

Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita

Suédina M. L. S. Ramos, Laura H. de Carvalho, Ernest Spieth e Raul S. M. Rivadula

Resumo - No presente trabalho os efeitos da estabilização do polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita, moldados por injeção, foram estudados através de medidas térmicas (temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade), mecânicas (resistência à tração, módulo de flexão e resistência ao impacto) e termo-mecânicas (índice de fluidez-MFI) de amostras de polipropileno contendo 10, 20, 30 e 40% em peso de atapulgita. Os resultados obtidos mostram que há uma melhora significativa destas propriedades para amostras contendo polipropileno estabilizado e atapulgita na faixa de 10% em peso.

Palavras-chave: - Compósito, polipropileno, atapulgita, estabilização térmica.

INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas minerais aos materiais termoplásticos tem se tornado cada vez mais frequente na indústria de polímeros. As cargas são adicionadas aos plásticos visando melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas, mudando a aparência superficial e as características de processamento, e em particular reduzindo os custos da composição polimérica. As propriedades térmicas (temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade), mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) e termo-mecânicas (temperatura de distorção térmica-HDT e ponto Vicat de amolecimento térmico) têm sido significativamente melhoradas através desta prática [1-5].

A necessidade de desenvolver materiais compósitos com boa relação propriedades/custos tem resultado no estudo da viabilidade e conveniência da utilização de cargas não convencionais [6,7]. O custo da carga e seu efeito no preço final do compósito afeta fortemente a sua escolha. Neste estudo a atapulgita, um argilomineral de aspecto fibroso, foi utilizada como carga em

compósitos de polipropileno moldados por injeção. A atapulgita é um silicato hidratado de magnésio com substituição isomórfica parcial do magnésio por alumínio e/ ou ferro, tendo fórmula ideal $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.H_2O$ [8]. Apresenta uma morfologia fibrosa com camadas octaédricas descontínuas, na direção da fibra, e tem uma grande concentração de grupos hidroxila arranjados ao longo das extremidades do octaedro. Estes grupos fornecem os sítios para modificação da estrutura superficial através de várias reações orgânicas, permitindo a formação de superfícies ativas adequadas para várias aplicações. Estas propriedades aliadas à elevada abundância na região Nordeste e o baixo custo da atapulgita, fornecem a motivação para examiná-la como uma carga potencial para compósitos à base de polipropileno moldados por injeção.

Em geral, as propriedades de um compósito dependem das características do polímero, da natureza da matriz, sua concentração e condições de processamento. As características mais importantes da carga são seu tamanho e forma, sua capacidade de agir

como agente nucleante para a cristalização e sua capacidade de aderir à matriz [9]. Boas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita, moldados por injeção, foram obtidas quando da otimização do processo de mistura, através da extrusão em dupla-rosca [10], onde se utilizou o polipropileno HF-36 não aditivado. A baixa estabilidade intrínseca do polipropileno exige a sua estabilização para uso como material estrutural de engenharia. Portanto, a transformação de compósitos à base de polipropileno (muito sensíveis aos efeitos de temperatura) acarretam drásticas alterações na sua estrutura molecular, levando a produtos não uniformes e com propriedades mecânicas indesejáveis [11,12].

Os polímeros sintéticos estão sujeitos à degradação durante os diferentes estágios de seu ciclo de vida, ou seja, durante a produção, estocagem, processamento e no uso final. Entretanto, a degradação polimérica pode ser controlada (adiada), através de duas formas: 1ª) modificação do polímero, como por exemplo: copolimerização com comonômeros estabilizantes para inibir as reações heterolíticas (pirólise e hidrólise) e 2ª) adição de estabilizantes. Esta última possibilidade é mais utilizada, visto que a modificação de um polímero nem sempre é conveniente.

