

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DE ESTABILIZANTES NO ENVELHECIMENTO DE
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ATAPULGITA

FRANCISCO DE ASSIS MACEDO SANTOS

CAMPINA GRANDE - PB
DEZEMBRO/1995

Francisco de Assis Macedo Santos

**INFLUÊNCIA DE ESTABILIZANTES NO ENVELHECIMENTO DE
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ATAPULGITA**

**Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção
do grau de mestre.**

**Área de Concentração: Tecnologia de
Materiais Não metálicos**

**Orientadora: Prof^ª. Ph.D. Laura Hecker
de Carvalho
UFPB/CCT/DEMa**

**Co-orientadora: Prof^ª. M.Sc. Suédina M^ª.
de Lima Silva Ramos
UFPB/CCT/DEMa**

**Campina Grande - PB
Dezembro/1995**



S237i Santos, Francisco de Assis Macedo.
Influência de estabilizantes no envelhecimento de compósitos de polipropileno/atapulgita / Francisco de Assis Macedo Santos. - Campina Grande, 1995.
100 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1995.

Referências.

"Orientação : Prof^ª. Dr^ª. Laura Hecker de Carvalho, Prof^ª. M.Sc. Suédina Maria de Lima Silva Ramos".

1. Compósito de Polipropileno - Atapulgita. 2. Atapulgita. 3. Materiais Não-Metálicos. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Ramos, Suédina Maria de Lima Silva. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 544.478.1(043)

Dissertação defendida e aprovada, em 21 de Dezembro de 1995, pela
banca examinadora constituída dos seguintes professores:



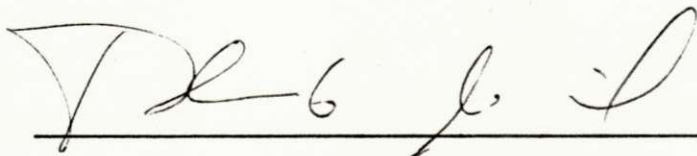
Prof.^ª. Laura Hecker de Carvalho, Ph.D.

Orientadora



Prof.^ª. Suédina M.^ª. de Lima Silva Ramos, M.Sc.

Co-orientadora



Prof.^º. Theophilo Moura Maciel, Ph.D.

Examinador



Prof.^º. Rômulo Feitosa Navarro, M.Sc.

Examinador

Campina Grande - PB

Dezembro/1995

DEDICATÓRIA

A meus pais Maria das Mercês Macedo e Silvério dos Santos, pelo carinho e apoio prestados ao longo de toda minha vida.

A minha irmã Gladys Mary, pela força e incentivo dedicados ao longo de toda esta minha caminhada.

A meu filho Victor Augusto.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu primeiramente a vida, força e calma para romper os obstáculos que a vida nos impõe e também coragem para transpô-los.

À orientadora, professora Ph.D. Laura Hecker de Carvalho, pela dedicação, pelo incentivo, confiança, apoio, revisão do texto e atenção dispensada durante toda a execução deste trabalho.

À co-orientadora, professora M.Sc. Suédina Maria de Lima Silva Ramos, pelos ensinamentos transmitidos, críticas construtivas, revisão do texto, fornecimento da maior parte do material bibliográfico, e principalmente do apoio e incentivo, concedidos desde o início, que contribuíram decisivamente para a conclusão deste trabalho.

À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa do professor Ph.D. Kepler Borges França, pelo apoio concedido, e das secretárias Maria José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pela atenção sem limites dispensadas durante todo o decorrer desta jornada.

Ao colega e amigo Osvaldo Soares da Silva, pela dedicação com que me proporcionou ensinamentos no uso do micro-computador, sem os quais não teria condições de concluir este trabalho.

Aos amigos Wilton Walter Batista e Djane de Fátima Oliveira pela amizade, companhia e apoio moral prestados ao longo de toda esta jornada.

Ao colega Nagel Alves Costa pelo apoio na fase final de tese.

A Polibrasil Indústria e Comércio S/A, pela concessão do polipropileno e realização dos testes de caracterização termo-mecânica.

A Ciba-Geigy S/A - Divisão de Aditivos, pela concessão dos estabilizantes.

A UBM - União Brasileira de Mineração, pela concessão da atapulgita.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFPB/CCT) pela utilização do equipamento de Análise Térmica Diferencial.

Aos funcionários do laboratório do DEMa, Mário Limeira Queiroz e Marcos Antônio Soares, pela contribuição concedida no decorrer da etapa experimental deste trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

Aos professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de convivência e colaboração.

A todos os colegas do curso que, partilharam ao meu lado esta difícil escalada do mestrado, desejando que tenham brilhante sucesso no desenvolvimento dos seus trabalhos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	3
2.1	Introdução.....	3
2.2	Compósitos.....	4
2.3	Matriz Polimérica.....	6
2.3.1	Polipropileno.....	6
2.4	Cargas.....	8
2.4.1	Carbonato de cálcio.....	9
2.4.2	Caulim.....	9
2.4.3	Talco.....	10
2.4.4	Atapulgita.....	11
2.5	Degradação de Polimeros.....	11
2.5.1	Mecanismos de Degradação do Polipropileno.....	13
2.5.1.1	Termo-oxidação.....	13
2.5.1.2	Foto-oxidação.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	19
3.1	Compósitos.....	19
3.2	Estabilização.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	Introdução.....	32
4.2	Materiais.....	32
4.2.1	Matriz Polimérica.....	32
4.2.2	Carga.....	33
4.2.3	Estabilizantes.....	34
4.2.3.1	TINUVIN 327.....	34
4.2.3.2	TINUVIN 791-FF.....	35
4.3	Preparação das Formulações.....	37
4.4	Testes de Envelhecimento.....	39
4.4.1	Envelhecimento Natural.....	40
4.4.2	Envelhecimento Térmico.....	41

4.5	Caracterização dos Compósitos.....	41
4.5.1	Caracterização Mecânica.....	42
4.5.1.1	Resistência à Tração e Alongamento.....	42
4.5.1.2	Módulo de Flexão.....	42
4.5.1.3	Resistência ao Impacto.....	43
4.5.1.4	Dureza.....	43
4.5.2	Caracterização Térmica.....	44
4.5.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
4.5.3	Caracterização Termo-mecânica.....	45
4.5.3.1	Índice de Fluidez.....	45
4.5.3.2	Temperatura de Amolecimento VICAT.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	Introdução.....	47
5.2	Caracterização Mecânica.....	47
5.3	Caracterização Térmica.....	49
5.4	Caracterização Termo-mecânica.....	52
5.5	Envelhecimento Natural.....	54
5.5.1	Caracterização Mecânica.....	54
5.5.1.1	Resistência à Tração no Escoamento.....	54
5.5.1.2	Alongamento na Ruptura.....	60
5.5.2	Caracterização Térmica.....	66
5.5.2.1	Temperatura de Oxidação.....	66
5.5.2.2	Temperatura de Fusão.....	69
5.5.2.3	Grau de Cristalinidade.....	70
5.6	Envelhecimento Térmico.....	71
6	CONCLUSÕES.....	74
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
9	ANEXOS.....	83
	ANEXO 1 - Curvas de DSC das amostras de PP/atapulgita não envelhecidos e envelhecidos.....	83
	ANEXO 2 - Tabelas dos testes de caracterização mecânica dos compósitos de PP/atapulgita.....	99

LISTA DE TABELAS

1-Propriedades físico-mecânicas do polipropileno HF-36.....	33
2-Análise química da atapulgita.....	34
3-Formulações experimentais.....	38
4-Condições de injeção para corpos de prova de tração tipo I.....	39
5-Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/atapulgita.....	48
6-Propriedades térmicas dos compósitos de PP/atapulgita.....	50
7-Propriedades termo-mecânicas dos compósitos de PP/atapulgita.....	53
8-Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural.....	55
9-Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural.....	62
10-Temperatura de oxidação dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos naturalmente...67	
11-Temperatura de fusão dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos naturalmente.....69	
12-Grau de cristalinidade dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos naturalmente.....70	
13-Tempo de vida dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos em estufa a 150°C.....72	
14- Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural (com desvio padrão).....99	
15-Resistência à tração na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural (com desvio padrão).....100	

LISTA DE FIGURAS

1-Fórmula estrutural do polipropileno.....	8
2-Oxidação por mecanismo em cadeia via radicais livres.....	15
3-Processo de cisão- β do polipropileno.....	15
4-Etapas de terminação para a foto-oxidação de poliolefinas.....	18
5-Estrutura química do TINUVIN 327.....	35
6-Estrutura química do CHIMASSORB 944.....	36
7-Estrutura química do TINUVIN 770.....	37
8-Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos de polipropileno/atapulgita..	46
9-Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz não estabilizada, em função do tempo de envelhecimento natural.....	56
10-Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 327, em função do tempo de envelhecimento natural.....	56
11-Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.....	57
12-Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.....	57
13-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgiata em função do tempo de envelhecimento natural.....	59
14-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na resistência à tração no escoamento do polipropileno HF-36 em função do tempo de envelhecimento natural....	60
15-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF no alongamento na ruptura do polipropileno HF-36 em função do tempo de envelhecimento natural.....	63
16-Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz não estabilizada, em função do tempo de envelhecimento natural.....	64

17-Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 327, em função do tempo de envelhecimento natural.....	64
18-Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.....	65
19-Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.....	65
20-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF no alongamento na ruptura do polipropileno HF-36 em função do tempo de envelhecimento natural.....	66
21-Curva de DSC do PP não envelhecido.....	83
22-Curva de DSC do PP envelhecido por 149 dias.....	84
23-Curva de DSC do PP/T-327 não envelhecido.....	85
24-Curva de DSC do PP/T-327 envelhecido por 149 dias.....	86
25-Curva de DSC do PP/T-791-FF não envelhecido.....	87
26-Curva de DSC do PP/T-791-FF envelhecido por 149 dias.....	88
27-Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF não envelhecido.....	89
28-Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF envelhecido por 149 dias.....	90
29-Curva de DSC do PP/ATAP não envelhecido.....	91
30-Curva de DSC do PP/ATAP envelhecido por 149 dias.....	92
31-Curva de DSC do PP/T-327/ATAP não envelhecido.....	93
32-Curva de DSC do PP/T-327/ATAP envelhecido por 149 dias.....	94
33-Curva de DSC do PP/T-791-FF/ATAP não envelhecido.....	95
34-Curva de DSC do PP/T-791-FF/ATAP envelhecido por 149 dias.....	96
35-Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF/ATAP não envelhecido.....	97
36-Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF/ATAP envelhecido por 149 dias.....	98

SIMBOLOGIA

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Along. rup.- Alongamento na Ruptura (%)
- ASTM - American Standard for Testing and Materials
- CaCO₃ - Carbonato de Cálcio
- d - Densidade (g/cm³)
- D - Dureza
- DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura ou Calorimetria Exploratória Diferencial
- gc - Grau de cristalinidade do polímero (%)
- Gpa - Giga Pascal
- HAS - Estabilizantes de Aminas Bloqueadas
- HALS - Estabilizantes à Luz de Aminas Bloqueadas
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFI - Índice de Fluidéz (g/10min)
- Mpa - Megapascal
- Mw - Peso molecular
- per - partes por cem de resina
- PE - Polietileno
- PEAD - Polietileno de Alta Densidade
- PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
- PP - Polipropileno
- PP/ATAP - Polipropileno/atapulgita
- PP/T-327 - Polipropileno/TINUVIN 327
- PP/T-791-FF - Polipropileno/TINUVIN 791-FF
- PP/T-327/T-791-FF - Polipropileno/TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF
- PP/T-327/ATAP - Polipropileno/TINUVIN 327/atapulgita
- PP/T-791-FF/ATAP - Polipropileno/TINUVIN 791-FF/atapulgita
- PP/T-327/T-791-FF/ATAP - Polipropileno/TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF/atapulgita

