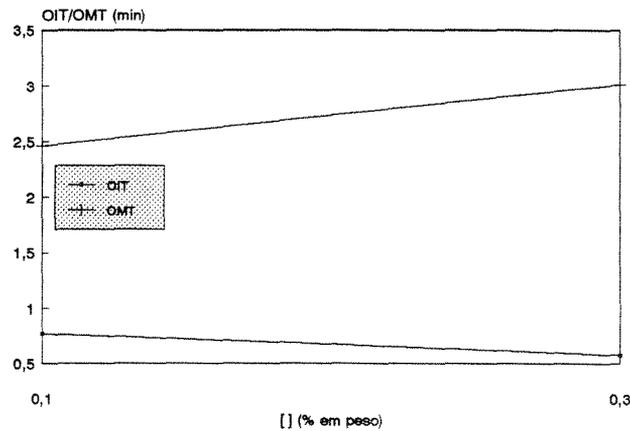


Figura 14- Gráficos de OIT/OMT (min), a 210 °C, para os padrões dos cinco aditivos de diferentes concentrações obs: mostram tendências de comportamento nesta faixa de temperatura e concentração.

Novamente, como o que ocorreu para OIT/OMT a 190 °C, quanto maior a concentração da HALS Tinuvin 770, menor é a resposta, contrariamente ao esperado.

Para melhor avaliar as respostas dos antioxidantes secundários, seria bom que fossem realizados, a 190 °C, os OIT/OMT dos padrões 2a, 2b, 3a e 3b, embora seja esperado seus consumos durante o processamento.

Comparando-se os resultados encontrados para os padrões 1a' e 1a, (de Irganox 1010 com 0,50% de Araldite e sem Araldite), observa-se que o modificador de superfície do Talco, da forma como foi adicionado, ou seja, sem o pré-tratamento da carga, praticamente não alterou a eficiência do termoestabilizante, o que pode ser notado pelos valores similares de OIT/OMT.

Ainda pela Tabela 10 nota-se, pelo padrão o (PP+NF + Talco+Cast₂), que há uma resposta, embora pequena, ao OIT/OMT, no mesmo nível que a de todos os outros padrões, com exceção dos de Irganox 1010, que pode ser atribuída ao Negro de Fumo e ao Estearato de Cálcio.

4.2- Avaliação do Processo de Degradação Termooxidativo por Variações nas Propriedades, após o Envelhecimento Acelerado (e.a.)

A Tabela 11 e as figuras 15 e 16, mostram resultados de OIT e de OMT para corpos de prova das formulações após envelhecimento acelerado.

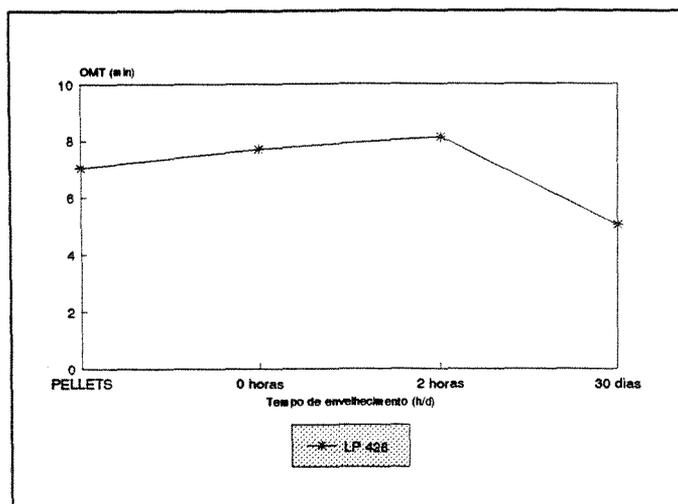


Figura 15 - i-DSC, a 190°C (OMT/OIT), para LP428, após e.a.

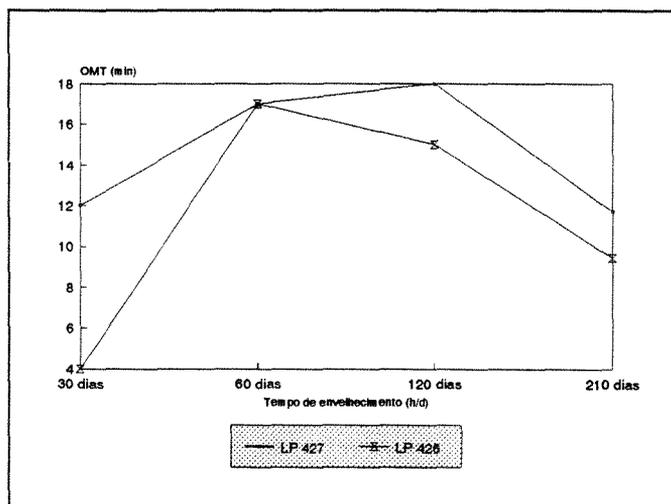


Figura 16 - i-DSC, a 190°C, (OIT/OMT), para LP 427 e LP 428

Tabela 11 - DSC Isotérmico, a 190 °C, para as três formulações, após e.a. (envelhecimento acelerado).

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS - DIAS)	OIT (min)	OMT (min)
LP428	"PELLETS"	2,65 ± 0,07	7,04 ± 0,49
	0 HORAS	3,41 ± 0,44	7,70 ± 0,79
	2 HORAS	4,17 ± 0,56	8,12 ± 0,28
	30 DIAS	1,06 ± 0,56	5,03 ± 0,92
	n.e.	-	-
LP427	"PELLETS"	> 60 MINUTOS	-
	0 HORAS	> 60 MINUTOS	-
	30 DIAS	0,99	12,0
	60 DIAS	2,70	17,0
	120 DIAS	1,95	18,0
	210 DIAS	0,91 ± 0,33	11,71 ± 0,54
LP426	"PELLETS"	> 60 MINUTOS	-
	0 HORAS	> 60 MINUTOS	-
	30 DIAS	1,0	4,0
	60 DIAS	2,06	17,5
	120 DIAS	1,90	15,0
	210 DIAS	0,52 ± 0,057	9,45 ± 0,46

n. e. = não envelhecido

A Tabela 11 e os gráficos das figuras 15 e 16 mostram as variações no OIT/OMT a 190°C para as três formulações, nos diferentes tempos de envelhecimento térmico acelerado.

Para LP 428, nota-se um valor maior no OIT do encontrado nos "pellets" ou granulados em relação ao encontrado nos corpos de prova à 0h ou 2h (os dois últimos são praticamente iguais, levando-se em conta os desvios). Foi visto anteriormente, pela Tabela 10, que o padrão 0 responde, embora pouco, a essas propriedades, pelo NF e Estearato de Cálcio.

Deve ser salientado também que foi encontrado 0,040% de Irganox 1076 e 0,011% de Irganox 1010 no corpo de prova LP 428 0 horas, por HPLC, o que não era especificado. Esses

aditivos podem ter vindo junto com o Polietileno do masterbatch utilizado para a incorporação do NF. Se formos considerar os desvios para os valores de OMT, a resposta para LP 428 pellets, 0 ou 2 horas, é praticamente o mesmo. Após 30 dias de envelhecimento acelerado, houve redução significativa nos valores de OIT/OMT.

Nota-se a eficiência do sistema de estabilização para as formulações LP 427 e LP 426 que, mesmo após 210 dias de envelhecimento, apresentaram um OMT bem maior que o da LP 428 com apenas 30 dias.

O Araldite no teor maior (0,5%) foi o mais eficiente quanto ao OMT, o que pode ser visto para LP 427 210 dias.

Um fato interessante a ser comentado é o que ocorreu para ambas as formulações estabilizadas a 30 dias, ou seja, neste tempo de envelhecimento acelerado houve um mínimo de OIT/OMT, que voltou a crescer e só abaixou desse ponto mínimo de OIT após 210 dias envelhecimento acelerado. Neste ponto de mínimo, o valor de OMT para a formulação com maior teor de Araldite é bem maior do que o da LP 426.

Neste ponto de mínimo OIT, 30 dias de e.a., as formulações com sistema de estabilização se equiparam à não estabilizada, LP 428, quanto ao OIT. No entanto, os corpos de prova da LP 428 após 30 dias de envelhecimento acelerado, se encontravam visivelmente muito degradados, esfarelados e quebrados ou quebradiços, conforme mostra a foto a seguir, tanto que não foi possível a continuidade de seus envelhecimentos.

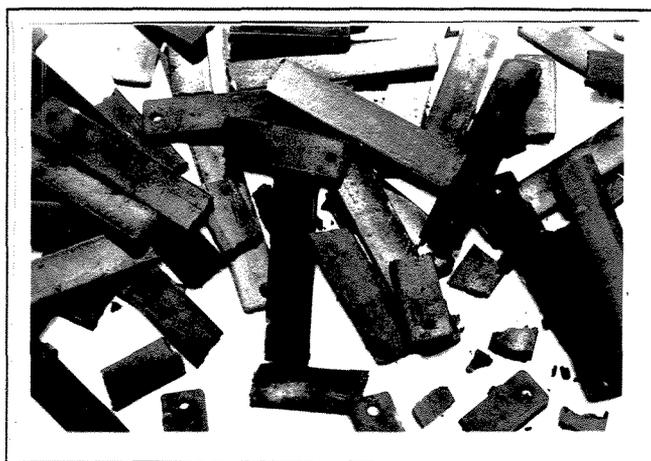


Figura 17 - Corpos de prova de LP428, após 30 dias de e.a., a 135 °C, com circulação de ar

A Tabela 12 e os gráficos da figura 18, também mostram que o teor de Araldite de 0,5% (LP 427) é o mais eficiente para os OIT/OMT a 210 °C, a 0 hora de envelhecimento acelerado; já após 210 dias de e.a, os resultados são similares.