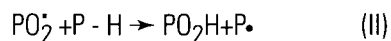
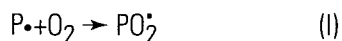
A degradação térmica é usualmente acompanhada pela formação de pequenas moléculas como ácido acético, ácido fórmico, acetona, metanol, metano, etileno, hidrogênio e CO₂, e a natureza dos produtos resultantes depende se a degradação ocorre em atmosfera de gás inerte (nitrogênio) ou em presença do oxigênio. No último caso, além da degradação puramente térmica, obtém-se a degradação oxidativa, que tem uma influência considerável no envelhecimento de polímeros, ou seja, na degradação lenta de polímeros (meses e anos) influenciada pela luz, ar, CO₂, água, que resulta na perda das propriedades mecânicas até a sua completa destruição.

A degradação oxidativa pode ocorrer na etapa final da produção: durante o processamento, devido a elevadas temperaturas envolvidas e durante a aplicação final, principalmente se ocorrem em altas temperaturas. Como consequência tem-se: aumento do índice de fluidez, descoloração, perda de brilho (superfície) e perda de propriedades mecânicas (impacto, tração e alongamento).

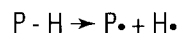
É prática comum adicionar substâncias para prevenir a degradação de polímeros. Estas substâncias são chamadas estabilizantes. As duas classes mais importantes são: antioxidantes e estabilizantes à luz.

Em se tratando de estabilização térmica, os estabilizantes usados são os antioxidantes, que são classificados de acordo com sua estrutura química em antioxidantes primários (fenóis estericamente bloqueados e aminas aromáticas secundárias) e antioxidantes secundários (tioéteres e fosfitos/fosfonitos) [13].

Os antioxidantes primários interrompem a reação de propagação (II):

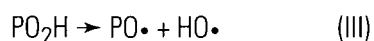


onde P. é um dos radicais resultante da decomposição térmica do polímero:

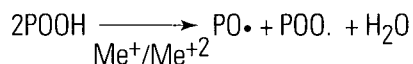
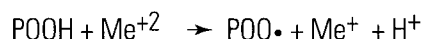


Na verdade, um antioxidante primário reage de uma maneira competitiva na reação (II), ou seja, se o PO₂ reagir com uma molécula AH (antioxidante primário) ao invés de reagir com uma molécula PH, isto gera uma espécie A. menos reativa do que POO., ocorrendo assim a interrupção da reação em cadeia e o polímero sendo portanto protegido, com mecanismo conforme descrito por [13].

Os antioxidantes secundários intervêm na reação (III), interrompendo as reações de ramificação conforme descrito em [13].



Íons metálicos tais como: Ti, Cr, Mn, Co, Cu e Fe, presentes em alguns aditivos (cargas e modificadores) podem acelerar a reação de oxidação como segue [13]:



O objetivo deste trabalho foi, portanto, avaliar os efeitos da estabilização do polipropileno HF-36 e da concentração de carga nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânica de compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção.

EXPERIMENTAL

Materiais

Utilizou-se o polipropileno em pó (HF-36 da Polibrasil) e atapulgita (UBM) proveniente de Nova Guadalupe - PI, sem qualquer tratamento. O polipropileno HF-36, na forma de pó, foi estabilizado. Para tanto, utilizou-se um antioxidante primário pertencente à classe dos fenóis estericamente bloqueados e um antioxidante secundário pertencente à classe dos fosfitos, na proporção de 1:2.

Caracterização da Atapulgita

Na caracterização da atapulgita como um argilomineral, empregou-se a técnica de análise química, segundo procedimento descrito por SANTOS [14]. A análise química foi realizada no Laboratório de Análises Mineraias da UFPB, e os resultados estão mostrados na Tabela 1, onde se verifica a presença do ferro em um teor considerável, como impureza no mineral.

Tabela 1 - Análise química da Atapulgita

COMPONENTE	TEOR (%)
PR (Perda ao rubro)	18,30
RI (Resíduo insolúvel)	0,38
SiO ₂ (Óxido de silício)	59,72
Fe ₂ O ₃ (Óxido de ferro)	3,86
Al ₂ O ₃ (Óxido de alumínio)	12,49
CaO (Óxido de cálcio)	Traços
MgO (Óxido de magnésio)	5,45
Na ₂ O (Óxido de sódio)	0,03
K ₂ O (Óxido de potássio)	0,12

Preparação das Amostras

A atapulgita passada em peneira ABNT N° 200 (D=75 µm) e seca em estufa a 110 °C por 48 h foi incorporada

Caracterização Mecânica

Os testes de resistência à tração foram conduzidos em máquina universal de ensaio tipo Instron modelo 1122 a uma velocidade de deformação de 50mm/min, 25 °C e 50% de umidade relativa, segundo a ASTM D-638. O módulo de flexão foi também obtido na Instron, segundo a norma ASTM-790. A resistência ao impacto Izod de corpos de prova entalhados foi determinada segundo ASTM D-256. Para tanto utilizou-se uma máquina de impacto Izod TMI modelo 43-02.