- iPP - Polipropileno isotático
- PS - Poliestireno
- PVC - Poli (cloreto de vinila)
- R.I. - Resistência ao Impacto (J/m)
- R.T.esc. - Resistência à Tração no Escoamento (Mpa)
- R.T.rup. - Resistência à Tração na Ruptura (Mpa)
- Tm - Temperatura de Fusão (°C)
- Tox. - Temperatura de oxidação (°C)
- T.VICAT - Temperatura de Amolecimento VICAT (°C)
- T-327 - TINUVIN 327
- T-791-FF - TINUVIN 791-FF
- $\Delta_s^l H_{(ani)}$ - Variação de entalpia de fusão da amostra
- $\Delta_s^l H_{(100)}$ - Variação de entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino

RESUMO

Poliolefinas são plásticos largamente utilizados nos setores automobilístico, eletro-eletrônico e em utensílios domésticos. Uma das desvantagens destes materiais é serem pouco resistentes às intempéries. Normalmente adiciona-se a estes plásticos cargas minerais para baratear custos e para adequar suas propriedades às exigências de uso. No presente trabalho, estudou-se o efeito da incorporação de diferentes estabilizantes (TINUVIN 327; 791-FF e uma combinação (1:1) 327/791-FF) nas propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas do polipropileno (HF-36) e de um compósito de PP/atapulgita, com teor de carga de 5% em peso, sujeitos ao envelhecimento natural e térmico. Os resultados indicam que o estabilizante ao ultra-violeta (TINUVIN 327) não foi capaz de impedir a degradação térmica da matriz durante o processamento e que melhores resultados foram obtidos com o estabilizante (UV/térmico) TINUVIN 791-FF, ou com o sistema TINUVIN 327/791-FF onde a estabilização térmica e à luz foram eficientes. A adição de atapulgita ao polipropileno acelerou a degradação à luz nos estágios iniciais mas acabou por ter um efeito protetor em tempos de exposição ao intemperismo mais longos. A degradação térmica do PP HF-36 foi acelerada com a adição da atapulgita, mas a incorporação dos estabilizantes TINUVIN 791-FF e da combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF minimizou este efeito.

ABSTRACT

Polyolefins are plastics largely used in the automobilistic, eletro-electronic and domestic appliances industries. One of the disadvantages of these materials is that their resistance to weathering is poor. Mineral fillers are commonly added to these plastics as a means of lowering costs and tayloring its properties to the demands of use. In the present work, the effect of addition of different stabilizers (TINUVIN 327, 791-FF and a 1:1 combination of 327/791-FF) on mechanical, thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene (HF-36) and of a PP/Attapulгите composite at 5% w/w filler content subjected to natural and thermal ageing were investigated. The results showed the ultra-violet satbilizer (TINUVIN 327) was unable to prevent thermal degradation during processing and that best results were obtained either with the (UV/thermal) TINUVIN 791-FF stabilizer or with the system TINUVIN 327/791-FF where both thermal and light stabilization was effective. Attapulгите was shown to accelerate uv degration by weathering on the initial stages but ended up by having a protective effect at longer exposure times. Thermal degradation was accelerated by attapulгите addition, but the addition of the TINUVIN 791-FF and the combination TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF stabilizers lowering this effect .

1 INTRODUÇÃO

As aplicações dos materiais poliméricos, nos diversos setores industriais, vêm crescendo a cada ano. Dos artefatos produzidos, a maioria destina-se a aplicações externas, o que tem resultado em numerosos estudos sobre a durabilidade dos polímeros quando expostos às intempéries. Do ponto de vista prático, estes estudos abrangem uma variedade de fenômenos tecnologicamente importantes, partindo de processos a baixas temperaturas até processos a elevadas temperaturas.

O problema da resistência às intempéries é de particular interesse porque alguns plásticos produzidos em grande escala como, por exemplo, poli (cloro de vinila) (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polietileno (PE), são intrinsecamente pouco resistentes às intempéries. Além disso, no desenvolvimento de formulações poliméricas vários componentes estão envolvidos, dentre eles pigmentos, agentes nucleantes, plastificantes e cargas. Cada um destes componentes possui sua própria resistência às intempéries e podem em alguns casos ter um efeito fotosensitivo no polímero (KOCKOTT, 1989; GACHTER & MULLER, 1985). A degradação do polímero pode ocorrer durante os diferentes estágios do seu ciclo de vida, ou seja, durante a síntese, estocagem, processamento e uso final. Isto se deve a uma variedade de agentes, tais como, calor, luz, oxigênio, presença de metais, tensão mecânica, entre outros. A descoloração, perda das características superficiais e/ou propriedades físicas são as consequências (KOCKOTT, 1989; SCHODENBUG, 1988).

Estudos sobre a utilização da atapulgita como carga para o polipropileno foram realizados por RABELLO (1989), LARANJEIRA (1992), RAMOS (1994) e SILVA (1995). RABELLO (1989) avaliou as potencialidades da atapulgita, como elemento de reforço para o PP e fez uma análise comparativa de algumas propriedades de PP com cargas comerciais. Neste estudo, o autor verificou que a atapulgita além de ser um

elemento de reforço para o PP, atua também como forte nucleante heterogêneo para o PP. LARANJEIRA (1992) estudou o efeito da incorporação da atapulgita tratada com um agente de acoplamento (titanato) nas propriedades mecânicas do PP e concluiu que o tratamento da atapulgita com este agente, não proporcionou melhora significativa nas propriedades físicas do produto final. SILVA (1995) estudou o efeito da incorporação da atapulgita tratada com agentes de acoplamento silano nas propriedades mecânicas e térmicas do PP e verificou que os agentes de acoplamento silano utilizados atuaram como lubrificantes, não favorecendo portanto uma maior interação polímero-carga.

Todos os estudos realizados, sobre compósitos de PP/atapulgita, evidenciaram que a atapulgita apresenta um bom nível de reforço e age como nucleante heterogêneo para o PP. Entretanto, apesar destas boas propriedades RAMOS (1994) verificou que a atapulgita quando incorporada ao polipropileno cataliza a degradação do mesmo devido à presença de óxidos metálicos como óxido de ferro e óxido de alumínio na estrutura da carga. Estes óxidos absorvem a luz ultravioleta induzindo reações fotoquímicas secundárias, acelerando a foto-oxidação do PP (JIANGQING et al., 1991). Com base nisso, objetivou-se neste trabalho avaliar o efeito da incorporação de estabilizantes, em tipos e cores variados, nas propriedades dos compósitos de PP/atapulgita quando expostos às intempéries.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Introdução

A necessidade de se desenvolver novos materiais tem levado os pesquisadores a aperfeiçoarem os materiais já existentes. Os plásticos de engenharia com baixo peso específico e alto desempenho estão substituindo os metais em muitas aplicações. Os polímeros sintéticos já substituíram, em grande parte, o aço, que até alguns anos atrás era o principal material estrutural estudado. O avanço tecnológico e o aumento na variedade de bens de consumo tem criado a necessidade de se desenvolver novos materiais com propriedades definidas para aplicações específicas (RICHARDSON, 1977).

O estudo dos plásticos reforçados vem sendo uma preocupação crescente por parte das indústrias, institutos de pesquisas e universidades que atuam no setor dos materiais poliméricos.

Termofixos e termoplásticos reforçados com fibras de vidro, carbono, asbestos, celulose e outras, estão sendo os compósitos que mais respondem às expectativas. Resinas de poliésteres insaturados, reforçados com fibras de vidro ou de carbono, atingiram uma importância maior que o próprio poliéster insaturado não reforçado, visto que peças de alto desempenho térmico são fabricadas com aquele compósito (MANRICH, 1984).

Avanços de grande importância neste sentido tiveram os compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas, injetáveis ou extrusáveis (MANRICH, 1984), já que isto permite um nível de reforço vantajoso em peças, principalmente as de aplicações em engenharia, juntamente com uma alta produtividade.

Ao longo dos anos, a incorporação de cargas ao polipropileno tem aumentado significativamente, principalmente em aplicações onde grande rigidez e estabilidade dimensional são requeridas. Além disso, a incorporação de cargas a polímeros leva a

materiais com um elevado módulo específico e resistência específica, em relação aos materiais tradicionais, como, por exemplo, os metais. Isto é um fator de suma importância principalmente na indústria de transportes, onde redução de peso resulta em grande eficiência e economia de energia (HULL, 1981).

Neste capítulo, alguns fundamentos teóricos sobre compósitos poliméricos e sobre os seus principais constituintes serão apresentados.

2.2 Compósitos

Uma das definições de compósitos é a combinação física de dois ou mais materiais para produzir um sistema multifásico com propriedades diferentes das dos componentes individuais e onde cada substituinte mantém suas características (FELDMAN, 1990; FLINN & TROJAN, 1981). Um compósito polimérico é composto de uma fase contínua, ou matriz polimérica, e uma fase dispersa ou carga, que pode ter diferentes formas estruturais: esféricas (particuladas), lamelares (plaquetas) e fibrosas ou aciculares (cilíndricas) (CASTELLANOS, 1987).

As propriedades de um compósito são dependentes das características da carga, do polímero, da formulação e das condições de processamento. Assim, a constituição química e mineralógica da carga, seu tamanho de partícula, porosidade e razão de aspecto e a afinidade carga/matriz afetam significativamente as propriedades mecânicas e reológicas de compósitos poliméricos. Em geral, partículas pequenas e de elevada razão de aspecto promovem melhor interação carga/matriz e, por conseguinte, melhores propriedades mecânicas e de fluxo em compósitos poliméricos, além de diminuírem o desgaste nos equipamentos de processamento. A desvantagem no uso de partículas pequenas é do custo de produção, estabilidade térmica dos compósitos e a tendência das cargas formarem aglomerados (BRAGG & HELD, 1974; FERRIGNO, 1978; BIGG, 1983; BUSIGIN et al, 1983).

A forma das partículas de carga deve ser representada por sua razão de aspecto, isto é, a razão entre o maior e o menor eixo da partícula. A influência da razão de aspecto das partículas de carga nas propriedades mecânicas dos materiais carregados tem sido extensivamente estudada. Geralmente, o módulo e a resistência tênsil devem aumentar e a resistência ao impacto deve diminuir com a razão de aspecto das cargas. Compósitos com cargas esféricas em que a razão de aspecto é aproximadamente igual à unidade, não apresentam boa resistência mecânica já que a carga aplicada não é transmitida diretamente para a inclusão, e quando a falha ocorre a mesma será ou na interface ou na matriz (assumindo-se que as partículas de carga sejam mais fortes do que a matriz). Em geral, o módulo e a resistência à tração aumentam e a resistência ao impacto diminui com o aumento da razão de aspecto da carga (RICHARDSON, 1977).