Na Tabela 12 vemos resultados de DSC isotérmico (OIT/OMT), a 210 °C, a 0 hora e 210 dias de e.a.

Tabela 12 - DSC isotérmico, a 210 °C, após 210 dias de e. a.

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	OIT (min)	OMT (min)
LP427	0 HORAS	14,10 ± 0,94	19,43 ± 1,22
	210 DIAS	0,42 ± 0,042	2,36 ± 0,14
LP426	0 HORAS	10,47 ± 0,24	16,57 ± 0,59
	210 DIAS	0,49 ± 0,19	2,57 ± 0,18

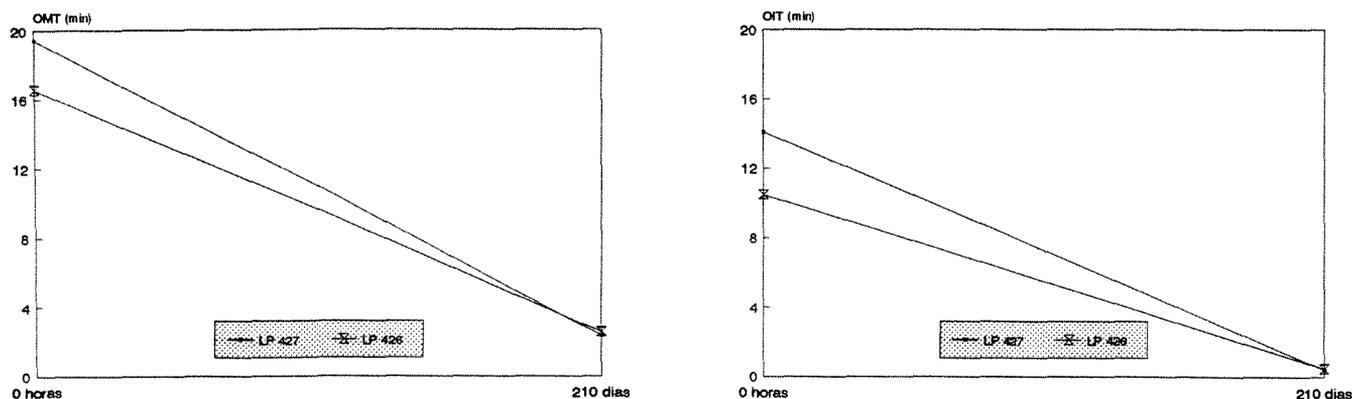


Figura 18 - i-DSC (OIT/OMT), a 210 °C, para as duas formulações estabilizadas

A Tabela 13 e os gráficos das figuras 19, 20 e 21 mostram as temperaturas de fusão, porcentagens de cristalinidade e entalpias de fusão para as três formulações após o envelhecimento acelerado, em atmosfera de ar sintético.

Tabela 13 - DSC dinâmico em ar sintético (Panela Aberta)

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	% CRISTALINIDADE	tf (°C)	Δf (H_f/g)
LP428	0 HORAS	28,6	166,9 ± 0,4	59,7 ± 2,7
	30 DIAS	37,6	161 ± 0,5	78,7 ± 2,9
	n.e		-	-
LP427	0 HORAS	26,0	167,0 ± 0,2	54,3 ± 0,7
	60 DIAS	31,5	166,9 ± 0,04	65,9 ± 0,9
	210 DIAS	33,7	166,8 ± 0,5	70,4 ± 2,0
LP426	0 HORAS	24,0	166,6 ± 0,2	50,1 ± 3,2
	30 DIAS	33,3	164,8 ± 0,0	69,6 ± 0,8
	60 DIAS	28,6	167	59,8
	210 DIAS	37,2	166,1 ± 0,6	77,8 ± 4,0

tf = temperatura de fusão

ΔH_f = entalpia de fusão

obs: $\Delta H_o = 209,0$ J/g [42]

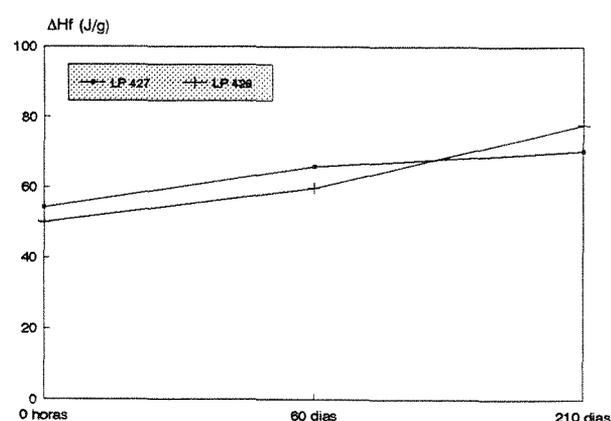
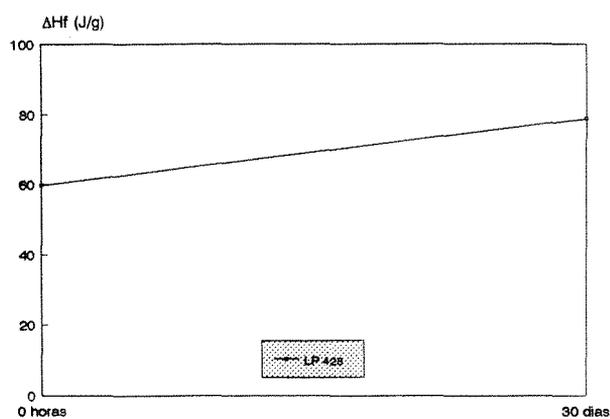


Figura 19- ΔH_f , obtido do DSC, em função do e.a, para as três formulações

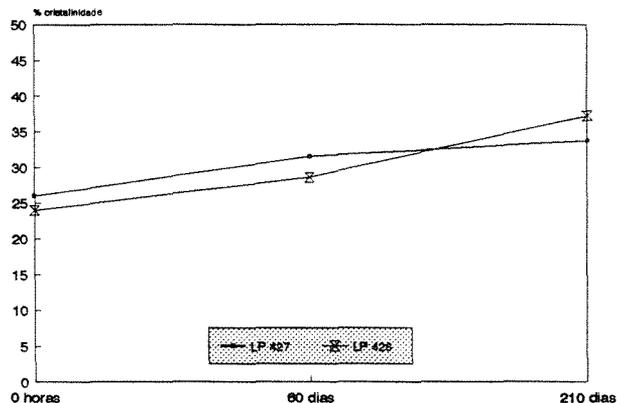
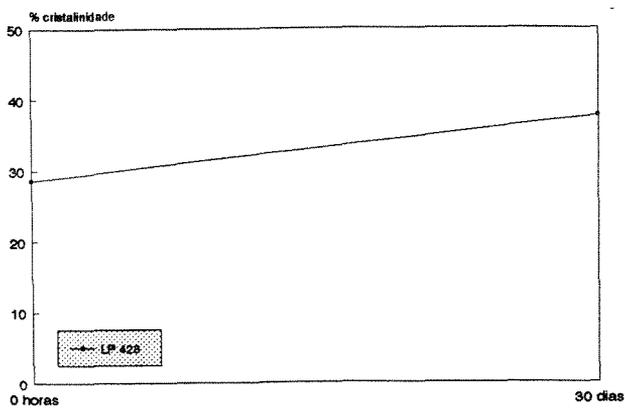


Figura 20 - % Cristalinidade, em função do e.a, para as três formulações

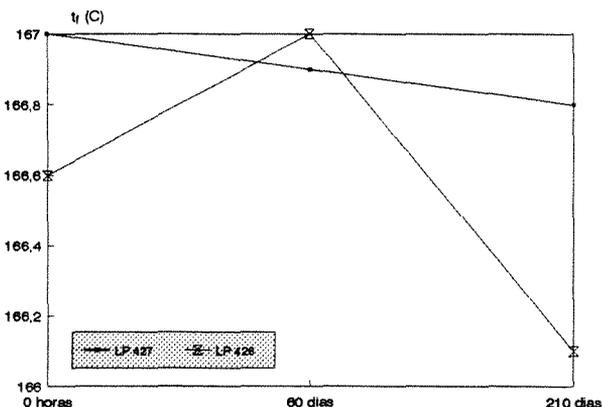
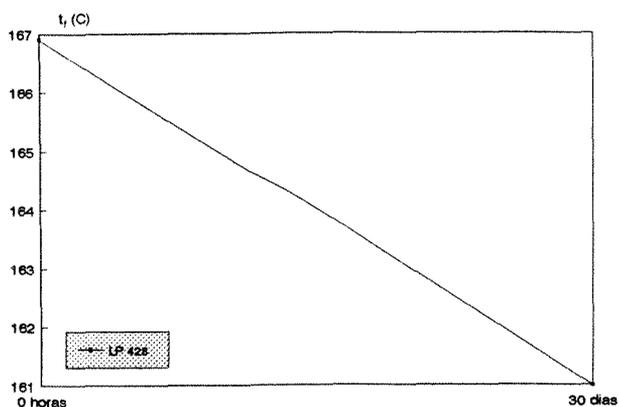


Figura 21 - t_f (°C), obtido do DSC, em função do e.a, para as três formulações

Observa-se para a LP 428, 30 dias, uma queda grande para a temperatura de fusão o que não foi constatado para as outras formulações nem a 210 dias de e.a. Ocorreu também um aumento na entalpia de fusão para a LP 428, 30 dias, similar à LP 426, 210 dias, com consequente aumento na porcentagem de cristalinidade. A entalpia de fusão e a porcentagem de cristalinidade da LP 427, 210 dias são comparáveis aos valores para estas propriedades do LP 426, 30 dias e bem diferente da LP 428, 30 dias que, por sua vez, é igual à LP 426, 210 dias. Isto quer dizer que o efeito da

eficiência do Araldite no teor maior se refletiu aí. Isto pode ser explicado pelo efeito maior de nucleação na amostra com menor teor de Araldite [41].