Caracterização Térmica

As curvas de calorimetria diferencial de varredura, DSC, foram obtidas através de um aparelho Perkin-Elmer DSC-7. A cristalização foi calculada com base no calor de fusão ($\Delta H_f = 39,42$ cal/g) de polipropileno 100% cristalino [15].

Caracterização Termo-Mecânica

As medidas do índice de fluidez (MFI) foram

Tabela 2 - Condições de Injeção de Compósito de Polipropileno/Atapulgita

Atapulgita (% em peso)	Temperatura das Zonas (°C)				Pressão de Injeção (Kgf/cm ²)	Tempo de Injeção (s)
	1	2	3	4		
0	180	190	200	230	75	8
10	180	190	200	230	80	8
20	180	190	200	230	85	8
30	180	190	200	230	90	8
40	180	190	200	230	95	8

ao polipropileno estabilizado, por tamboreamento à temperatura ambiente, em proporções de 10, 20, 30 e 40% em peso.

Depois de 1 h de mistura a frio, todas as composições, bem como o material não carregado, usado como amostra de controle, foram misturadas a quente na extrusora dupla-rosca do Reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler. As condições de extrusão foram: temperatura de 175, 185, 225, 235 e 235 °C nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, e velocidade de extrusão de 150 rpm. Através desta mistura, foram obtidos monofilamentos, de seção circular e diâmetro médio 1.5 mm, os quais foram triturados em um moinho de facas, obtendo-se grânulos com tamanho médio de 3.0 mm. Os grânulos obtidos foram secos em estufa, posteriormente moldados por injeção, na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo ASTM D-638 e ASTM D-256, respectivamente. Estas moldagens foram feitas em uma injetora Battenfeld modelo FB-1450/230. As condições de injeção utilizadas estão descritas na Tabela 2.

As amostras obtidas foram acondicionadas em temperatura de 25 °C e umidade relativa de 50% por um período de 48 h antes dos testes.

conduzidas em um plastômetro Davenport, série 3/81/2462, utilizando amostras extrudadas e trituradas, conforme a norma ASTM D-2240.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos compósitos em estudo estão sumarizados na Tabela 3. Através desta e da Figura 1, observa-se que o módulo de flexão aumenta com a concentração de carga. Isto é devido ao fato das cargas serem mais rígidas do que a matriz e impedirem a mobilidade livre da mesma. Além disso, nos casos onde o polipropileno usado como matriz foi estabilizado, estas propriedades foram superiores em relação ao compósito com polipropileno não estabilizado, como era esperado, visto que o polipropileno não estabilizado pode levar a um menor molhamento da carga pela matriz e portanto a uma menor adesão entre os componentes. A degradação é maior para o polipropileno não aditivado, consequentemente há uma deterioração de propriedades.

Tabela 3 - Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita

Amostra	PP não estabilizado			PP estabilizado		
	M.F (GPa)	R.T (MPa)	R.I (J/m)	M.F (GPa)	R.T (MPa)	R.I (J/m)
PP	1,34	28,90	21	2,00	34,6	24
PP+10% Atap.	2,23	32,30	20	2,87	37,00	23
PP+20% Atap.	2,45	31,30	19	3,21	36,10	20
PP+30% Atap.	3,12	30,80	19	3,62	34,10	19
PP+40% Atap.	4,02	31,00	11	4,01	33,40	14