Um outro efeito da adição de cargas em matrizes poliméricas é que estas podem agir como nucleantes heterogêneos, fazendo com que matrizes cristalizáveis cristalizem a temperaturas mais elevadas. Nestas temperaturas as moléculas poliméricas têm maior flexibilidade e mobilidade, e são capazes de produzir cristalitas maiores e mais perfeitos, aumentando o teor de fase cristalina (GRIGORIEV et al, 1973).

Existem muitos fatores de formulação que têm influência nas propriedades finais dos compósitos. Os mais importantes são a concentração de carga e o tratamento superficial da carga. As condições de processamento afetam a dispersão e integridade da carga e do polímero, bem como a morfologia cristalina e o grau de cristalinidade do compósito. As propriedades térmicas, físicas, mecânicas e termo-mecânicas são fortemente afetadas pelas condições de processamento a que os materiais são submetidos. A qualidade do compósito final é função, dentre outros requisitos, do comprimento e distribuição de comprimento das fibras, do grau de dispersão destas na matriz polimérica e do grau de cristalinidade do compósito final. A qualidade do produto final obtido depende da eficiência de mistura dos requisitos anteriores e da moldagem dos componentes.

Um outro efeito da adição de cargas a compósitos é que, por vezes, estas afetam a estabilidade térmica e foto-oxidativa do polímero ao qual são adicionadas. Cargas minerais possuem, em sua composição, íons metálicos e grupos funcionais capazes de participar das reações de foto-oxidação e da degradação térmica da matriz e a sua atuação pode ser positiva ou negativa. A mica e o negro de fumo, por exemplo, atuam como estabilizantes à luz ultra-violeta para o polipropileno (KOCKOTT, 1989; GACHTER & MULLER, 1985). A atapulgita, por outro lado, acelera a decomposição térmica desta matriz (RAMOS, 1994).

2.3 Matriz Polimérica

Os materiais utilizados como matriz polimérica em compósitos podem ser dos seguintes tipos: termoplásticos, termofixos e elastômeros. Dentre os vários tipos de termoplásticos empregados para este fim, as poliolefinas (polietileno e polipropileno), poli (cloro de vinila) e poliamidas são os mais utilizados. As resinas epoxi, poliésteres e as fenólicas são comumente usadas como matriz termorrígida, enquanto poliisopreno e polibutadieno são as matrizes elastoméricas mais utilizadas.

A matriz de um compósito representa a superfície final , determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, químico superficial e, além disso, é responsável pela transferência das tensões recebidas para a fase dispersa. Neste estudo, a matriz utilizada foi o polipropileno (matriz termoplástica). A escolha desta matriz foi feita com base nas propriedades apresentadas por este material conforme será descrito a seguir.

2.3.1 Polipropileno

O polipropileno é um termoplástico semi-cristalino pertencente ao grupo das poliolefinas. produzido pela polimerização do monômero propileno na presença de um

sistema catalítico estérico-específico. Este tipo de sistema catalisador permite controlar a posição na qual cada unidade monomérica é ligada, dando origem à construção de longas cadeias nas quais o grupo metila da molécula de polipropileno se coloca de forma ordenada, gerando estruturas iso e sindiotáticas dependendo do sistema catalisador e das condições experimentais apresentadas (RAMOS, 1994).

O polipropileno cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 1 é um dos mais importantes polímeros do grupo das poliolefinas devido às suas inúmeras versatilidades, bem como custo adequado para consumo em grande escala. É incolor, inodoro e é o plástico mais leve até hoje produzido (com exceção, é claro, dos materiais expandidos) (MILES & BRISTON, 1975). Apresenta boa resistência química, baixa absorção de umidade, boa resistência ao impacto, boa estabilidade térmica, boa rigidez dielétrica, além de baixa densidade ($0,91 \text{ g/cm}^3$) e ponto de fusão (165°C), sendo portanto um termoplástico muito versátil para aplicações como matriz termoplástica. As propriedades de resistência podem ser significativamente aumentadas ou melhoradas através de reforços de fibras de vidro (ALBUQUERQUE, 1990). As características elétricas não são afetadas pela isotaticidade ou pelo peso molecular, mas são afetadas pela presença de resíduos de catalisador.

As interessantes combinações de propriedades levaram a um amplo uso dos artigos produzidos com PP. No campo dos moldados por injeção destacam-se tampas de lavadoras de roupa, objetos domésticos, brinquedos, etc. (MILES & BRISTON, 1975). O PP quando não-reforçado é utilizado em embalagens tais como recipientes farmacêuticos, médicos e de cosméticos moldados por sopro, além dos destinados a alimentos (ALBUQUERQUE, 1990).

Tanto os PP reforçados quanto os não-reforçados são aplicados em automóveis, aparelhos domésticos e elétricos. Por exemplo: carcaças de baterias, de lanternas, rotores de ventoinhas, carcaças de ventiladores, forros de proteção, guarda luvas, bombas domésticas, etc (ALBUQUERQUE, 1990).

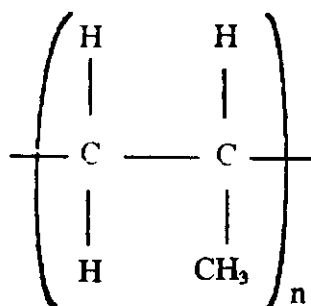


Figura 1- Fórmula estrutural do polilpropileno.

2.4 Cargas

As cargas são sólidos adicionados a sistemas poliméricos com a finalidade de melhorar propriedades e/ou reduzir custos. As cargas podem ser minerais, pós metálicos e produtos orgânicos. Elas cobrem uma extensa gama de tamanhos de partícula e formas e podem sofrer tratamentos superficiais. Apesar da maioria das cargas serem sólidas, alguns tipos de silicatos contêm vazios para reduzir a densidade efetiva de carga. As características mais importantes das cargas são seu tamanho e forma, sua capacidade de agir como agente nucleante para a cristalização e sua capacidade de aderir à matriz (MORALES & WHITE, 1988).

Cargas minerais são amplamente usadas em formulações como pigmentos ocasionando um bom ajuste de aparência e boa adesão, e aumentando o conteúdo de sólidos a baixo custo. A sua incorporação aos plásticos provocam aumento na dureza, afetam as propriedades elétricas, melhoram a resistência química, e reduzem custos, podendo ou não aumentar a resistência tênsil do produto final (MORALES & WHITE, 1988).

Cargas particuladas têm encontrado grandes aplicações em elastômeros. O negro de fumo, que além de servir para aumentar certas propriedades mecânicas das borrachas, entre elas, a resistência à tração, dureza e rigidez, atua como absorvedor de luz ultravioleta (MANRICH, 1984). Por outro lado, cargas como talco, carbonato de cálcio e

caulim, fazem com que sejam alteradas propriedades mecânicas de interesse, afetando principalmente a elasticidade desses materiais poliméricos (MANRICH, 1984).

Entre as cargas minerais, o carbonato de cálcio, o caulim e o talco são bastante utilizadas. A atapulgita está sendo estudada desde 1989, em um estudo iniciado por RABELLO (1989) que observou as potencialidades da mesma como elemento de reforço para o PP fazendo uma análise comparativa de algumas propriedades de outros compósitos de PP comumente utilizados.

2.4.1 Carbonato de cálcio

É a carga mais largamente utilizada no estudo dos plásticos, geralmente é empregada na forma natural (carbonato). Outras formas como calcáreo, dolomita, pó de mármore e CaCO_3 precipitado também são usados (McMURRER, 1982).

Calcáreos são formas menos puras com cristais de calcita embebidos em materiais carbonáceos de baixa dureza e argilas. A compressão e trituração de calcáreo para tamanhos adequados a aplicações rotineiras são práticas comuns.

Pó de mármore refere-se ao mármore do solo, que é uma rocha metamórfica de carbonato cristalino, altamente cristalina contendo carbonato de magnésio.

Carbonato de cálcio precipitado ou sintético estão disponíveis na forma altamente pura e em partículas menores que $0,5\mu\text{m}$. Comparados a carbonatos hidratados ou secos, os tipos precipitados têm uma área superficial muito maior, tamanho e distribuição de tamanho de partícula menores. A absorção de óleo ou polímero é muito maior para estes carbonatos porosos e o desenvolvimento da viscosidade é muito maior.

2.4.2 Caulim

O caulim ou caulinita, um silicato hidratado de alumínio, é um dos mais abundantes silicatos minerais. Seu nome deriva do chinês Kau-ling, que significa alto

cume, isto porque foi descoberto nas regiões altas da China. Hoje, o caulim é explorado principalmente na Geórgia e nas Carolinas (Norte e Sul) nos EUA e no distrito de Cornwall na Grã-Bretanha.

Os cristais de caulinita são finos, com plaquetas hexagonais com largura de 8 a 12 vezes maiores que a espessura. Plaquetas individuais são encontradas em fragmentos finamente divididos: a maioria das partículas consiste de empilhamentos ou lâminas de plaquetas. Na lavagem com água, a separação de frações é seguida por branqueamento, filtração e secagem. As partículas calcinadas são uniformes e brilhantes. Caulins desidroxilados com abrasividade moderada são geralmente estáveis nas temperaturas de processamento dos polímeros se dispersando bem em sistemas poliméricos. Versões de superfícies modificadas destes são usadas em plásticos, borracha e indústria de tintas. O caulim com faixas de tamanho de partículas muito finas que ocorrem naturalmente, confere reforço, e propriedades de dispersão à luz ultravioleta (THOMPSON, 1979).

2.4.3 Talco

O talco é, como o caulim, um mineral de silicato hidratado usado largamente na indústria dos plásticos. Talcos comerciais são predominantemente silicato de magnésio; morfologia e impurezas variam de acordo com o local de exploração. Os talcos da Califórnia têm um hábito fibroso e contêm impurezas de calcita e dolomita. Os talcos de Montana, os mais puros encontrados nos EUA, são lamelares. Os de Vermont tendem a ser lamelares mas apresentam um baixo brilho por causa do conteúdo substancial de calcita e clorita. Os talcos de Nova Iorque apresentam alto brilho mas contêm apreciáveis teores de tremolita e outras impurezas do mineral serpentina. A dispersabilidade de talcos em sistemas orgânicos tem criado aplicações comerciais. Um talco de superfície modificada do oeste dos EUA é usado com nylon e outros termoplásticos de engenharia (ALBEE, 1984).

2.4.4 Atapulgita

A atapulgita é um silicato hidratado de magnésio com substituição isomórfica parcial do magnésio por alumínio e/ou ferro, tendo como fórmula ideal: $Mg_5Si_8O_2(OH)_2(OH_2)_4 \cdot H_2O$ (SANTOS, 1984). 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 seu baixo custo, fornecem a motivação para examiná-la como uma carga potencial para compósitos à base de PP moldados por injeção.

Tem boas propriedades de moldagem e a cor escura não é uma desvantagem, já que muitos produtos aplicados às indústrias automobilística e eletro-eletrônica são escuros (pretos) devido à incorporação do negro de fumo. Obtém-se um material de cor marrom clara ou escura (dependendo do teor de atapulgita), com excelente homogeneidade de cor, liso e brilhante (RAMOS, 1994).