Tabela 14- DSC dinâmico em ar sintético (Panela Aberta)

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	tid_D (C)
LP428	0 HORAS	$213,3 \pm 2,0$
	30 DIAS	$205,2 \pm 0,8$
	n.e	-
LP427	0 HORAS	$253,8 \pm 0,1$
	60 DIAS	$199,1 \pm 1,2$
	210 DIAS	$199,2 \pm 1,2$
LP426	0 HORAS	$249,3 \pm 1,2$
	30 DIAS	$194,5 \pm 2,1$
	60 DIAS	198,1
	210 DIAS	$199,0 \pm 0,09$

tid_D = temperatura de início de decomposição

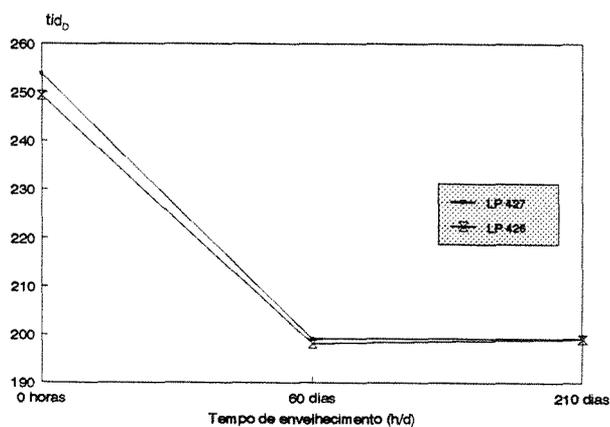
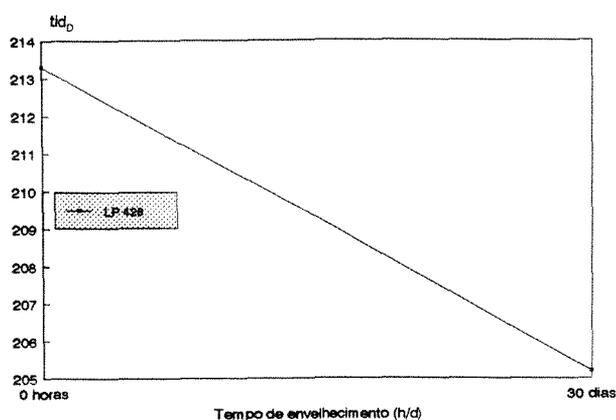


Figura 22 - tid_D , obtido do DSC, em função do e.a, para as três formulações

A Tabela 14 e a figura 22, do DSC dinâmico em Ar Sintético, nos mostram mais uma vez a eficiência do sistema de estabilização, pela temperatura de início de decomposição após fusão, na seguinte ordem:

LP 427 > LP 426 > LP 428, a 0 horas de envelhecimento acelerado. No entanto, esta propriedade após 30 dias de envelhecimento acelerado não foi adequada para a avaliação do processo degradativo e se manteve praticamente constante para 60 dias ou 210 dias de envelhecimento acelerado.

Tabela 15 - TGA em ar sintético

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	tid _G (C)
LP428	0 HORAS	245,3
	30 DIAS	231,1
	n.e	-----
LP427	0 HORAS	267,4 ± 1,3
	30 DIAS	238,9
	60 DIAS	244,5
	120 DIAS	241,9
LP426	0 HORAS	268,9
	30 DIAS	235,8 ± 4,2
	60 DIAS	242,3 ± 0,4
	120 DIAS	244,2 ± 0,6

A Tabela 15 e a figura 23 mostram o TGA em Ar sintético para as três formulações envelhecidas.

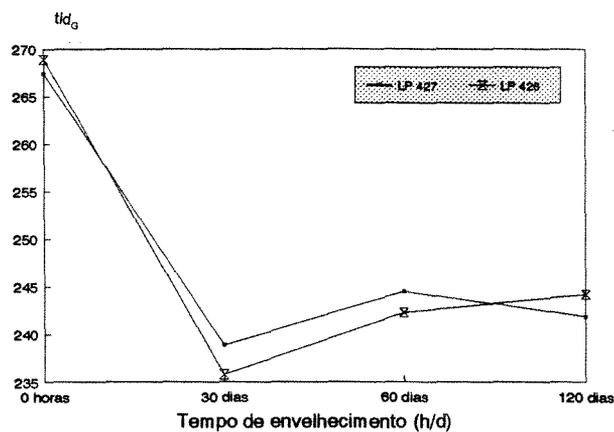
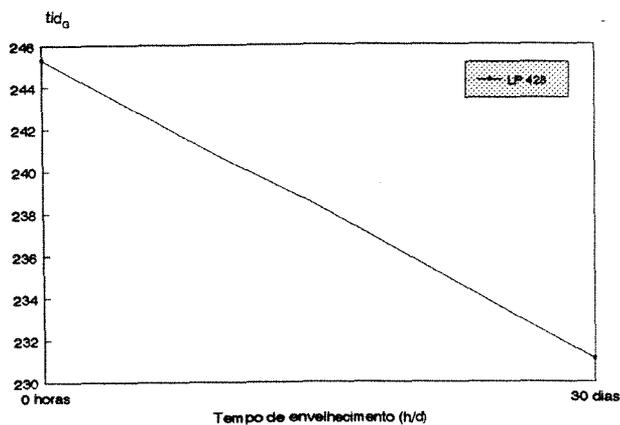


Figura 23 - tid_G, obtido do TGA, em função do e.a., para as três formulações

Foi possível avaliar novamente para tempo de 0 horas de envelhecimento, o pior desempenho da LP 428, pela temperatura de início de decomposição. Ambas as formulações estabilizadas apresentam um mínimo de tid_G, a 30 dias de envelhecimento acelerado, com valor semelhante ao da LP 428.

A tid de 30 dias a 120 dias de envelhecimento acelerado diminui significativamente.

Vale a pena ressaltar o pequeno pico endotérmico que aparece a aproximadamente 105,0°C que seria uma pré-fusão cristalina para todas as formulações a 0 horas de e.a., e, para as duas estabilizadas, durante o transcorrer do envelhecimento acelerado. É curioso e providencial que não ocorreu para a LP 428 30 dias, ou seja, não há mais pré-fusão, o que pode indicar total destruição dos cristais de diferentes formas, pela degradação que até visualmente já havia sido constatada.

Outro aspecto importante a destacar é que para a LP 426 30 dias, apesar da mesma ordem de grandeza da LP 427, diminui bruscamente o fluxo de calor de decomposição exotérmica, ou seja, após o início da decomposição até 280 °C, há uma variação de entalpia bem menor que poderia estar relacionada à diferente taxa de oxidação .

A Tabela 16 mostra os resultados encontrados para Índice de Carbonila das amostras envelhecidas termicamente, a 135 °C, com circulação de ar.

Tabela 16 - FTIR/RD para os corpos de prova envelhecidos

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	Índice de Carbonila
LP428	0 HORAS	n.d (a)
	30 DIAS	0,75
	N.C	-----
LP427	0 HORAS	n.d (a)
	210 DIAS	n.d (a)
LP426	0 HORAS	n.d (a)
	210 DIAS	n.d (a)

n.d (a) = não detectado (ausente)

$$IC_1 = \frac{A_{1713}}{A_{1165}} = \frac{0,075}{0,10} = 0,75$$

$$IC_1 = \frac{A_{1750}}{A_{1165}} = \frac{0,09}{0,03} = 3,0$$

IC₃ = Ausência de Absorção de Carbonila.

2 = AM07 2100 HORAS, W.O (Weather-ometer)

3 = LP426 e LP427 210 DIAS, 135 °C

Pode ser observado o valor 0,75 para a formulação não estabilizada após 30 dias de envelhecimento acelerado, ao passo que, para as outras bem estabilizadas, não foi detectada absorção de carbonila nem após 210 dias de envelhecimento acelerado.

Para confirmação do limite de detecção da técnica FTIR/RD, foi também realizada a determinação para um padrão de IC conhecido e determinado por FTIR/MIR em dois

espectrofotômetros por Chinelatto [36]. Foi escolhida a formulação 07, bem similar à LP 427, com 2100 horas de envelhecimento acelerado no "weather-ometer".

Foi encontrado o valor de 3,0, para a amostra 07, o que realmente confirma a ausência nas LPs estabilizadas após 210 dias de envelhecimento acelerado a 135 °C.

Há trabalhos que mostram a diferença entre tipo e quantidade de Carbonilas formadas durante as degradações termo e fotooxidativas: as primeiras apresentam, na superfície, menos incidência de carbonila que as últimas [41]. A figura 24 mostra o espectrograma FTIR-RD para LP428 30 dias, com aplicação do programa Kubelka Munk[25]. A amostra foi raspada superficialmente e colocado o pó sobre KBr.