PP → Polipropileno
M.F → Módulo de Flexão
R.I → Resistência ao impacto

Atap. → Atapulgita
R.T → Resistência à tração

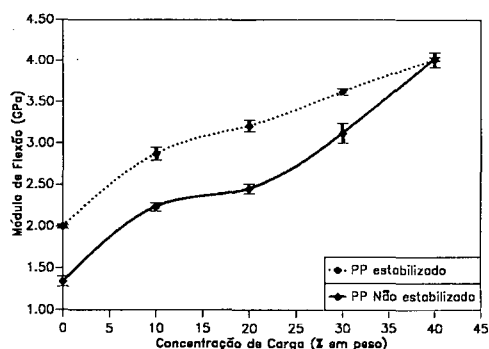


Fig. 1: Módulo de Flexão de Compósito de Polipropileno/Atapulgita

A resistência ao impacto diminui com o aumento da concentração de carga para matrizes estabilizadas ou não. Isto é devido à adição de cargas rígidas na matriz dúctil tender a fragilizar o material. As cargas atuam como concentração de tensão, restringindo a mobilidade da matriz, evitando a deformação plástica [3]. As regiões de contato partícula-partícula, são mais propensas à concentração de tensão, daí quando o polipropileno usado como matriz para o compósito é não estabilizado, este se deteriora durante as etapas de processamento e moldagem, seu peso molecular diminui, o que favorece maiores contatos partícula-partícula e consequentemente menores valores de resistência ao impacto, em todas as concentrações de carga estudadas, como pode ser visto através da Tabela 3 e Figura 2.

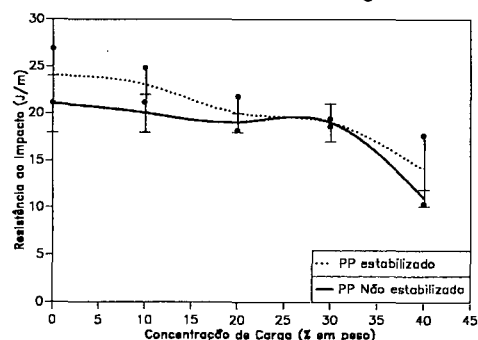


Fig. 2: Resistência ao impacto de Compósito de Polipropileno/Atapulgita

Os resultados de resistência à tração dos compósitos de polipropileno/atapulgita estão mostrados na Tabela 3 e Figura 3. Observa-se que a resistência à tração atinge um valor máximo quando da adição da atapulgita até 10% em peso, tanto para o caso onde a matriz polimérica é estabilizada quanto para o caso onde ela não é estabilizada. Acima da concentração ótima de 10% em peso, a resistência do material passa a decair (de forma suave) em virtude principalmente de dificuldades de dispersão e envolvimento total das partículas pela matriz. Observa-se também que os valores de resistência à tração, quando o polipropileno usado é estabilizado, são maiores em todas as concentrações de carga. Isto significa que não há modificação estrutural considerável quando a matriz polimérica é estabilizada.

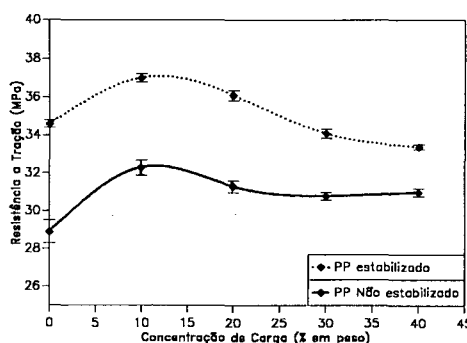


Fig. 3: Resistência à tração de Compósito de Polipropileno/Atapulgita

Os resultados obtidos pelo Laboratório de Análises Minerais da UFPB (Tabela 1) mostram que a atapulgita pode acelerar a termo-oxidação do polipropileno, devido às impurezas (como ferro) presentes na carga.