2.5 Degradação de Polímeros

Os polímeros sintéticos estão sujeitos à degradação durante os diferentes estágios de seu ciclo de vida, ou seja, durante a síntese, estocagem, processamento e uso final. Isto é consequência de uma variedade de agentes, como por exemplo: calor, luz, oxigênio, presença de metais, tensão mecânica, etc, proporcionando a descoloração e a perda das características superficiais e/ou de propriedades físicas. Isto se deve a variações estruturais que alteram suas propriedades com o passar do tempo. O envelhecimento depende de

vários fatores como tipo de polímero, condições de processamento, condições de uso, sistemas de aditivos (composição), entre outros.

Os estabilizantes foram desenvolvidos para reduzir parte destes efeitos, ou seja, para conferir uma maior vida útil aos artigos em plástico. De acordo com seu mecanismo de aditividade podem ser usados sozinhos ou em combinação. As duas classes mais importantes são os antioxidantes e os estabilizantes à luz.

A degradação dos materiais poliméricos tem sido extensivamente estudada com a finalidade de se entender as modificações físicas e químicas que ocorrem durante o processo. O PP por ser largamente usado em aplicações tecnológicas e por apresentar uma estabilidade intrínseca relativamente baixa é bastante estudado quanto a sua resistência às intempéries (BAUMHARDT - NETO & De PAOLI, 1993). A degradação do PP é causada por um processo auto-oxidativo. Este processo causa uma diminuição das propriedades mecânicas. Sem estabilizantes, a velocidade de degradação do PP é tão rápida que o torna inadequado para propósitos comerciais. Mesmo à temperatura ambiente o PP não estabilizado altera seu comportamento mecânico ao longo do tempo. Conseqüentemente, a adição de estabilizantes pode levar a uma melhora significativa da estabilidade, tornando-o útil em aplicações de engenharia. Para o PP estabilizado, tempos de vida de mais de 20 anos em temperatura ambiente têm sido reportados (GIJSMAN et al., 1993). Estes autores observaram que outros fatores afetam a estabilidade do PP, tais como pressão do oxigênio, temperatura, estrutura física do polímero e resíduos de catalisador, entre outros. A estabilização de polímeros, através do uso criterioso de aditivos, pode alterar drasticamente o seu desempenho durante o uso. Portanto, faz-se necessário avaliar a estabilidade dos sistemas poliméricos sob condições de envelhecimento variadas (natural, térmico ou acelerado).

Todos os polímeros orgânicos apresentam uma degradação maior ou menor quando expostos à luz solar. O processo de degradação pela luz, seja natural ou artificial, é chamado foto-degradação. A degradação sob condições externas, incluindo temperatura e efeitos de umidade, é geralmente chamada envelhecimento. Estudos em processos de

degradação e métodos para estabilização têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, em particular a fotodegradação de poliolefinas (especialmente PE e PP) (SCHODENBUG, 1988). Estes são polímeros de baixo custo e largamente submetidos a condições externas. Por ser a estabilidade intrínseca destes polímeros baixa, a estabilização é indispensável.

Os estabilizantes são considerados aditivos obrigatórios. A sua incorporação geralmente é feita durante ou após a polimerização, conferindo estabilidade também durante o armazenamento e mistura do material. Entretanto, antes do processamento pode-se adicionar mais estabilizante em função da severidade do processamento, vida útil desejada do produto e aplicação (MINAGAWA, 1989).

As reações químicas dos estabilizantes como por exemplo: absorção e decomposição de hidroperóxidos, substituição de cloro estável no PVC, etc., contribuem para a estabilização dos plásticos. Estas reações ocorrem no estado fundido altamente viscoso ou na fase sólida amorfa onde macrorradicais e macromoléculas com sítios ativos para degradação estão presentes em pequena quantidade. Os aditivos devem, além disso possuir mobilidade suficiente para reagir dentro do plástico. Razão pela qual os pesos moleculares (Mw) de estabilizantes comerciais são sempre na faixa de 200-2000, embora existam algumas exceções. Entretanto, vê-se que a tendência geral é um aumento de peso molecular (Mw) dos estabilizantes para evitar perdas pela severidade das aplicações (migração, exudação) (MINAGAWA, 1989).

2.5.1 Mecanismos de Degradação do Polipropileno

2.5.1.1 Termo-oxidação

O processo termo-oxidativo é auto-catalítico, ocorrendo através de reações em cadeia via radicais livres (AGNELLI & CHINELATTO, 1992). A Figura 2 mostra as

etapas envolvidas no processo degradativo, seguindo a mesma teoria de oxidação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Este mecanismo básico consiste de uma etapa de iniciação onde um átomo de hidrogênio (H) é removido da molécula do polímero, gerando um radical livre R'. Esta reação pode ocorrer através do ataque direto do oxigênio aos pontos mais vulneráveis da estrutura molecular do polímero, que no caso do PP são os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono terciário (AGNELLI & CHINELATTO, 1992) ou pela decomposição de peróxidos e hidroperóxidos presentes no polímero, formados durante a síntese ou armazenamento ou ainda produzidos por forças de cisalhamento durante a etapa de processamento (GEUSKENS, 1991).

Os macro-radicaís livres R' reagem rapidamente com o oxigênio dissolvido no polímero fundido convertendo-se em um macrorradical peróxi (RO₂). Este macro-radical propaga a reação através da abstração de novos átomos de hidrogênio (RH) presentes em outras macromoléculas (reação intermolecular) ou nela própria (reação intramolecular), produzindo um novo macro-radical que pode reagir com outras moléculas de oxigênio. Além deste macro-radical, a reação de abstração também produz moléculas de hidroperóxidos (ROOH), responsáveis pela natureza auto-catalítica da termo-oxidação. A decomposição destes hidroperóxidos gera macro-radicaís alcóxi (RO) e radicaís hidroxí (HO), podendo atacar outras macromoléculas e completar o ciclo das indesejáveis reações de termo-oxidação.

Acima da temperatura de fusão do polímero, a mobilidade dos radicaís produzidos nas diferentes etapas envolvidas na termo-oxidação é suficientemente alta para diminuir a probabilidade de se recombinarem e conseqüentemente o ciclo exposto anteriormente pode se repetir muitas vezes até que ocorra uma terminação (AGNELLI & CHINELATTO, 1992).

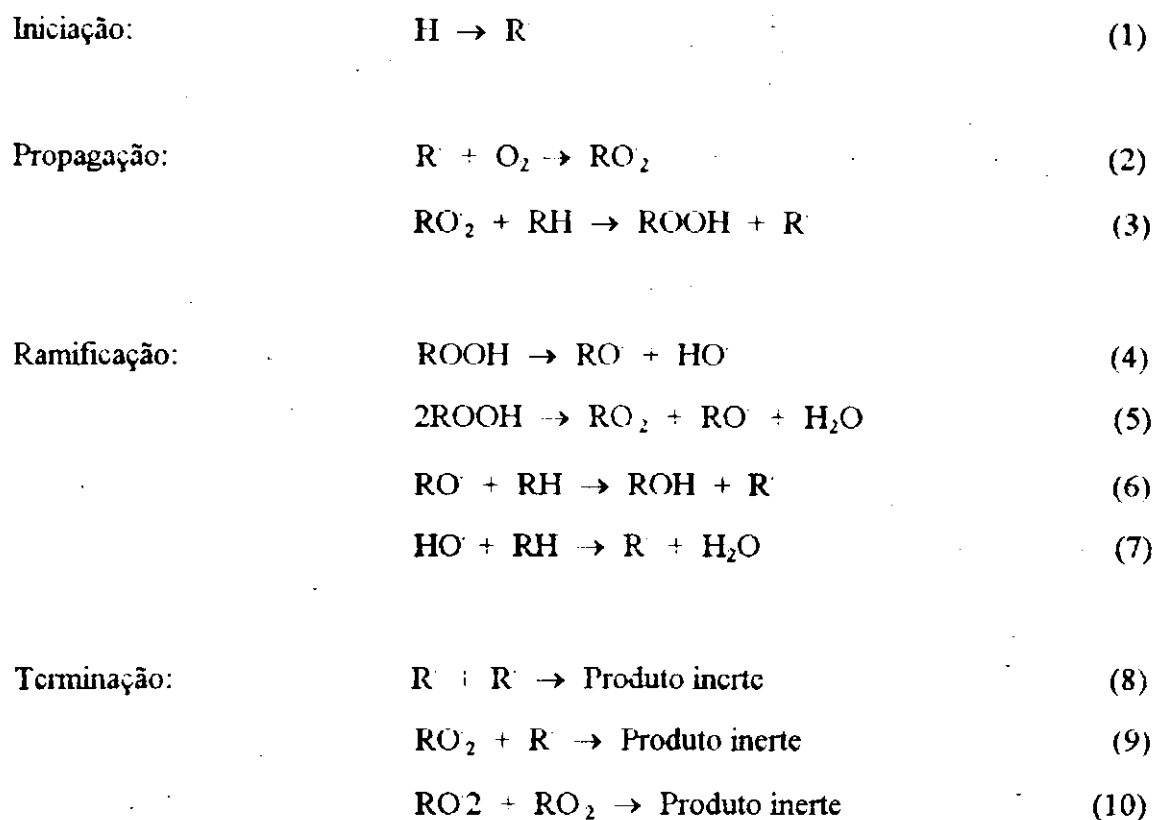


Figura 2- Oxidação por mecanismo em cadeia via radicais livres.

A perda de propriedades físicas e mecânicas no PP é uma consequência da redução drástica de seu peso molecular. Esta redução pode ocorrer através da cisão- β dos macrorradicais alcóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos. A representação deste processo de cisão de cadeia é o apresentado na Figura 3.

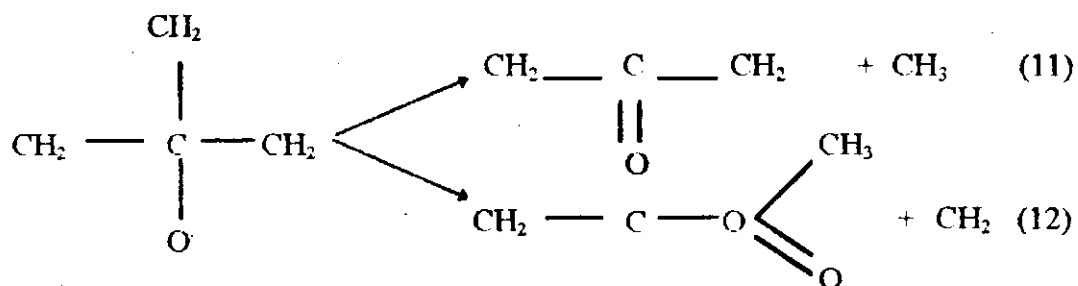


Figura 3- Processo de cisão- β do polipropileno.

Também pode haver decomposição de macro-radicais peróxi, com efeito semelhante. Desta forma é possível encontrar na degradação do PP, reações que resultam na cisão das cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas, como mostrado na Figura 3, atuando de forma competitiva. Porém o impedimento estérico imposto pelo grupamento metila associado a alta temperatura desloca o equilíbrio, favorecendo a cisão das cadeias de PP (AGNELLI & CHINELATTO, 1992).