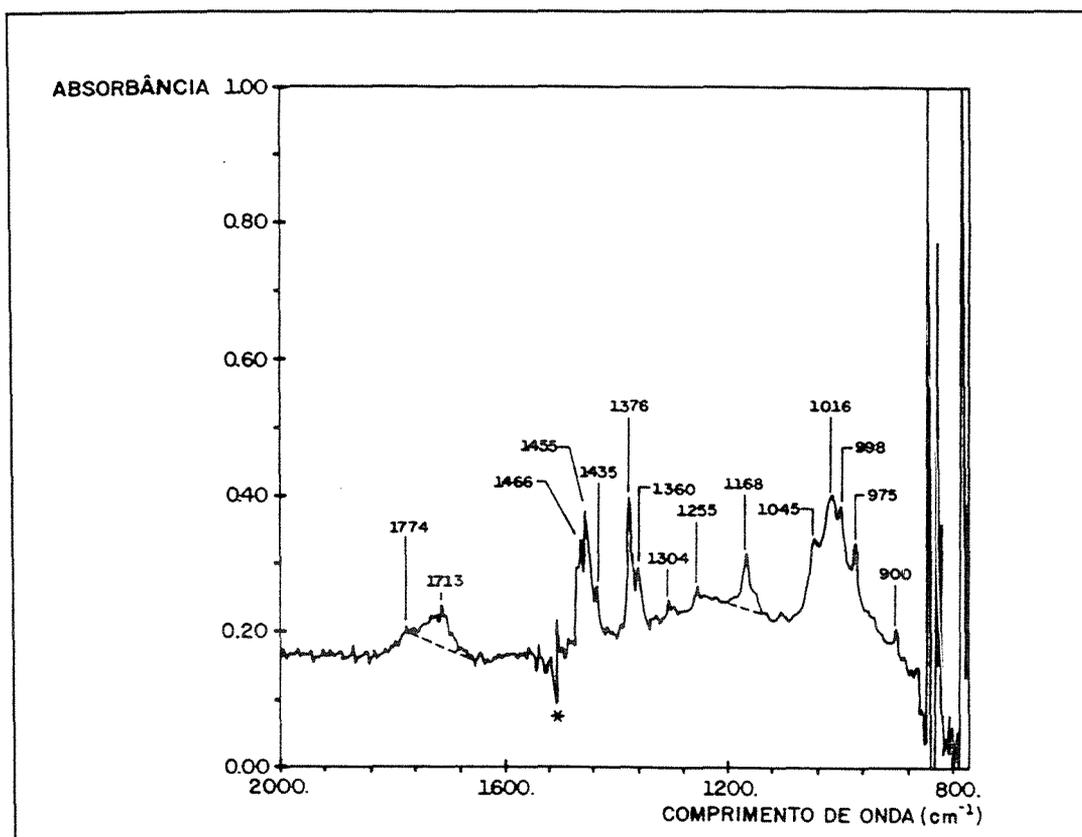


Figura 24- Espectrograma FTIR/RD, para LP 428, 30 dias

Tabela 17 - Índice de fluidez, condição L da ASTM D 1238, em função do tempo de e. a.

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS - DIAS)	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g / 10min)
LP426	Pellets	9,93 ± 0,01
	0 horas	10,09 ± 0,01
	2 horas	9,66 ± 0,01
	2 dias	10,53 ± 0,01
	30 dias	22,42 ± 0,02
	60 dias	26,5 ± 0,02
	90 dias	45,52 ± 0,06
	120 dias	77,06 ± 0,11
	150 dias	n.p.m
LP427	Pellets	8,75 ± 0,01
	0 horas	9,32 ± 0,01
	2 horas	8,86 ± 0,01
	2 dias	9,22 ± 0,01
	30 dias	10,18 ± 0,01
	60 dias	12,92 ± 0,01
	90 dias	21,75 ± 0,01
	120 dias	40,46 ± 0,01
	150 dias	46,71 ± 0,09
	180 dias	n.p.m
LP428	Pellets	10,98 ± 0,02
	0 horas	10,06 ± 0,01
	2 dias	13,55 ± 0,01
	30 dias	n.p.m
	60 dias	n.e.

n.e. = não envelhecido

n.p.m = não possível medir pois amostra fluiu muito rapidamente

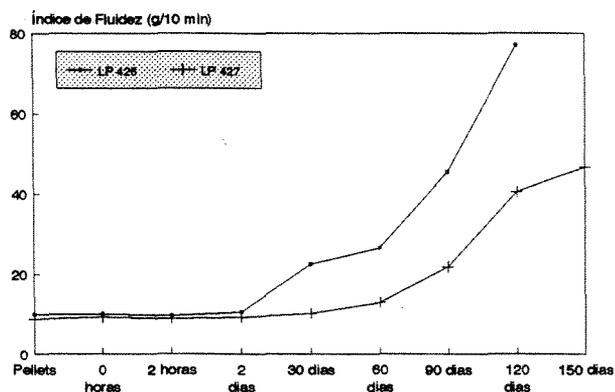
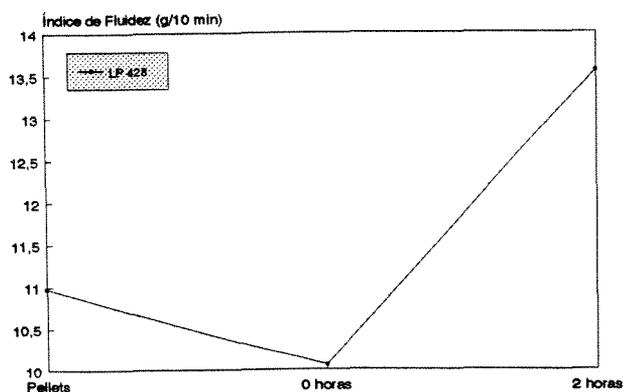


Figura 25 - Índice de fluidez, condição L da ASTM D 1238, em função do e.a., para as três formulações

Os resultados mostrados pela Tabela 17 e Figura 25 indicam o melhor desempenho das formulações na seguinte ordem:

LP 427 > LP 426 > LP 428. O comportamento dos "pellets", para as estabilizadas, que apresentam um IF menor que os corpos de prova a 0 horas de envelhecimento acelerado e o valor que diminui a 2 horas para depois começar a aumentar (o que pode ser visto pelos gráficos), indica que, no início da degradação termooxidativa há a competição entre o mecanismo de cisão e o de reticulação, sendo o mínimo de IF, a 2 horas de envelhecimento acelerado, o ponto onde a reticulação prevalece. O aumento de IF crescente nas outras fases é um forte indicativo de cisão de cadeias.

É interessante observar que a LP 426 só atinge o nível da LP 428 (não estabilizada), com 2 dias de envelhecimento acelerado (IF=13,5g/10 min), a \pm 20 dias de envelhecimento acelerado (extrapolado do gráfico); já a LP 427, somente a 60 dias, o que também indica que o teor maior de Araldite (0,5%) é o mais eficiente.

Também não foi possível se medir o IF para a LP 426 a 150 dias de envelhecimento acelerado e para a LP 427 somente a 180 dias isto ocorreu.

Tabela 18 - Resistência ao impacto Izod, com entalhe envelhecido

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (J/m)
LP426	0 horas	23,78 ± 2,06
	2 horas	23,95 +- 1,04
	48 horas - 2 dias	27,34 ± 4,53
	720 horas - 30 dias	24,23 ± 0,15
	1440 horas - 60 dias	24,38 ± 0,79
	2160 horas - 90 dias	19,28 ± 2,44
	2880 horas - 120 dias	18,16 ± 3,04
	3660 horas - 150 dias	16,02 ± 2,93
	4320 horas - 180 dias	12,09 ± 0,12
	5040 horas- 210 dias	c.p.q
LP427	0 horas	22,81 ± 1,68
	2 horas	28,29 ± 6,64
	48 horas - 2 dias	26,82 ± 2,36
	720 horas - 30 dias	24,78 ± 1,22
	1440 horas - 60 dias	23,31 ± 1,60
	2160 horas - 90 dias	21,96 ± 1,53
	2880 horas - 120 dias	19,97 ± 1,60
	3660 horas - 150 dias	21,99 ± 1,98
	4320 horas - 180 dias	19,98 ± 2,20
	5040 horas- 210 dias	14,11 ± 1,67
LP428	0 horas	22,26 ± 1,66
	2 horas	26,50 ± 2,94
	48 horas - 2 dias	27,32 ± 0,17
	720 horas - 30 dias	11,12 ± 1,65
	n.e	-

cpq = corpos de prova quebraram antes do ensaio

n.e = nao envelhecido

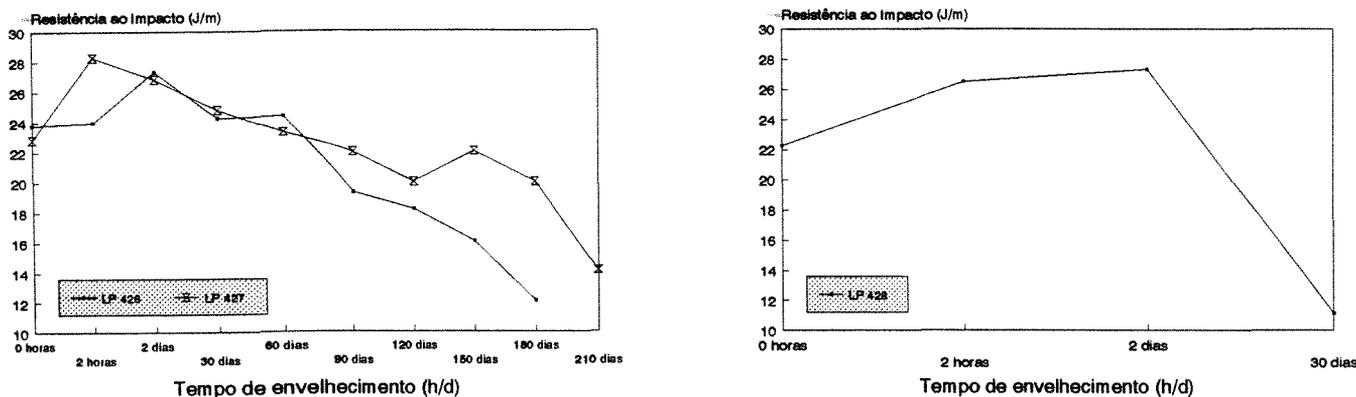


Figura 26- Resistência ao Impacto Izod, com entalhe envelhecido, em função do e.a., para as três formulações

A Tabela 18 e a figura 26 mostram os resultados encontrados para o teste de resistência ao Impacto Izod, com entalhe envelhecido, para as três formulações.