Caracterização Térmica

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usada na determinação da temperatura de fusão, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade de compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção. Através dos dados da Tabela 4 e Figura 4 observa-se que

a atapulgita age como um forte agente nucleante para a cristalização (provocando um aumento da temperatura de cristalização do material, fazendo com que o mesmo cristalize em temperaturas mais elevadas).

adições de carga. Segundo GRIGORIEV, teores mais elevados de carga implicariam na formação de cristais menores e menos perfeitos, uma vez que um número maior de sítios seriam nucleados, havendo portanto

Tabela 4 - Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita

Amostra	PP estabilizado			
	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	g _c (%)
PP	161,306	108,692	64,1166	38,91
PP+10% Atap.	164,206	115,618	94,3981	57,28
PP+20% Atap.	162,706	115,145	93,1582	56,53
PP+30% Atap.	160,711	115,469	85,870	52,11
PP+40% Atap.	160,519	115,542	81,6743	49,56

PP -> Polipropileno
T_m -> Temperatura de fusão
ΔH_f -> Calor de fusão

Atap. -> Atapulgita
T_c -> Temperatura de cristalização
g_c -> Grau de cristalinidade

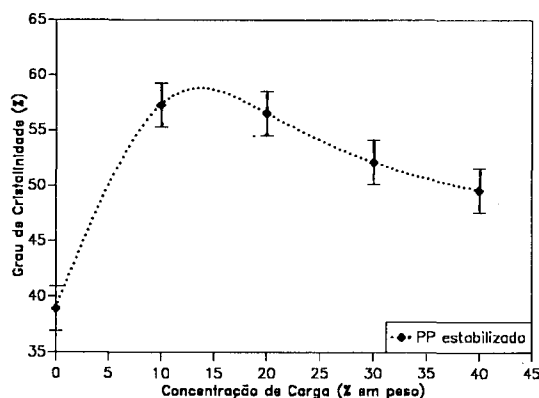


Fig. 4: Grau de cristalinidade de Compósito de Polipropileno/Atapulgita

Observa-se também que o grau de cristalinidade atinge um máximo a baixas concentrações de carga (10% em peso) quando a matriz polimérica é estabilizada.

Estes resultados estão de acordo com os observados por GRIGORIEV [16], que atribui a formação de cristais grandes e perfeitos à flexibilidade da cadeia das moléculas poliméricas quando nucleadas por pequenas

maior número de impedimentos ao seu crescimento, resultando eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade.

Caracterização Termo-Mecânica

É sabido que o polipropileno não estabilizado sofre degradação por cisão de cadeia durante o processamento. Uma das maneiras de se avaliar esta degradação é através da medida do índice de fluidez, uma medida indireta para o peso molecular. O aumento no índice de fluidez, em se tratando de uma resina virgem, indica alguma degradação, e no caso de materiais compósitos, além do efeito de cisão de cadeia, há também o efeito da quantidade de carga incorporada à matriz polimérica. Assim, através da Tabela 5 e Figura 5 observa-se que há um aumento no índice de fluidez quando da utilização do polipropileno não estabilizado, indicando degradação da matriz polimérica, para todas as concentrações de carga estudadas. Observa-se também que esta propriedade diminui com um aumento da concentração de carga, tanto para o caso onde o polipropileno é estabilizado quanto para o caso onde o polipropileno não é estabilizado, pois a incorporação de cargas rígidas à matriz polimérica restringe a mobilidade livre da mesma, elevando portanto a viscosidade do material, o que implica em um menor índice de fluidez.

Tabela 5 - Propriedades Termo-Mecânicas de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita

Amostra	PP não estabilizado MFI (g/10min)	PP estabilizado MFI (g/10min)
PP	27	10,5
PP+10% Atap.	11	4,1
PP+20% Atap.	10	4,6
PP+30% Atap.	7,5	3,9
PP+40% Atap.	0,7	2,7