2.5.1.2 Foto-oxidação

É geralmente assumido que o mecanismo clássico de foto-oxidação do PP ocorre por meio de reações em cadeia via radicais livres (VINK, 1983).

Os polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como é o caso do PP, teoricamente não deveriam absorver qualquer radiação UV presente na luz solar. Porém, na prática, durante a síntese, processamento e uso final do PP, este pode ter suas estruturas alteradas principalmente pela introdução de grupos químicos funcionais, capazes de absorver radiação na região do UV e produzir radicais livres, contribuindo para a iniciação do processo foto-oxidativo. Sabe-se atualmente que os fotoiniciadores mais importantes para o PP são os hidroperóxidos. Seguindo uma ordem decrescente de importância tem-se os resíduos catalíticos como os resíduos de titânio, compostos aromáticos polinucleares, insaturações e a formação de complexos de transferência de carga PP-O₂ (AGNELLI & CHINELATTO, 1992).

As diferenças entre os processos foto e termo-oxidativo estão no maior caráter auto-acelerativo da foto-oxidação (uma vez que os hidroperóxidos, responsáveis por esta característica, são resultados da etapa de síntese, armazenamento e processamento) e no menor número de ciclos dos radicais formados até a terminação. Visto que, no estado sólido a mobilidade destes radicais é muito menor e portanto a probabilidade de se recombinarem ser maior (GEUSKENS, 1991). Outro aspecto importante destes

processos refere-se à heterogeneidade do grau de oxidação que ocorre em polímeros semicristalinos como é o caso do PP.

Recentemente, GUGUMUS (1990, b) propôs alterações quanto ao mecanismo e a cinética da foto-oxidação de poliolefinas, baseado em alguns dados experimentais e também na investigação de mecanismos de estabilização com aminas estericamente bloqueadas, também conhecidas por HALS ("Hindered Amine Light Stabilizers") (GUGUMUS, 1990a; GUGUMUS, 1990b). O autor propôs que o mecanismo de foto-reação envolvendo a interação entre o macro-radical peróxi e o átomo de hidrogênio da cadeia polimérica é do tipo transferência de carga. No caso do polipropileno, o macro-radical peróxi formado nas etapas iniciais será principalmente, terciário. Entretanto, o segundo macro-radical formado na foto-reação pode ser terciário, secundário ou primário uma vez que a foto-reação não é seletiva quanto à natureza do segundo radical, sendo determinada estatisticamente pela quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários, secundários e primários disponíveis.

Com as alterações propostas para o mecanismo de foto-oxidação de poliolefinas, GUGUMUS (1990b) consegue englobar não apenas os possíveis produtos para uma clássica reação de abstração de H, mas novos produtos resultantes das diferentes interações bimoleculares. Assim explica-se a quantidade relativamente alta de produtos de oxidação formados ao longo do processo foto-oxidativo quando comparado ao termo-oxidativo.

A etapa de terminação também sofre algumas mudanças importantes. Além das reações de terminação usualmente empregadas para poliolefinas expostas à radiação UV, mostradas na Figura 4, duas novas possibilidades de terminações devem ser observadas, devido à presença dos radicais hidropoxi. A primeira terminação envolve a interação entre dois radicais hidropoxi:



e a segunda entre o radical hidroperoxi e o macro-radical peroxi:

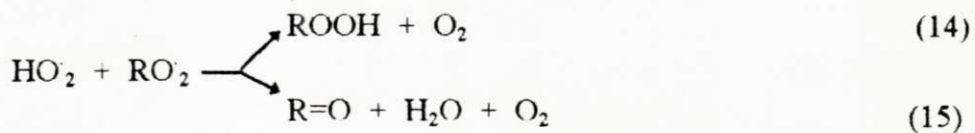


Figura 4-Etapas de terminação para a foto-oxidação de poliolefinas.

A segunda reação é a mais importante pois mostra uma possibilidade de terminação para o polímero. De fato, a terminação entre os dois macro-radicais é pouco provável no estado sólido se ambos não forem próximos.

Estas dificuldades podem ser superadas através da interação de um macro-radical com um radical de baixo peso molecular, apto a migrar dentro da matriz polimérica.

Assim, teorias tem sido desenvolvidas para tentar abranger todos os fenômenos que acontecem durante as reações de oxidação de polímeros influenciadas ou não pela presença de cargas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

As propriedades de um compósito dependem fortemente da natureza da matriz, do tipo, características e concentração da carga e das condições de processamento adotadas. Vários são os trabalhos que versam sobre os efeitos destes fatores nas propriedades finais de compósitos de matriz polimérica (RABELLO, 1989; LARANJEIRA, 1992; SILVA, 1992; RAMOS, 1994; SILVA, 1995). De um modo geral, a incorporação de cargas minerais rígidas a polímeros termoplásticos provoca aumento acentuado no módulo elástico e redução na resistência ao impacto e alongamento na ruptura enquanto que a resistência mecânica poderá aumentar ou diminuir, dependendo do efeito reforçante da carga e do grau de adesão entre as fases. Estes fatores por sua vez, dependem da porosidade, razão de aspecto e da afinidade química entre os componentes do sistema. Cargas minerais podem ainda agir como fortes agentes nucleantes para polímeros, alterando a sua microestrutura e, por conseguinte, as suas propriedades mecânicas. Um outro efeito da adição de cargas a polímeros é que estas podem catalizar a degradação da matriz polimérica. (KOCKOTT, 1989; GACHTER & MULLER, 1985; SCHODENBUG, 1988; RAMOS, 1994).

A seguir será feita uma breve revisão do estudo da arte sobre compósitos à base de polipropileno, visto que, no presente trabalho o efeito da estabilização da matriz nas propriedades de compósitos de PP/atapulgita sujeitos a envelhecimento térmico e natural são investigadas.

3.1. Compósitos

O talco vem sendo usado como carga para o PP há mais de dez anos (SCHOBER, 1991). Os compósitos de PP/talco são amplamente usados pelas indústrias

automotivas e de eletrodomésticos pois a carga é barata, abundante, pouco abrasiva e de fácil incorporação com os equipamentos e técnicas convencionais de processamento e moldagem. Os resultados indicam que o talco age como forte agente nucleante ao polipropileno e que, apesar de não ser possível modificar a sua superfície por acoplamento com agentes silano, há grande interesse em sua utilização pois é carga barata, abundante e que confere ao PP um conjunto de propriedades bastante interessante. Estes estudos mostraram que a resistência mecânica é pouco afetada enquanto que o módulo elástico em flexão chega a triplicar quando 40% em peso de talco é adicionado ao PP, e que apesar das propriedades de impacto da matriz serem reduzidas, ainda permanecem em níveis aceitáveis para aplicações automotivas (DELPHIN, 1991).

MORALES & WHITE (1988) fizeram um estudo comparativo sobre as propriedades mecânicas de compósitos de PP/cargas minerais e mostraram que as propriedades mecânicas dos compósitos de PP/talco são superiores às de PP/sepiolita. Segundo os autores, este efeito é decorrência da orientação das partículas de talco durante o processo de moldagem, evidenciado por análise microscópica. A orientação paralela à direção do fluxo fornece reforço na direção do eixo da barra e pode-se esperar melhoria das propriedades tensais uniaxiais medidas nesta direção. Ficou evidenciado que a sepiolita não apresenta esta forte tendência à orientação.

Propriedades tensais de compósitos de PP/caulim foram avaliadas na proporção de 0-40% por MAITI & LOPEZ (1992). Estes mostraram que o módulo de flexão aumentou com a concentração de carga enquanto o alongamento na ruptura e a resistência à tração diminuíram. O aumento do módulo de flexão foi atribuído à restrição na mobilidade molecular do polímero imposta pelas partículas de caulim. O decréscimo no alongamento foi também um efeito desta restrição e o decréscimo na resistência à tração atribuído é devido ao caulim ser uma carga particulada e inerte não podendo, portanto, transferir tensões.

HAWLEY (1983) estudou as micas (flogopita e moscovita) como cargas potenciais para termoplásticos. Estas cargas são lamelares e podem apresentar razão de

aspecto variando de 5 a 40, podendo portanto atuarem como cargas reforçantes. O autor concluiu que as micas quando delaminadas em finas plaquetas com elevada razão de aspecto aumentam significativamente o módulo dos materiais compósitos e que este aumento é superior ao obtido com o talco, provavelmente devido à razão de aspecto maior. Outro fator importante é que as micas são cargas passíveis de sofrerem reações de acoplamento com agentes silano e que, neste caso, melhoras significativas na resistência à tração dos compósitos também são obtidas (CHIANG & YANG, 1988).

A necessidade de se desenvolver materiais compósitos com boa relação propriedades/custos tem resultado no estudo da viabilidade e conveniência da utilização de cargas não convencionais. Além das cargas citadas anteriormente (carbonato de cálcio, caulim e talco), a mica (TROTIGNON, 1991), a volastonita (TROTIGNON, 1991; JIAN et al., 1992), a sepiolita (ACOSTA et al., 1986; MORALES, 1988) e a atapulgita (RABELLO, 1989; LARANJEIRA, 1992 ; RAMOS, 1994) também têm sido utilizadas como elemento de reforço em matrizes poliméricas. O custo da carga e seu efeito no preço e propriedades finais do compósito afeta fortemente a sua escolha.

Como citado anteriormente, a sepiolita, que é um argilomineral do grupo da atapulgita, foi estudada por ACOSTA et al. (1986). Estes autores observaram que a sepiolita é uma carga adequada para utilização em termoplásticos devido às boas propriedades de adesão e compatibilidade com a matriz de PP e que isto é verdade tanto para a sepiolita tratada como para a não tratada. A sepiolita, por possuir grupos funcionais hidroxila na sua superfície, permite uma gama de modificações superficiais que alteram a sua adesão às matrizes termoplásticas em maior ou menor grau (ACOSTA et al., 1986; MORALES & WHITE, 1988), alterando portanto as propriedades finais do compósito. MORALES & WHITE (1988) observaram que a sepiolita é um nucleante heterogêneo para o PP, aumentando o grau de cristalinidade da matriz e, conseqüentemente, alterando suas propriedades.

A volastonita (silicato de cálcio) é outra carga amplamente usada como reforço para termoplásticos (TROTIGNON, 1991; JIAN et al., 1992). Estes autores concluíram

que os compósitos contendo este mineral apresentam boas propriedades de tração devido tanto à sua forma acicular e razão de aspecto quanto à boa adesão interfacial com as matrizes utilizadas, entre elas o polipropileno.

Estudos sobre a utilização da atapulgita como carga para compósitos de matriz termoplástica foram feitos por RABELLO (1989) que verificou as potencialidades da atapulgita, como elemento de reforço para o PP e fez uma análise comparativa de algumas propriedades de compósitos de PP/atapulgitas com propriedades de outros compósitos de PP comumente utilizados. RABELLO (1989) estudou também a influência da taxa de deformação no ensaio de tração, tratamentos superficiais da atapulgita com ácido clorídrico e efeito do tratamento térmico de recozimento nas propriedades de compósitos moldados por compressão. Concluiu que a atapulgita age como forte nucleante e que é carga reforçante para o polipropileno e que tratamentos térmicos e superficiais lograram melhorar um pouco estas propriedades, o que foi atribuído à melhora na adesão entre os componentes do sistema ou a alterações na sua microestrutura. LARANJEIRA (1992) estudou o efeito da incorporação da atapulgita tratada com um agente de acoplamento (titanato) nas propriedades mecânicas de compósitos à base de PP moldados por injeção. Ficou evidenciado que estes tratamentos foram ineficazes em promover melhora na adesão do sistema e, por conseguinte, nas suas propriedades mecânicas.