Novamente, o desempenho foi melhor na seguinte ordem:

LP 427 > LP 426 > LP 428, sendo a LP 427 a única a resistir os 210 dias ou 5040 horas de envelhecimento acelerado a 135 °C e apresentando uma variação nessa propriedade menor que 50%.

Também observada uma inversão de comportamento, ou seja, um aumento na resistência ao impacto, comparativo com a de 0 horas de envelhecimento acelerado, para as três formulações a 2 horas e 2 dias para a não estabilizada, seguido de 2 horas a 120 dias para a LP 427, o que pode ser também explicado pela competição entre os 2 mecanismos de degradação.

Algumas considerações podem ser feita também sobre o tipo de fratura observada:

para os LP 428 2 horas, por exemplo, houve uma fratura mais tenaz [16] que para os LP 428 0 horas e LP 428 2 dias ; nos últimos a quebra era total e nos primeiros, ficava uma ponta sem quebrar. O mesmo ocorreu para os LP 426 até 30 dias, com alguns corpos de prova só sendo quebrados na volta do pêndulo; também observado para a LP 427 até 30 dias de envelhecimento

acelerado, alguns corpos de prova que só foram quebrados na volta do pêndulo.

De um modo geral, após 150 dias de envelhecimento acelerado, os LP 426 estavam bem mais grudentos que os LP 427. Todos os corpos de prova, ainda na grelha, sofreram uma queda da bancada e nenhum quebrou.

A Tabela 19 nos mostra os resultados de densidade obtidas para as amostras durante o envelhecimento acelerado.

Para todas as LPs, se levarmos em conta os desvios padrões, não houve alteração significativa após o envelhecimento acelerado. O método fica menos sensível também devido à carga[41].

Tabela 19 - Densidade, após e. a.

AMOSTRA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (HORAS -DIAS)	DENSIDADE G / cm ³
LP426	0 HORAS	1,09 ± 0,11
	120 DIAS	1,01 ± 0,01
	150 DIAS	0,98 ± 0,01
	180 DIAS	0,99 ± 0,02
	210 DIAS	1,00 ± 0,00
LP427	0 HORAS	1,12 ± 0,08
	120 DIAS	1,13 ± 0,03
	150 DIAS	1,03 ± 0,01
	180 DIAS	1,03 ± 0,04
	210 DIAS	0,99 ± 0,05
LP428	0 HORAS	0,99 ± 0,03
	30 DIAS	1,15 ± 0,01
	n.e	-

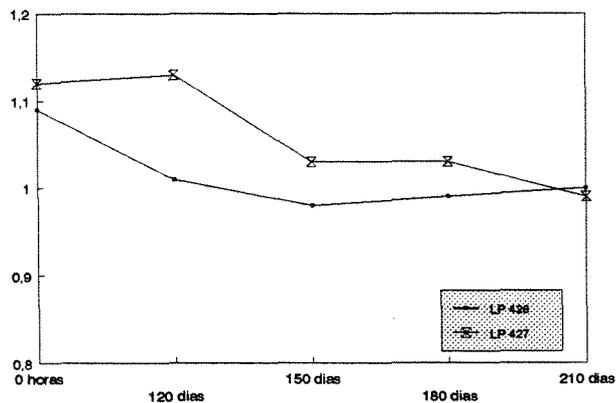
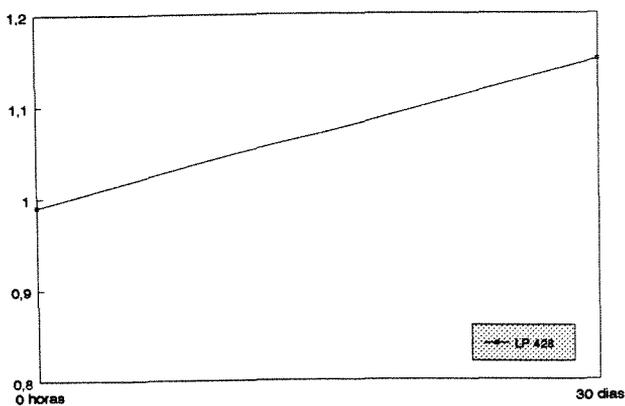


Figura 27- Densidade, em função do e.a., para as três formulações

4.3- Análise Quantitativa do Antioxidante Irganox 1010 por HPLC e i-DSC

As variações nas concentrações dos aditivos estabilizantes por HPLC podem ser vistas na Tabela 20.

Pode-se perceber que após os 210 dias envelhecimento em estufa a 135 °C, há perda total dos três termoestabilizantes bem como do fotoestabilizante não polimérico, Tinuvin 770, que é detectado por esta técnica com considerável precisão, o que também foi evidente pelos resultados da Tabela 7.

Já, para o HALS polimérico Chimassorb 944, apesar dele não ser precisamente detectável por esta técnica, o que pode ser notado é que, após os 210 dias de envelhecimento acelerado, ainda há um teor deste aditivo, que se encontra acima do seu limite de detecção; este fato está concordante com as previsões da teoria. Em todas as amostras desta tabela foram encontrados teores significativos de fosfato (de 0,011% a 0,058% sendo os maiores teores para as amostras com 210 dias de envelhecimento acelerado).

Tabela 20 - Determinação de aditivos por HPLC, antes e após e. a.

AMOSTRA	IRGANOX 1010 (%)		IRGANOX PS802 (%)		IRGAFOS 168 (%)		TINUVIM 770 (%)		CHIMASSORB 944 (%)	
	enc.	esp.	enc.	esp.	enc.	esp.	enc.	esp.	enc.	esp.
LP428 0 horas	0,011	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0
LP428 30 dias	ND	0,00	0,01	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0
LP427 0 horas	0,10	0,15	0,16	0,15	0,12	0,15	0,13	0,15	0,023	0,15
LP427 210 dias	ND	-	0,02	-	ND	-	ND	-	0,015	-
LP 426 0 horas	0,11	0,15	0,15	0,15	0,091	0,15	0,13	0,15	0,032	0,15
LP426 210 dias	ND	-	0,01	-	ND	-	ND	-	0,015	-

ND = NÃO DETECTADO

• Variações nas concentrações dos Aditivos Estabilizantes por iDSC, OMT:

Em decorrência dos resultados que constam da Tabela 10 e da figura 21, é conveniente que se faça a utilização da curva de calibração somente para o Irganox 1010. Considerando-se um efeito antagônico para a propriedade OMT entre os três antioxidantes (apesar de deprecável a ação de cada um individual, como mostra a Tabela 10), efeito este que vem reduzir, para as condições de ensaio, o OMT em 16,7% no nosso caso, poderíamos para cada sistema polímero-cargas-aditivos estudado, acompanhar a perda desse aditivo durante uma avaliação de degradação. A Tabela 21 nos mostra os valores OMT com a redução (OMT corg).

Tabela 21 - OMT e OMT corrigido (corg) para LP 426 e LP 427, a 210 °C

Amostra	OMT	OMT corg
LP427 0 hora	19,43	16,19
LP427 210 dias	2,36	1,97
LP426 0 hora	16,57	13,80
LP426 210 dias	2,57	2,14

Aplicando o valor de OMT corg da Tabela 21, encontra-se o valor de 0,13% para a concentração de Irganox 1010 na formulação LP 427 0 hora, o que é pouco maior que o

resultado obtido por HPLC .

A Tabela 22 mostra os valores encontrados pelas duas técnicas:

Tabela 22 - Resultados da determinação de [Irganox 1010]

AMOSTRA	OMT corg (min)	[IRGANOX 1010] HPLC (%)	[IRGANOX 1010] OMT (%)	Δ (%)
LP427 0 h	16,19	0,10	0,13	23,1
LP426 0 h	13,80	0,11	0,12	8,3
LP427 p	29,49	0,16	0,21	23,8
LP426 p	18,56	0,12	0,15	20,0

Como pode ser observado pela Tabela 21, as amostras LP 427 e LP 426 após 210 dias de envelhecimento acelerado perderam totalmente o Irganox 1010, o que concorda totalmente como encontrado por HPLC. É evidente que houve perda total desse aditivo porque o valor encontrado para os OMT são menores que para o padrão 0 da Tabela 10, padrão este que só contém NF, Talco e Cast₂.

4.4- Aplicação de Equações Cinéticas Simplificadas para Avaliação de Antioxidantes Primários[31]

Como visto na parte de introdução teórica, obtendo-se parâmetros cinéticos K' e E para um dado sistema polímero-antioxidante, é possível caracterizar a ação de um antioxidante em termos de temperatura e sua concentração no polímero:

$$OIT = t_i = f(C_0, T)$$

Usando-se a equação 17:

$$\ln t_i = A + E/RT$$

onde:

t_i = tempo de indução oxidativa (min)

E = energia de ativação (KJ/mol)

T = temperatura (graus C)

R = constante dos gases (KJ/Kg K)

A = fator que depende de C_0 (adimensional)

C_0 = concentração inicial de antioxidante (% em peso)

(equação 18: $A = - K' + \ln C_0$) e

K' = parâmetro cinético, característico de um dado sistema polímero-antioxidante (adimensional)

Calcularemos os parâmetros cinéticos, por exemplo, para nosso padrão a, que contém 0,10% de Irganox 1010, assim:

$$[C_0] = 0,10\%$$

$$t_{i\ 200} = 33,61 \text{ min}; \quad \ln t_{i\ 200} = 3,51$$

$$t_{i\ 210} = 8,13 \text{ min}; \quad \ln t_{i\ 210} = 2,10$$

$$R = 0,46151 \text{ KJ/Kg.K [57]}$$

$$R = 8,31696 \text{ J/mol.deg [58]}$$

$$\ln t_{i\ 200} = A + \frac{E}{0,46.200} = 3,51 \quad (i)$$

e

$$\ln t_{i\ 210} = A + \frac{E}{0,46.210} = 2,10 \quad (ii)$$

Isolando A em i e substituindo em ii chega-se a:

$$E = 2724,1 \text{ (KJ/mol) , } A = - 26,1 \text{ e } K' = 23,8$$

Usando-se a equação 18:

$$A = - K' + \ln C_0$$

$$- 26,1 = - K' + \ln 0,10 \quad \rightarrow \quad K' = 23,8$$

Obtidos K' e E para o sistema PP + Irganox 1010 + carga, fica muito versátil a extrapolação de concentração e tempos de indução oxidativa para diferentes temperaturas.