PP -> Polipropileno

Atap. -> Atapulgita

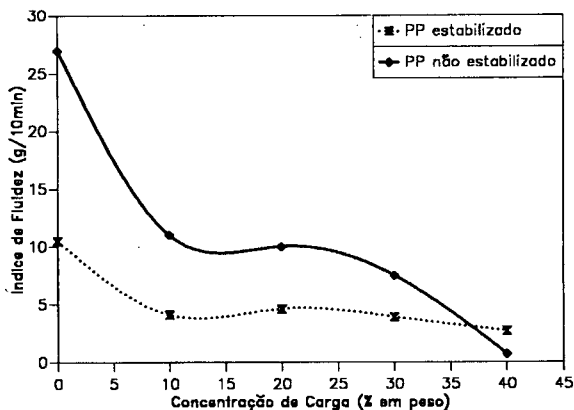


Fig. 5: Índice de fluidez de Compósito de Polipropileno/Atapulgita

CONCLUSÕES

Os estudos aqui apresentados mostram que a atapulgita pode ser usada como um agente de reforço a compósitos de polipropileno moldados por injeção. As propriedades mecânicas especialmente o módulo de flexão e a resistência a tração são bastante aumentadas pela adição de carga e atingem um máximo quando da adição de baixos teores de atapulgita (em torno de 10% em peso) à matriz polimérica estabilizada. Conclui-se também que a degradação do polipropileno pode ser levemente acelerada pela atapulgita. Isto pode ser associado às impurezas (como ferro) presentes nesta carga. Estes íons metálicos podem induzir reações termo-químicas, que podem acelerar a termo-oxidação do polipropileno, sendo, portanto, de fundamental importância a modificação e/ou estabilização das formulações para que se possa obter materiais com propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas otimizadas.

Um artigo subsequente tratará da relação entre envelhecimento natural, em estufa e no Weather-o-Meter e seus efeitos nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Polibrasil e à UBM pelo fornecimento das matérias-primas e pela permissão da realização do trabalho experimental em seus laboratórios, por parte da primeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SHELDON, R.P. - Composite Polymeric Materials. Applied Science Publishers. London, 1982.
 [2] NIELSEN, L.E. - Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker. New York, vol.2, 1982.

[3] MANSON, I.A. & SPERLING, L.H. - Polymer Blends and Composites. Plenum Press, London, 1976.
 [4] SEYMOUR, R.B. - The role of fillers and reinforcement for Plastics. Advances in Chemistry series Nº 134, American Chemical Society, chapter 1, pp.1-6, 1974.
 [5] MANCOCK, M. & ROSEVEAR, D.J. - Fillers in Polypropylene Polymer. Paint and Colour Journal, Sept. 20th., pp.822-823, 1978.
 [6] RABELLO, M.S. - Comportamento Físico de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita, Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1989.
 [7] LARANJEIRA, E. - "Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanato) no Sistema Polipropileno/Atapulgita", Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1992.
 [8] SANTOS, P.S. & SANTOS, H.S. - Revista Cerâmica, 179, pp.319-336, 1984.
 [9] MORALES, E. & WHITE, J.R. - "Injection-Moulded Sepiolite filled Polypropylene: Mechanical Properties and Dimensional Stability", J. Mat. Sci23 pp.4525-4533, 1988.
 [10] RAMOS, S.M.L.S.; SOUSA, G.; BAUMGARTNER, J. & CARVALHO, L.H. - "Influência das Condições de Mistura nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PP/Atapulgita", Anais do 2. Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, p.276, 1993.
 [11] HENNINGER, F.; DRAKE, W.O. & SITEK, F. - "The Role of Processing Stabilizers in Recycling of Polyolefins", Anais do 2. Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, p.704, 1993.
 [12] HERBST, H.; HOFFMANN, K.; PFAENDNER, R. & SITEK, F. - "Property Improvement of Recycled Plastics by Restabilizations", International Recycling Congress at the Re' 93 Trade Fair, Geneva - Switzerland, V.III, 1993.
 [13] CAMILLI, M. C. - "Princípios de Estabilização Térmica e à Luz de Materiais Poliméricos", Ciba-Geigy Química S/A, Divisão de Aditivos, 1991.
 [14] SANTOS, P.S. - "Tecnologia de Argilas", Edgard Blucher, São Paulo, 1975.
 [15] HAGE, E. JR.; GHIDELLI, L. & AMICO, D.P. - "Nucleação Heterogênea na Cristalização de Polipropileno Isotático", Anais do 8. CBECIMAT, Campinas, SP, pp.392-395, 1988.
 [16] GRIGORIEV, V., GORDIENKO, V. & TYNNYI, A. - "Investigation of the Structure and Mechanical Properties of Filled Polypropylene, Sov. Mat. Sci., V.9, pp.672, 1973.

Recebido em 28/12/93
 Aprovado em 23/03/94