SILVA (1992) estudou o efeito da incorporação de atapulgita tratada com ácido clorídrico e ácido nítrico nas propriedades mecânicas de compósitos à base de polietileno de baixa densidade moldados por compressão. Seus estudos indicaram que o tratamento ácido promove discreto aumento nestas propriedades, resultado de uma melhor adesão carga/matriz.

SILVA (1995) avaliou a influência de diferentes tratamentos superficiais na atapulgita com agentes de acoplamento silano. Seus estudos mostram que as propriedades destes compósitos decrescem com a maioria dos tratamentos que tiveram efeito

lubrificante para os compósitos de PP/atapulgita, contrariando alguns dos resultados obtidos anteriormente por RABELLO (1989).

RAMOS (1994) avaliou os efeitos da adição de atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de PP moldados por injeção. Concluiu que a atapulgita provoca aumento nas propriedades mecânicas destes compósitos e que age como forte nucleante heterogêneo para o PP. Estes estudos mostraram também que boas propriedades mecânicas foram obtidas quando da otimização do processo de mistura, através da extrusão em dupla-rosca, (RAMOS & BAUMGARTNER, 1993). RAMOS (1994) também verificou que a atapulgita tem grande influência na estabilidade termo e foto-oxidativa do PP o que foi atribuído à presença de ferro nesta carga que absorve a luz ultravioleta induzindo reações foto-químicas secundárias, acelerando a foto-oxidação do PP. 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 PP (muito sensíveis aos efeitos de temperatura) acarretam drásticas alterações na sua estrutura molecular, levando a produtos não uniformes e com propriedades mecânicas indesejáveis (HENNINGER et al., 1993; HERBST et al., 1993). A baixa estabilidade térmica e foto-oxidativa dos compósitos PP/atapulgita levou à realização deste estudo sobre a incorporação de estabilizantes (térmicos e à luz) nas propriedades a longo termo dos compósitos de PP/atapulgita.

3.2 Estabilização

Diversos trabalhos têm sido reportados ao longo dos anos a respeito da estabilização de compósitos poliméricos, principalmente de PP/cargas minerais. Neste ítem falaremos a respeito de alguns destes trabalhos.

LA MANTIA (1986), em estudo sobre a estabilidade oxidativa de PP sujeito a diferentes condições de processamento e extrusões sucessivas, comprovou que a

resistência às intempéries dos materiais poliméricos depende fortemente das condições de processamento. Assim, quanto maior o tempo de processamento e taxa de cisalhamento aplicada, menor a estabilidade. Além disto, ficou evidenciado que a presença de oxigênio durante o processamento provoca forte decréscimo na estabilidade do polipropileno. Assim, as operações de processamento realizadas a altas taxas de cisalhamento com polímeros de alto peso molecular levam a produtos finais com pouca resistência às intempéries. Este decréscimo da resistência às intempéries torna-se bem mais preocupante se o processamento ocorrer na presença de O_2 ou se grupos polares forem introduzidos com a reciclagem de polímeros degradados.

SEVERINI et al. (1988) concluíram que quando o PP é estabilizado adequadamente, há uma forte redução de sua oxidação inicial quando exposto ao intemperismo. As propriedades mecânicas começam a decrescer rapidamente entre 700 e 1000 horas de exposição, quando a formação dos radicais carbonil é acelerada. As principais reações de degradação são provavelmente cisões- β da cadeia e formação de radicais macroalcoxi formados pela foto-decomposição de hidroperóxidos.

GORELIK et al. (1993), em estudos sobre a degradação do PP iniciada por irradiação por raios-gama na presença e na ausência de oxigênio tentaram diferenciar o efeito da cisão direta da cadeia provocada pela fragmentação de macro-radicaís peroxi. Os autores quantificaram a dependência da taxa de degradação com a intensidade de irradiação levando em conta características específicas da cisão de cadeia na presença ou ausência de oxigênio e de um inibidor (ionol). Concluíram que, para o modelo proposto, sob certas doses de irradiação, quanto maior a intensidade da irradiação, menor a destruição da matriz. Os autores apontam para a importância desta conclusão e suas implicações na esterilização de instrumentos de polipropileno utilizados na área médica, como é o caso das seringas de injeção.

WILLIAMS et al. (1993) realizaram estudos sobre a estabilidade termo-oxidativa de PEBD linear. Investigaram os efeitos de várias condições de reação termo-oxidativa entre 110 e 420°C e concluíram que o teor de oxigênio incorporado aumentou

consideravelmente a temperaturas acima do ponto de fusão do PE, decrescendo a altas temperaturas. O peso molecular, por outro lado, apresentou comportamento inverso, ou seja, até o ponto de fusão, decresceu; aumentando posteriormente. Este comportamento foi atribuído à ocorrência de reações de oxidação com o aumento de temperatura até o ponto de fusão do PEBD onde a cisão de cadeia seria o mecanismo predominante. À medida em que a temperatura fosse elevada, a volatilização de pequenas moléculas contendo oxigênio nos produtos de degradação passariam a ocorrer, promovendo a formação de ligações entre estas cadeias provocando o decréscimo no teor de oxigênio e aumento no peso molecular do produto final.

SEVERINI et al. (1993) estudaram o efeito da degradação ambiental do PEBD por espectroscopia no ultravioleta. Concluíram que a degradação do mesmo em ambiente natural ou em condições simuladas ocorre com a queda das propriedades físico-mecânicas e com grandes mudanças nas propriedades químicas. A foto-oxidação do polímero gera grupos vinil, carboxil, carbonil e ésteres na matriz. A identificação seletiva destes grupos funcionais, que estão presentes a baixas concentrações nas amostras envelhecidas, pode ser obtida através de espectroscopia UV. Esta técnica é mais efetiva que espectroscopia infravermelha para revelar grupos funcionais tais como os α - β carbonil insaturados, sobre os quais trabalhos anteriores atribuem uma participação especial na iniciação de reações de foto-oxidação de poliolefinas (AMIN, 1975; ALLEN, 1976) e de poliamidas (ALLEN, 1984).

DAY (1990) estudou a influência da adição do pigmento dióxido de titânio na degradação e estabilização de plásticos submetidos ao intemperismo natural. Concluiu que devido à habilidade deste pigmento em agir simultaneamente como termo e foto-catalisador mas também como absorvedor de luz, os pigmentos de titânio têm um efeito significativo no envelhecimento de plásticos especialmente quando expostos à luz solar. A degradação foto-catalítica pode ser minimizada através da modificação superficial do pigmento por deposição de sílica e alumina hidratadas. Para uma boa retenção de propriedades mecânicas em plásticos a serem utilizados em aplicações externas, DAY

(1990) sugere a utilização de pigmento recoberto juntamente com antioxidantes e fotoestabilizantes.

IVANOV et al. (1990) estudaram a estabilização de polímeros por meio de estabilizantes à luz à base de aminas bloqueadas (HALS). Concluíram que a eficiência destes estabilizantes pode ser significativamente melhorada através de misturas sinérgicas de diferentes estabilizantes, o que é importantíssimo para resolver problemas práticos de estabilização à luz. Além disso, os autores alertam para o fato que se deve levar em conta um possível antagonismo entre antioxidantes e outros aditivos comumente adicionados aos polímeros. Concluíram que, em sistemas com maior percentagem de antioxidantes, maiores efeitos sinérgicos podem ser obtidos e o antagonismo reduzido.

ZAMOTAEV et al. (1993) estudaram a influência de antioxidantes na termo-oxidação de PE foto e termo-reticulado. Antioxidantes são geralmente usados para prevenir a termo-oxidação, que é a causa principal da degradação das poliolefinas na faixa de 100-200°C. O mecanismo determinante na eficiência dos antioxidantes é sua habilidade em capturar macro-radicaís, prevenindo as reações de oxidação da cadeia. Os autores concluíram que antioxidantes fenólicos e IRGANOX 1010 podem ser usados como estabilizantes eficientes para o PE foto e termo-reticulado. O antioxidante adequado deve ser selecionado entre os vários tipos existentes no mercado e o processo de reticulação deve ser otimizado para manter sua atividade termoequilizante.

ALBERTSSON & CARLSON (1993) desenvolveram estudos sobre maneiras de adequar polímeros ao meio-ambiente. Com o uso crescente dos materiais poliméricos nas mais variadas aplicações, tem surgido uma infinidade de problemas relacionados à poluição ambiental pois a maioria dos polímeros sintéticos não é biodegradável. Assim, estes autores estudaram maneiras de acelerar a degradação foto-oxidativa de polímeros como o PE e o PS. Concluíram que, para obter polímeros adaptáveis ao meio-ambiente pode-se: incorporar complexos de metais de transição; polimerizar etileno na presença de monóxido de carbono; adicionar grupos cetônicos ao PE ou ao PS ou então utilizar biopolímeros (amidos) como aditivos. Neste último caso, que por sinal foi o método mais

eficiente dentre os investigados, os biopolímeros podem ser atacados por microorganismos, resultando num material frágil com uma área superficial mais propensa a auto-oxidação.

GIJSMAN (1994) realizou trabalhos sobre o uso de aminas estericamente bloqueadas (HAS) como estabilizantes para o polipropileno. Segundo o autor, um dos problemas com este tipo de estabilizante é que a sua eficiência depende da temperatura, sendo maior a baixas temperaturas (100°C), estudos sobre o seu desempenho exigem tempos prolongados e que as propriedades mecânicas de PP assim estabilizados decrescem lentamente com o tempo, ao contrário do que acontece com os antioxidantes fenólicos. Isto é devido aos diferentes mecanismos de atuação entre o HAS e os antioxidantes fenólicos, bem como às mudanças no mecanismo de degradação do PP com a temperatura. O HAS é capaz de evitar a degradação de aldeídos, formados a baixas temperaturas, mas não a de hidrocarbonetos que ocorrem a altas temperaturas. O autor atribui o leve decréscimo das propriedades mecânicas de PP estabilizado por HAS à oxidação do polímero, ocorrida durante o processamento.

GUGUMUS (1994) também realizou estudos sobre o mecanismo de estabilização do HAS em relação ao dos estabilizantes fenólicos. Concluiu que enquanto os estabilizantes fenólicos apresentam um período de indução bem caracterizado durante o qual não ocorre praticamente degradação do polímero, seguido de degradação muito rápida e falha catastrófica, com os estabilizantes HAS, em temperaturas acima de 100°C, não ocorre período de indução bem caracterizado. A degradação oxidativa começa como início do envelhecimento térmico, mas sua velocidade diminui com o aumento da concentração de HAS. O desempenho destes dois antioxidantes depende da sua concentração e do critério de teste. Se o critério for as propriedades físico-mecânicas de materiais levemente degradados o desempenho dos antioxidantes fenólicos é favorecido ao passo que para a degradação avançada o HAS será favorecido. O HAS ainda apresenta a vantagem de, sob certas condições, aumentar a sua eficiência linearmente

com a concentração, enquanto que os antioxidantes fenólicos aumentam a sua eficiência com a raiz quadrada da concentração.