Isso é possível conhecendo-se t_i a duas diferentes temperaturas para uma concentração de antioxidante, e aplicando-se as equações cinéticas.

Foi comprovada que é correta essa aplicação para a faixa de temperatura de 185 a 215 °C e para o Irganox 1010.

O efeito antagônico /sinérgico dos outros aditivos deve ser estudado.

De um modo geral, deve-se lembrar, como visto na introdução teórica, que a eficiência de um estabilizante depende não só da sua concentração mais muito mais da sua difusão na massa polimérica.

Para, por exemplo, LP 427 210 dias, encontramos, através de 2 OITs, a 190 e 210 °C, os seguintes valores: $A = -8,24$, $E = 712,14$ KJ/mol e $K' = 6,34$. A aplicação destas equações cinéticas a sistema polímero-carga-sistemas de estabilização, deve ser estudada levando-se em conta o efeito da difusão bem como o sinérgico/antagônico entre os diferentes aditivos.

obs: Uma energia de ativação negativa (coeficiente linear negativo) poderia ser indicativo de inversão de mecanismo de degradação [54].

5 - CONCLUSÕES

- As determinações do aditivo fotoestabilizante Chimassorb 944, por HPLC, apresentam um resultado bem abaixo do especificado, confirmando suposições anteriores [36] de adsorção na superfície do Talco deste HALS polimérico muito mais do que os outros aditivos.

- A técnica de preparação de padrões pela incorporação dos aditivos com o homogeneizador (draise) mostrou-se de um modo geral satisfatória, o que pode ser visto pelos resultados de HPLC, Índice de Fluidez, OIT.

- É possível se determinar a concentração do antioxidante primário, Irganox 1010, por DSC Isotérmico, propriedade OMT, quantitativamente, através de construção de curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas.

- A resposta dos outros aditivos, que não o Irganox 1010 ao OIT/OMT, é bem pequena, sendo que o HALS polimérico tem uma resposta pouco melhor que o não polimérico.

- Não há interferência do Araldite, da forma como foi incorporado à massa polimérica, ou, seja sem tratamento da superfície da carga, nas respostas quanto ao OIT/OMT. O Negro de Fumo e o Estearato de Cálcio respondem ao OIT/OMT, no mesmo nível que os outros todos aditivos que não o Irganox 1010.

- O sistema de estabilização utilizado nas formulações LP427 e LP426 se mostrou muito eficiente quanto ao envelhecimento térmico acelerado de 210 dias (5040 horas), a 135 °C e circulação de ar. Isto pode ser evidenciado pelas variações nas propriedades: OMT, Índice de Fluidez, Resistência ao Impacto, Índice de Carbonila, propriedades estas que são de massa (propriedade de polímero no estado sólido), ou de superfície, ou ainda reológicas (polímero fundido).

- A resina epoxídica (Araldite), da forma como foi incorporada à formulação, ou seja, sem tratamento prévio da superfície da carga (Talco), foi mais eficiente no teor maior, 0,5%, o que foi evidente pelo melhor desempenho da formulação LP 427. Isto também concorda com o encontrado por Chinelatto, após Weather-ometer [36].

- A técnica de DSC dinâmico, em atmosfera de ar sintético, é eficiente para acompanhar degradação de material polimérico, através de variações, em temperatura de fusão cristalina, entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade.

- A temperatura de início de decomposição (t_{id_0}) após fusão detecta, para a amostra não envelhecida (0 hora de envelhecimento acelerado), se há sistema de estabilização incorporado ao polímero ou não, por ambas as técnicas (DSC dinâmico em Ar Sintético e TGA em Ar Sintético).

- A técnica de FTIR/RD mostrou-se satisfatória para acompanhamento da degradação termooxidativa.

- A técnica de Índice de Fluidez, além de se mostrar eficiente para acompanhar o processo degradativo, mostrou também o melhor desempenho da formulação com teor de Araldite de 0,5%. O mesmo ocorreu para a propriedade de Resistência ao Impacto. As duas técnicas detectaram, até 2 horas ou 2 dias de envelhecimento acelerado, uma inversão de comportamento quanto à degradação, ou seja, um aumento de propriedades para depois começar a perda, em consequência da disputa entre os mecanismos de cisão de cadeia e reticulação.

- A técnica de HPLC foi satisfatória para acompanhar perda de todos os aditivos após o envelhecimento acelerado, mesmo para o HALS polimérico Chimassorb 944.

- A técnica de DSC Isotérmico, propriedade OMT, foi eficiente para acompanhar a perda do antioxidante primário, Irganox 1010, das formulações LP 427 e LP 426, após 210 dias a 135 °C.

- Há evidência de efeito antagônico entre outros aditivos estabilizantes e o Irganox 1010, na resposta quanto ao OIT/OMT.

- O Negro de Fumo N550 mostrou ter uma influência negativa no sistema de estabilização comparado ao N220 estudado por Chinelatto[36], o que pode ser evidenciado pelos baixos valores de OIT, a 210 °C, nas formulações LP em comparação com a Formulação 7, nas mesmas condições de ensaio:

Formulação 7(25,56 ± 2,47) min [36];

LP 427, 0h (14,10 ± 0,94) min, e

LP 426, 0h (10,47 ± 0,24) min.

No entanto, devem ser levados em conta outros fatores como diferença de condições de processamento, injeção de corpo de prova.

- Existe a possibilidade de aplicação de equações cinéticas simples para avaliação de um antioxidante no sistema polímero-antioxidante-cargas; deve-se levar em conta também o efeito da difusão dos aditivos e o sinergismo ou antagonismo que há entre os diferentes estabilizantes. É possível a aplicação de um fator de correção para o efeito aparente de antagonismo entre todos os aditivos e o Irganox 1010 que é o que mais responde ao OIT. Tal estudo é de grande aplicação prática pois somente com uma concentração de antioxidante e dois OITs, medidos a duas diferentes temperaturas se conhece os parâmetros cinéticos K' e E , com os quais se consegue caracterizar a ação de um antioxidante em termos de temperatura e concentração.

6 - PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

- Determinação qualitativa e quantitativa de aditivos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alto campo, alta resolução e técnica seletiva de supressão de sinais. O método desenvolvido por Schilling e equipe [13] tem a vantagem de não necessitar extração via úmida prévia dos estabilizantes, além de distinguir bem estruturas similares; tem limite de detecção melhor que o das outras técnicas e boa reprodutividade.

- Estudo de difusão dos diferentes aditivos, bem como estudo da possibilidade de utilização de compostos que são termo e fotoestabilizantes ao mesmo tempo como 4-amino-2-hidroxibenzofenona citado e estudado e por Allen e colaboradores [29].

- Preparação de padrões e desenvolvimento de DSC-Isotérmico quantitativo para outros antioxidantes como o Irganox 1030, muito utilizado para Polietileno, bem como maior avaliação sobre o efeito antagônico/sinérgico dos outros aditivos sobre o Irganox 1010 quanto ao OIT/OMT.

- Estudos da aplicação de equações cinéticas simples para o sistema polímero-carga (20%)
- sistema de estabilização complexo, como o das formulações LP 427 do presente trabalho ou a

Formulação 7 [36], tendo em vista o efeito sinérgico/antagônico entre Irganox 1010 e outros estabilizantes [31, 30].

- Acompanhamento de envelhecimento acelerado em "Weather-ometer," por tempo longo (maior que 4.000 horas), da formulação de melhor desempenho no envelhecimento térmico, LP 427, com Negro de Fumo N550 e também com Irgafos 168, com e sem Araldite.

- Otimização da técnica de HPLC para Chimassorb 944 no sistema estudado (com 20% de Talco), levando-se em conta a adsorção deste aditivo na carga, na tentativa de se conseguir melhores resultados.

- Muitas determinações para cada aditivo, por HPLC, para se estudar reprodutividade e limite de detecção para sistemas polímero-estabilizantes-cargas (20%).

- Araldite 7072 reduz a adsorção dos aditivos na superfície do Talco; como resultado, tem-se um drástico aumento na termoestabilidade do PP com Talco e também com Carbonato de Cálcio. Por outro lado, há indicações sobre o efeito dessa resina epoxídica afetar negativamente a fotoestabilização desses materiais. Seria conveniente o estudo da degradação fotooxidativa da LP 427 com e sem Araldite, diferentemente incorporado ao polímero, ou seja, do modo usado na prática pelos fornecedores e do modo recomendado como mais adequado: tratando-se a superfície da carga antes de incorporá-lo ao polímero, estudo este sob o ponto de vista de desempenho de produto e degradação do material polimérico.

- A interferência do Araldite adequadamente colocado nos padrões, ou seja, com tratamento da superfície do Talco, nas respostas quanto ao OIT/OMT, para quantificação de aditivos estabilizantes e para estudo da interferência entre eles.