CHMELA & HRDLOVIC (1993a) sintetizaram e estudaram a eficiência de uma nova classe de estabilizantes à luz de alto peso molecular (HALS) baseada em terpolímeros e copolímeros contendo uma unidade sensível e outra de estabilização à luz em sua estrutura, como estabilizantes para o PP. Concluíram que sob irradiação a eficiência de estabilização depende do teor da unidade sensível à luz e que, quanto maior o seu teor, maior a eficiência de estabilização. Este comportamento foi atribuído à decomposição do estabilizante e à formação de fragmentos mais móveis, capazes de migrar para a superfície da amostra, protegendo-a.

QAYYUM & WHITE (1993) fizeram um estudo comparativo sobre a degradação das propriedades mecânicas de polipropileno estabilizado por negro de fumo e por HALS. Observaram que ambos os estabilizantes foram eficazes e, enquanto o material estabilizado por HALS deteriorou lentamente no primeiro ano e degradou rapidamente no segundo, o estabilizado por negro de fumo exibiu comportamento oposto, tendo mantido sua ductilidade mesmo após oito anos de exposição ao intemperismo natural em Jeddah, Arábia Saudita. Concluíram que a degradação próxima à superfície provoca a formação de fissura superficiais mas que a fratura nem sempre é nucleada na superfície. A degradação no interior da amostra ocorre muito mais lentamente mas pode ser suficiente para alterar o modo de fratura no caso de PP estabilizado HALS. No que se refere às propriedades de fratura é melhor que os danos sejam concentrados na região superficial e não na sua espessura.

YACHIGO et al. (1993) fizeram um estudo sobre a influência da estrutura de estabilizantes térmicos à base de fenóis acrílicos (Sumilizer GM e GS produzidos pela GM) na estabilidade térmica e descoloração de polímeros SBS e polibutadieno. Investigaram o efeito de diferentes estabilizantes comerciais e de compostos modelo. Concluíram que o estabilizante GS é mais eficaz do que o GM tanto na estabilização térmica quanto na estabilização à descoloração oxidativa. Isto foi atribuído à estrutura

daquela estabilizante (GS) que é mais bloqueado estericamente e que tem mais grupos alquila terciários que evitam a formação de produtos coloridos na sua degradação.

XINGZHOU HU et al. (1994) avaliaram as propriedades de compósitos de PP/cargas minerais e da influência destas cargas (talco e carbonato de cálcio) na eficiência de estabilizantes termo e foto-oxidativos. Concluíram que a incorporação de cargas provocou decréscimo na eficiência de todos os estabilizantes investigados e atribuíram este comportamento à adsorção de moléculas de estabilizante na superfície da carga.

RYSAVY & TKADLECKOVA (1992) estudaram a foto-oxidação de compósitos de PP carregados com talco e carbonato de cálcio, comparando a profundidade da camada superficial decomposta em cada compósito em função do teor e tipo de carga e do efeito de estabilizantes nestas composições. Os autores concluíram que a degradação de PP estabilizado como uma consequência da exposição à luz UV ocorre rapidamente durante os estágios iniciais. A espessura da camada degradada depende da concentração de aditivos protetores e em menor grau, da concentração de carga. O negro de fumo é capaz de estabilizar os compósitos pelo menos uma ordem de magnitude a mais do que o dióxido de titânio. Os estabilizantes HALS, se empregados sozinhos, oferecem proteção limitada aos compósitos de PP, sobretudo os de PP/talco, expostos à radiação UV. Por outro lado, as combinações de pigmentos/HALS são altamente eficientes na estabilização UV de todos os compósitos investigados e, neste caso, baixas concentrações de pigmento são requeridas.

CHMELA & HRDLOVIC (1992) estudaram a eficiência de HALS em PP. Concluíram que para se conseguir uma ótima eficiência estabilizante de aditivos para polímeros, é necessário estabilidade de processamento, ou seja, habilidade para preservar a alta atividade durante o processamento térmico e estabilidade a longo prazo, ou seja, habilidade em manter sua atividade por um longo tempo de forma ativa. Segundo os autores, dependendo do processamento e aplicação, a eficiência é aumentada com o peso molecular do estabilizante.

CHMELA et al. (1993b) estudaram o efeito de combinações de fosfitos com HALS, em misturas e numa única molécula, na estabilização térmica e foto-oxidativa de filmes de polipropileno. Os autores observaram um forte efeito sinérgico para a molécula de estabilizante contendo partes HALS e fosfito enquanto que, para as misturas, efeitos sinérgicos, antagonísticos ou aditivos foram observados. Ficou evidenciado que a eficiência das misturas depende da natureza química do fosfito e da estrutura dos HALS utilizado, bem como da proporção entre os componentes. Ficou demonstrado que, se combinados adequadamente, os sistemas HALS/fosfito podem agir como bons estabilizantes à luz e excelentes estabilizantes térmicos.

TORIKAI et al. (1990) estudaram a fotodegradação e os fatores que afetam a foto-estabilidade do PE. Para tanto, irradiaram filmes de PE com distintas densidades e seguiram o processo fotodegradativo por espectroscopia no ultra-violeta e no infravermelho e pelas propriedades mecânicas e formação de géis. Concluíram que a formação de sub-produtos oxigenados é favorecida com o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e que a taxa de formação destes produtos aumenta com o decréscimo da densidade dos polietilenos. Esta mesma tendência foi observada na formação de géis que foi maior para os produtos de menor densidade. O alongamento na ruptura mostra que materiais mais frágeis foram obtidos com os polietilenos de menor densidade e os resultados mostram que a densidade (ou cristalinidade) e o tamanho dos cristais do polietileno exercem forte influência na sua foto-estabilidade.

PASTERNAK (1995) estudou a modificação da superfície do PP por uma combinação de foto-oxidação e reações de foto-substituição. Desenvolveu um processo foto-oxidativo eficiente para aumentar a molhabilidade da superfície de polipropilenos por inserção de grupos ácido, ester e amida. Para tanto, embebeu filmes de PP em álcoois ou aminas antes da sua irradiação por UV/EB (feixe eletrônico). Concluiu que em todos os casos a foto-oxidação precede a foto-substituição e que maior molhabilidade é obtida para os produtos irradiados na presença de aminas, gerando grupos amida, sem que a morfologia em massa fosse alterada. Segundo o autor, este processo deve facilitar a

fabricação de membranas compostas de barreiras hidrofílicas sobre suportes hidrofóbicos como é o caso do polipropileno.

SCHEIRS et al. (1995) estudaram a técnica de absorção de oxigênio como medida de oxidação de poliolefinas. Concluíram que esta técnica é, em princípio, o método mais direto para se avaliar a degradação de um polímero e que, com sensores modernos, é possível medir a absorção de oxigênio a níveis de 2×10^{-5} mol O_2 /Kg de polímero. Contudo, o método é afetado por efeitos térmicos e nos casos de serem formados grandes quantidades de produtos voláteis na oxidação, perdendo precisão. Outra desvantagem do método é que somente uma amostra pode ser oxidada no aparelho enquanto que em ensaios de envelhecimento e de espectroscopia no infra-vermelho várias amostras podem ser testadas num espaço de tempo relativamente pequeno. Apesar disto, o autor demonstra que, usado adequadamente e interpretado criteriosamente, este método gera os dados mais confiáveis para se avaliar a estabilidade de um polímero.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Introdução

Neste capítulo, serão descritos os materiais e a metodologia empregados na preparação e caracterização dos compósitos em estudo.

4.2 Materiais

4.2.1 Matriz Polimérica

O polímero utilizado como matriz foi o polipropileno HF-36 (homopolímero) na forma de pó, fornecido pela Polibrasil S.A. Indústria e Comércio, Camaçari-BA. Este polipropileno é aditivado com uma pequena quantidade (2pcr) de antioxidante primário, pertencente à classe dos fenóis estericamente bloqueados e antioxidante secundário, pertencente à classe dos fosfitos, na proporção de 1:2, para estabilidade na estocagem.

As propriedades físico-mecânicas apresentadas pelo PP HF-36 são as descritas na Tabela 1. Estes dados são valores médios obtidos no laboratório da Polibrasil S.A., conforme reportado por RAMOS (1994).

Tabela 1 - Propriedades físico-mecânicas do polipropileno HF-36

PROPRIEDADES	POLIPROPILENO HF-36
Resistência à tração no escoamento (MPa)	28,90
Módulo de flexão (GPa)	1,34
Resistência ao impacto (J/m)	21,00
Temperatura de fusão (°C)	161,90
Temperatura de cristalização (°C)	103,80
Grau de cristalização (%)	55,60
Índice de fluidez (g/10 min)	27,00

4.2.2 Carga

A carga utilizada neste estudo foi a atapulgita, fornecida pela União Brasileira de Mineração (UBM), Campina Grande-PB e proveniente de Nova Guadalupe-PI. Esta carga, utilizada sem qualquer tratamento, foi caracterizada anteriormente, pela técnica de análise química (RAMOS, 1994). Os resultados desta análise indicados na Tabela 2 mostraram que a atapulgita é composta basicamente por óxido de silício (SiO_2) e apresenta em sua composição teores consideráveis dos óxidos de alumínio (Al_2O_3), magnésio (MgO) e ferro (Fe_2O_3).

Tabela 2 - 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

4.2.3 Estabilizantes

Os estabilizantes utilizados foram o TINUVIN 327 e o TINUVIN 791-FF, fornecidos pela Ciba-Geigy Química S.A., São Paulo-SP.

4.2.3.1 TINUVIN 327

Pertence ao grupo dos Benzotriazóis substituídos que conferem protecção aos polímeros contra a radiação ultravioleta. É designado 2(2- hidroxí-3,5-ditercbutilfenil)-5-cloro-benzotriazol, sua estrutura química é apresentada na Figura 5, e apresenta as seguintes propriedades: peso molecular de 358 g/mol; aspecto de pó levemente

amarelado; ponto de fusão na faixa de 154 a 158°C e peso específico de 1,26 g/cm³ a 20°C. Estas boas propriedades (estabilidade ao calor e à luz, baixa volatilidade, boa cor e resistência à lavagem) tornam o TINUVIN 327 extremamente útil para a estabilização de poliolefinas, poliésteres curados a frio e PVC (Divisão de Aditivos, Ciba-Geigy Química S.A., 1994).

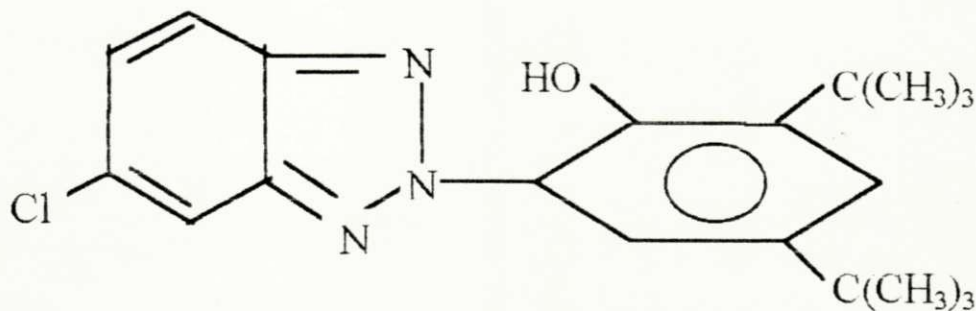


Figura 5- Estrutura química do TINUVIN 327.