- Estudo do Coeficiente de Absorção de Negro de Fumo para materiais com alto teor de carga (20%), tendo em vista a dificuldade de preparação das amostras e o comprimento de onda ideal para Polipropileno, bem como a especificação do mínimo valor para esse requisito.

- FTIR/RD em outras camadas dos corpos de prova envelhecidos [54, 55 e 56].

- Avaliação da influência do NF nas respostas ao OIT e OMT [54].

- Acoplamento de Microscopia Óptica com Luz Polarizada e DSC para acompanhar o desaparecimento do esferulito [54].

- Aplicação das equações cinéticas para determinação dos parâmetros cinéticos de K' , E , para diferentes temperaturas de ensaio, para se avaliar, através do coeficiente linear na curva de Arrhenius, se há inversão de mecanismo de degradação (Energia de ativação mudando de valor positivo para negativo) [54].

7 - ANEXOS [53]

Listing of Method Number: 2

Plotted: 06/11/92

Method Name: TGA 50 a 300 °C

08:04

Dupont 9900

Segment Description

- 1 Select gas: 1
- 2 Initial temperature: 50 °C
- 3 Ramp 10 °C/min to 300 °C
- 4 Isothermal for 3 min

Listing of Method Number: 4

Plotted: 06/11/92

Method Name: OIT 190

08:06

Dupont 9900

Segment Description

- 1 Data storage: Off
- 2 Select gas: 2
- 3 Equilibrate at 190 °C
- 4 Isothermal for 2 min
- 5 Select gas: 1
- 6 Data storage: On
- 7 Isothermal for 30 min

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Geuskens, G.; "Degradation and Stabilization of Hydrocarbon Polymers" , Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, 272 (1991).
- 2- Trotignon, J. P.; "Mechanical Reinforced Effect of Mineral Fillers in Polymers", Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, 391 (1991).
- 3- Agnelli, J. A. M.; "Degradação e Estabilização de Polímeros", Material didático do curso do Instituto Latino Americano de Tecnologia/IBM (1989).
- 4- Henninger, F. and Pedrazzetti E.; "Aspects of Polyolefin Stabilization", Ciba-Geigy Ltd.,Basle, Switzerland, Anais do I Simpósio Latino-Americano de Polímeros, Venezuela (1988).
- 5- Gilfillan, E.G., "Polymer Composition Containing Talc Filler Polar Organic Compound and Antioxidant", Shell Oil Company, New York, United States Patent Office (1971).
- 6- Hawkins, W.L., Worthington, M.A. and Winslow, F.H.; Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N.J.,Rubber Age, vol.88,2(1960).
- 7- Schwarz, T.; Steiner, G. and Koppelman, J.;" Diffusion of Antioxidant in Sheets and Plates of Isotactic Polypropylene measured by Isothermal Differential- Thermal- Analysis"; Journal of Thermal Analysis, vol. 35, 481-496 (1989).
- 8- Schwarz, T.; Steiner,G. and Koppelman, J.;"Measurement of Diffusion of Antioxidant in Sheets and Plates of Isotactic Polypropylene by Isothermal Differential- Thermal- Analysis"; Journal of Applied Polymers Science,vol.38,1-7 (1989).
- 9- Steiner, G.; Koppelman,J.; Schwarz, T.; "Alguns Aspectos do Envelhecimento Térmico do

Polipropileno Isotático (Método de Medição: Análise Térmica Diferencial (DTA), Isoterma de Longa Duração), Tradução para o português de "Die Angewandte Makromolekulare Chemie", 158/159, 321-334 (2685) (1988).

- 10- Mucha, M.; "Some Observation on the Melting Behavior of Polymer Science"; Polymer Symposium, vol.69, 79-89 (1981).
- 11- Moisan, J. Y.; "Effects of Oxygen Permeation and Stabilizer Migration on Polymer Degradation, in Polymer Permeability", Edited by J. Comyn, Elsevier Applied Science Publisher Ltd. (1985).
- 12- Nguyen, T.; "Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Surface and Interface Studies"; Progress in Organic Coatings, vol.13, 1-34 (1985).
- 13- Schilling, F.C.; Kuck, V. J.; "Determination of Stabilizer Concentration in Polyethylene"; Polymer Degradation and Stability, vol.31, 141-152 (1991).
- 14- Plastics Additives Handbook, Edited by Gachter and Muller, Hanser Publishers, 421-424 (1984).
- 15- Fonseca, D.; PPH; Informação particular (1992).
- 16- Sahão, S. J.; CPqD- TELEBRÁS; Informação particular (1992).
- 17- Angelini, J. M. G.; Volponi, J. E.; Mendes, M. F.; Noronha, F.; CPqD- TELEBRÁS; "Estudo de Degradação de Polipropileno Reforçado com Fibra de Vidro"; Anais do IX CBECIMAT (1990).
- 18- Rosa, D.S.; "Modificação de Polietileno de Baixa Densidade, Polipropileno Isotático e Suas Blendas, por Radiação Gama; CPqD-TELEBRÁS; Tese de Mestrado UNICAMP-Instituto de Química (1991).
- 19- Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 1238, "Test for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer" (1990).

- 20- Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 256, "Izod Impact Test for Plastics" (1990).
- 21- Annual Book of ASTM Standard, ASTM D 3349, "Test for Absorption Coefficient of Carbon Black Pigmented Ethylene Plastic" (1990).
- 22- Borges, L. A.; CPqD- TELEBRÁS; Medições/ Informação particular (1991).
- 23- Hasllam, J.; Willis, W. A. and Squirrel, D. C. M.; "Identification and Anaysis of Plastics"; Heyden, London, 748 (1981).
- 24- Angelini, J.M.G. et alii; "Correlação Estrutura/Propriedades em Polipropileno"; CPqD - TELEBRÁS; Anais do IV Encontro de Materiais da Indústria Eletrônica e de Telecomunicações, 6, (1991).
- 25- Yoshio Kawano; USP- INSTITUTO DE QUÍMICA; Informação particular (1991).
- 26- Canevarolo, S. J.;"Investigação da Durabilidade de Materiais Poliméricos Aplicados à Coletores Solares, através do Envelhecimento no Intemperismo Acelerado";UFSCAR- DEMA; Tese de Mestrado (1982).
- 27- Henrique, L.; Terplast; Informação particular(1992).
- 28- Columbian Chemicals Company, Product News; "The Weathtaking of Plastics and the Protection Role Played by Carbon Black (1986).
- 29- Allen, N. S.; Edge, M. et alii; "Thermal and Photooxidative Behavior of novel 4- substituted alicyclic amino-2-hydroxybenzophenone Stabilizers in Polypropilene and High Density Polyethylene Films"; Polymer Degradation and Stability, vol.38, 85-92 (1992).
- 30- Latocha, C. and Uhniat, M.;"The kinetics of oxidative induction of LDPE stabilized with commercial antioxidants"; Polymer Degradation and Stability, vol.35, 17-22 (1992).

- 31- Latocha, C. and Uhniat, M.; "Usability Analysis of a Simplified Kinetic Equation for Evaluation of Antioxidant Action in LDPE"; *Polymer Degradation and Stability*, vol.35, 115-120 (1992).
- 32- Shlyapnikov, Y.A., *Izv. akad Nauk SSSR, SER. KHIM.*, 11 (1961).
- 33- Shlyapnikov, Y.A., and Serenkova, I.A.; "High- temperature Oxidation and Stabilization of Polymers"; *Polymer Degradation and Stability*, vol.35, 67-76 (1992).
- 34- Edemskaya, V.V. et al; *Vysokomol. Soedin*, B10, 706 (1968).
- 35- Malaika, A.; Goonetilleka, M.D.R.J. & Scott, G., *Polymer Degradation and Stability*, vol.32, 231-247 (1991).
- 36- Chinelatto, M. A., "Estudo da Termooxidação e da Fotooxidação em Polipropileno contendo Talco e Negro de Fumo- Influência do Sistema de Estabilização"; Tese de Mestrado, UFSCAR- DEMA (1993).
- 37- Maldonado, L., PPH; Informação particular (1990).
- 38- Informações Técnicas sobre Negro de Fumo, COPERBRÁS.
- 39- Relatório Técnico de HPLC, da CIBA GEIGY (1992).
- 40- Vion, J.M.; Polibrasil, Informação particular (1992).
- 41- Agnelli, J.A.M.; UFSCAR; Informação particular (1992).
- 42- Brandup J.; Immergut, E.H; "Polymer Handbook"; John Willey and Sons; New York (1975)
- 43- Garton, A; *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*; Hanser Publisher, NY, 272 (1992).

- 44- Franco, N; Cromex; Informação particular (1993).
- 45- Angelini, J.M.G.; Sahão, S.J.; CPqD-TELEBRÁS; "Estudo das Matérias Primas Plásticas Aplicáveis à Caixa de Emenda Ventilada (CEV)"; "Anais do III Encontro de Materiais da Indústria Eletrônica e de Telecomunicações (1988)" e "Anais do VI Seminário de Rede Externa do STB, Brasília (1989).
- 46- Fuller, M.P.; Griffiths, P.; "Anal. Chem."; 50, 1906 (1978).
- 47- Chase, D.B. et alii; "Appl. Spectrosc"; 36, 598 (1991).
- 48- Webb, J.D. et alii; "Appl. Spectrosc"; 35, 598 (1991).
- 49- Webb, J.D. et alii; Proc. 1981 Int. Conf. FTIR Spectrosc, SPJE Publishers; 190 (1981).
- 50- Webb, J.D. et alii; Paper Presented at the Electrochemical Society Annual Meeting, Denver, CO, (1981).
- 51- Lin, S.C. et alii; J. Polym. - Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 3121 (1979).
- 52- Golden, W.G. et alii; Abstr. 186 th ACS Meeting, Washington, DC, An. Chem. Soc. (1983).
- 53- Mendes, M.F.; CPqD-TELEBRÁS; Informação particular (1993).
- 54- Carrera, L.C.M.; Sugestão apresentada (1993).
- 55- Bittencourt, E.; Sugestão apresentada (1993).
- 56- Agnelli, J.A.M.; Sugestão apresentada (1993).

- 57- Bolz, R.E.; Tuve, G.L.; "Handbook of tables for Applied Engineering Science"; CRC Press, Flórida, 2nd edition; 17 (1985).
- 58- Condon, E.U.; Odishan H.; "Handbook of Physics"; Mc Graw Book Company, N.Y.; 5-7 (1967).
- 59- Angelini, J.M.G.; Sahão, S.J.; "Polymer Characterization After Artificial Weathering"; Anais do IV International Macromolecular Colloquium, Frieburg, Gramado (1990).

9 - ABSTRACT

The degradation of polymeric materials that occur in processing continue when it is exposed to sunlight, temperature and storage. The reactions responsible for molecular weight variations such, as chain scission and crosslinking, result also in variations in physical, mechanical and chemical properties of polymers [1].

More than new molecules, the plastics industry develops new combinations, formulations, associations, between existing products, to fit with the market of end-users [2]. So, new blends, and reinforced or filled polymers, are rising [2].

The aim of this work is to follow the thermooxidative degradation and stability of Isotactic Polypropylene with Talc and Carbon Black through variations in physical, thermal and chemical properties, after aging in an air circulation furnace.

For this, characterization's techniques such as: Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), by absorption and reflection of radiation; Differential Scanning Calorimetry (DSC), isothermal and dynamic methods; Thermogravimetric Analysis (TGA) in synthetic air, were used. Variations in physical and mechanical properties and in additives concentration were followed.

The following points can be considered such as innovation: FTIR with Diffuse Reflectance (RD)[43], the DSC property, OMT (Oxidation Maximum Time)[7] for determination of phenolic

antioxidant concentration, and the application of simplified kinetic equations for evaluation of antioxidant action[31].

The influence of concentration of Araldite, surface modifier, in stabilization of material, also was studied; the behavior of the stabilization system with Carbon Black N550 was followed.

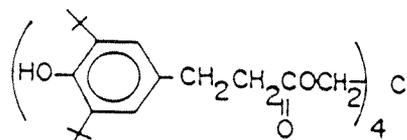
APÉNDICE [36]

Nome Comercial: IRGANOX 1010

Nomenclatura:

Pentaeritritil-tetraquis [3-(3,5-di-tercbutil-4 hidroxifenil)-propionato]

Estrutura Química:



Propriedades:

peso molecular - 1178

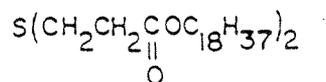
aparência - pó cristalino branco a levemente amarelado

solubilidade em $\text{H}_2\text{O}(20^\circ\text{C})$ -0.01 % em peso

Nome Comercial: IRGANOX PS 802

Nomenclatura: Distearil ester de β,β' - ácido tiodipropiônico

Estrutura química:



Propriedades:

peso molecular - 683

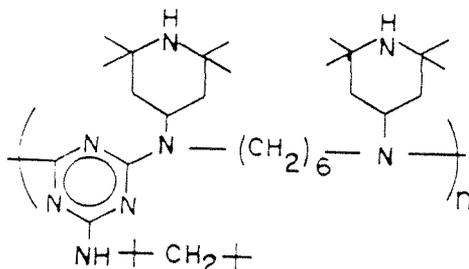
ponto de fusão - 63 a 65 °C

Nome Comercial: CHIMASSORB 944

Nomenclatura:

Poli-[[6-1,1.3.3-tetrametilbutil)-imino}-1.3.5-triazina-2.4-diil][2-(2.2.6.6-tetrametil piperidil)-imino]-hexametileno-[4-(2,2,6,6 tertrametil piperidil)-imono]}

Estrutura Química:



Propriedades:

peso molecular - 3000

aparência - grânulos cristalinos brancos à levemente amarelados

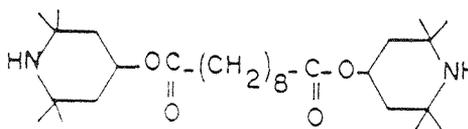
ponto de fusão - 115 a 125 °C

solubilidade em H₂O (20 °C) < 0.01 % em peso

Nome Comercial: TINUVIN 770

Nomenclatura: Bis (2,2,6,6-tetrametil-4 piperidil) sebacato

Estrutura Química:



Propriedades:

peso molecular - 481

aparência - pó cristalino branco à levemente amarelado

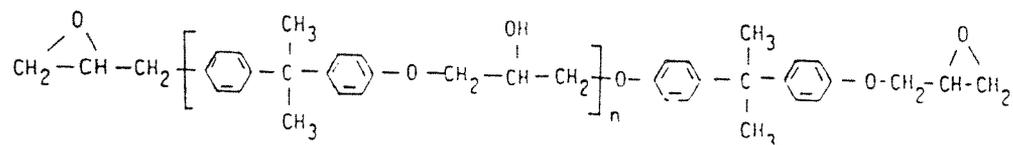
ponto de fusão - 81 a 85 °C

solubilidade em H₂O (20 °C) < 0.01 % em peso

Nome Comercial: ARALDITE GT 7072.

Nomenclatura Química: Diglicidil-eter de Bisfenol-A

Estrutura Química:



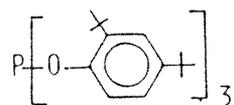
Propriedades:

estado físico - sólido (em escamas)

Nome Comercial: IRGAFOS 168

Nomenclatura: Tris-(2,4-di-tert-butilfenil)-fosfito

Estrutura Química:



Propriedades:

peso molecular - 646,9

ponto de fusão - 180 a 185 °C

Propriedades Típicas de Polipropileno:

Peso molecular: 80.000 a 500.000

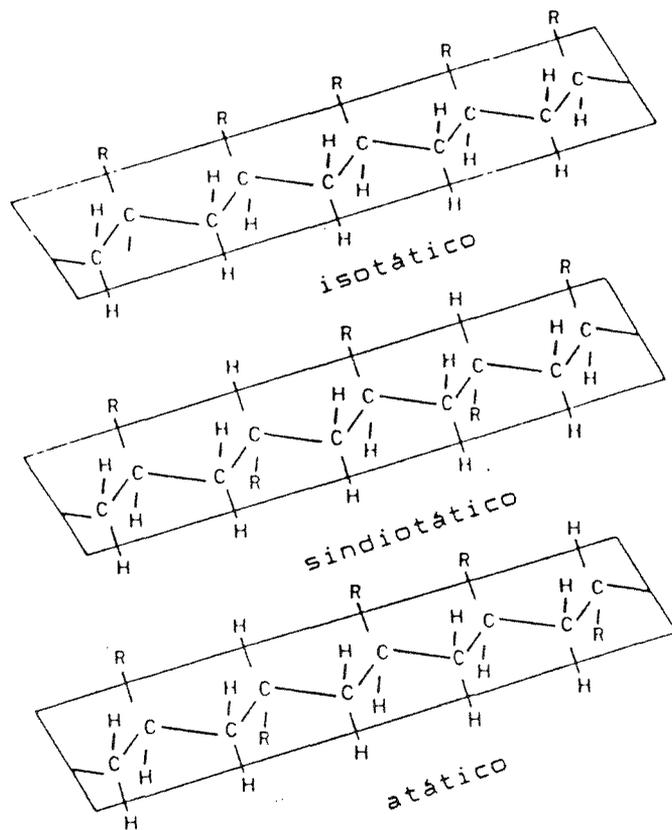
Cristalinidade: 40 a 70%.

Temperatura de Transição Vítreia: $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$

Capacidade Calorífica: $19,2\text{J/K mol}$ [36]

Entalpia de Fusão Termodinâmica: 209J/g [42]

As possibilidades de estereoisomerismo são mostradas na figura a seguir, sendo que para aplicação industrial, o PP deve ser quase 100% isotático [36].

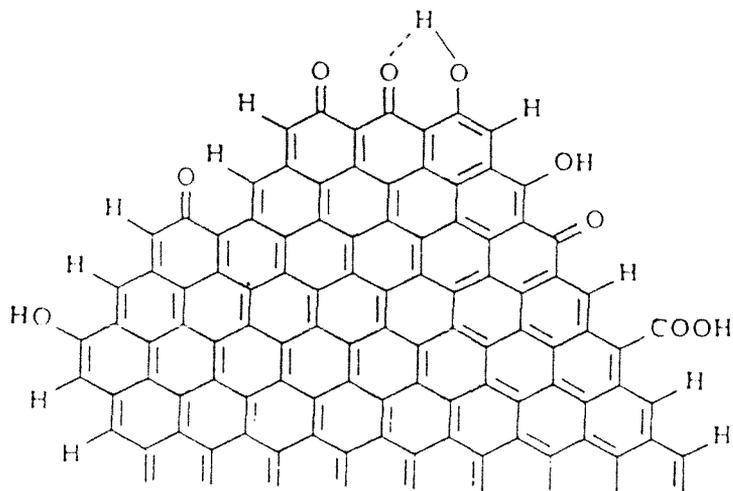


TALCO

Fórmula estrutural: $\text{Mg}_3 (\text{Si}_2\text{O}_5)_2 (\text{OH})_2$

NEGRO DE FUMO

São pigmentos carbonáceos produzidos por pirólise de gases ou óleos de hidrocarbonetos. São basicamente constituídos de Carbono elementar. A figura a seguir ilustra sua estrutura cristalina[36].



Estrutura cristalina de um tipo de Negro de Fumo [36]