4.2.3.2 TINUVIN 791-FF

O TINUVIN 791-FF é composto de uma mistura sinérgica de estabilizantes à luz ultravioleta pertencentes à classe das aminas estericamente bloqueadas. Sua composição química resulta de uma mistura de Poli-{{6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)-imino]-1,3,5-triazina-2,4-diil} [2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-imino]} e BIS(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato. Em outras palavras, o TINUVIN 791-FF é uma mistura física dos produtos CHIMASSORB 944 e TINUVIN 770 (50% de cada um), cujos pesos moleculares são [602]_n, n= 4-6 e 481g/mol, respectivamente. As estruturas químicas do CHIMASSORB 944 e TINUVIN 770 estão apresentadas respectivamente nas Figuras 6 e 7. Outras propriedades apresentadas por este estabilizante são: aspecto de grânulos

brancos a levemente amarelados; temperatura de início de fusão de 55 °C e peso específico de 1 a 1,2 g/cm³ a 20°C. Seu campo de aplicação inclui poliolefinas e copolímeros olefinicos (Divisão de Aditivos, Ciba-Geigy Química S.A., 1994).

Devido a sua alta eficiência, o TINUVIN 791-FF é indicado especialmente para a estabilização de artigos espessos, como os destinados às indústrias automobilística e eletro-eletrônica assim como para artigos de espessura fina, tais como ráfias e sacarias em PP e Polietileno de alta densidade (PEAD). Além disso, este estabilizante é eficiente como antioxidante e com isto contribui significativamente para a estabilidade prolongada das poliolefinas ao calor (Divisão de Aditivos, Ciba-Geigy Química, 1994).

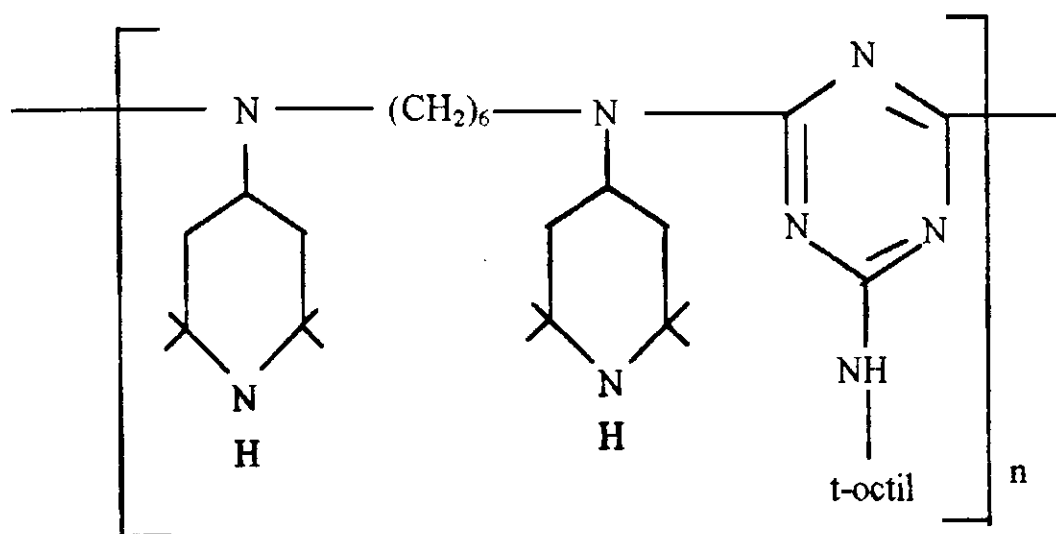


Figura 6- Estrutura química do CHIMASSORB 944.

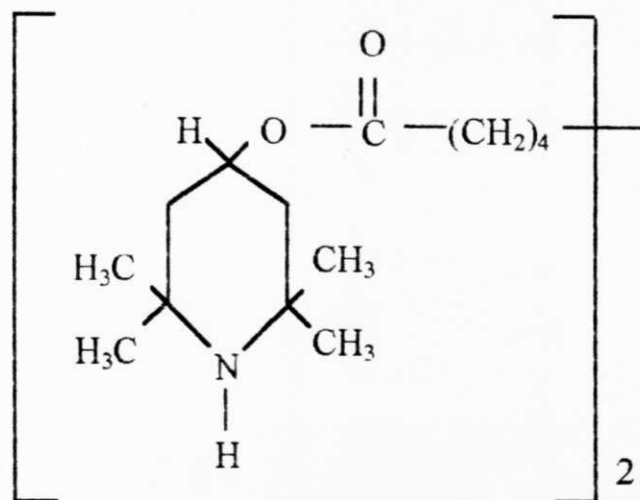


Figura 7- Estrutura química do TINUVIN 770.

4.3 Preparação das Formulações

As composições e concentrações dos aditivos (estabilizantes-TINUVIN 327, TINUVIN 791-FF e carga-ataulgita) incorporadas ao polipropileno estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Formulações experimentais

Amostra	Polipropileno (g)	Atapulgita (pcr)	TINUVIN 327 (pcr)	TINUVIN 791-FF (pcr)
PP	5000	-	-	-
PP/T-327	5000	-	1,00	-
PP/T-791-FF	5000	-	-	1,00
PP/T-327/T-791-FF	5000	-	1,00	1,00
PP/ATAP	5000	5,00	-	-
PP/T-327/ATAP	5000	5,00	1,00	-
PP/T-791-FF/ATAP	5000	5,00	-	1,00
PP/T-327/T-791FF/ATAP	5000	5,00	1,00	1,00

Os aditivos utilizados em cada formulação foram individualmente pesados e misturados a frio, por tamboreamento, com o polipropileno em pó¹. Depois de 45 minutos de mistura a frio, foi realizada a mistura a quente (mistura distributiva) em extrusora dupla-rosca do Reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler (com uma razão L/D de 25 e matriz capilar de diâmetro médio de 1mm), operando a 60 rpm e com um perfil de temperatura 175, 185, 195, 195 e 195 °C nas zonas de 1 a 5, respectivamente.

¹A atapulgita, antes de ser incorporada ao PP, foi passada em peneira ABNT nº 200 (D = 75µm) e seca em estufa a 110 ± 5°C durante 48h.

Através da extrusão das amostras, foram obtidos monofilamentos, de secção circular e com diâmetro médio de 1,5mm. Estes foram resfriados à temperatura ambiente e triturados em moinho de facas, visando a obtenção de grânulos com tamanho médio de 3.0 mm. Os grânulos provenientes do triturador foram secos em estufa e posteriormente moldados por injeção, na forma de corpos de prova de tração tipo I segundo ASTM D-638-87b. Esta moldagem foi feita em uma injetora Battenfeld modelo FB-1450 230. As condições de injeção utilizadas estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de injeção para corpos de prova de tração tipo I

Temperatura (°C)				Pressão(MPa)			Tempo(s)			
cl.1ª Zona	cl. 2ª Zona	cl. 3ª Zona	cl. 4ª Zona	Óleo de Ref.	Injeção	Recalque	Contra- Pressão	Injeção	Recalque	Restriçmento
170	180	190	210	40	8,33	7,35	2,59	8	7	25

As outras condições de injeção utilizadas foram:

- Ciclo total de injeção de 40s
- Curso de alimentação de 36mm
- Rotação da rosca de 150 rpm
- Velocidade de injeção de 30 mm/s

4.4 Testes de Envelhecimento

As amostras moldadas por injeção na forma de corpos de prova de tração tipo I, segundo ASTM D-638-87-b, foram utilizadas para os testes de envelhecimento natural.

Para o teste de envelhecimento térmico foram utilizadas amostras na forma de discos injetados com diâmetro médio de 50mm e espessura de 1mm.

4.4.1 Envelhecimento Natural

Todos os polímeros orgânicos se degradam em maior ou menor extensão quando expostos à luz solar. Isto depende basicamente da natureza química do polímero e da presença de aditivos como pigmentos, cargas, estabilizantes, entre outros. Neste sentido, estudos da degradação de formulações poliméricas sob envelhecimento por intemperismo (degradação sob condições externas, incluindo efeitos de temperatura e umidade), são comumente conduzidos visando avaliar a fotoestabilidade das mesmas.

Este método é geralmente indicado para expor os materiais aos mais severos efeitos associados a qualquer clima específico e é usado para avaliar a estabilidade dos materiais plásticos quando expostos às intempéries (RAMOS, 1994). Para este estudo, foram utilizadas estantes de intemperismo natural, localizadas sobre uma área de revestimento natural (grama cortada baixa, limpa, longe de árvores e edifícios) em Camaçari-BA. Estas estantes são ajustadas de modo que os corpos de prova sejam montados sem tensão, em suportes de madeira inclinados 13° em relação ao plano horizontal, não havendo assim nenhuma sombra incidindo sobre qualquer amostra.

O envelhecimento natural foi realizado durante um período de até 149 dias, segundo ASTM D1435-85 e ISO 4607 e amostras coletadas e caracterizadas mecanicamente após 30, 50, 70, 128 e 149 dias de exposição. As amostras obtidas foram também caracterizadas termicamente por DSC, após 149 dias de exposição. Em ambos os estudos, os resultados obtidos foram comparados aos de amostras não envelhecidas.

4.4.2 Envelhecimento Térmico

A estabilidade termo-oxidativa de formulações de PP é frequentemente analisada pelo envelhecimento de amostras em fornos com circulação de ar. Uma temperatura de teste de 150°C é quase um padrão aceitável pela indústria de polímeros embora ela tenha frequentemente pouca relação com a temperatura de serviço real, mostrada durante a vida do PP a qual é frequentemente menor que 100°C. Neste estudo, o envelhecimento térmico das formulações de PP, foi realizado em uma estufa Brasimet-modelo B-UT 50/60 com circulação de ar, onde foram mantidas na temperatura de 150±1°C e velocidade de circulação de ar de 3m/s. As amostras foram examinadas duas vezes ao dia com intervalos máximos de 8 horas para cada investigação. Este método é importante na avaliação do desempenho de estabilizantes térmicos. Através deste teste é possível estimar a resistência do PP sob envelhecimento, acelerado por aquecimento e na presença do ar. O nível térmico deste teste é considerado suficientemente severo para causar falhas em amostras de PP por um período de tempo razoável (ASTM D1870-83). O parâmetro de teste avaliado foi o tempo de vida a 150°C, o qual é determinado por meio de inspeção visual. As amostras com superfícies amareladas e microfissuradas (quebradiças) são então consideradas degradadas termicamente.

4.5 Caracterização dos Compósitos

Os compósitos de PP/atapulgita foram caracterizados mecanicamente (resistência à tração no escoamento e na ruptura, alongamento na ruptura, módulo de flexão, resistência ao impacto e dureza), termicamente (temperatura de oxidação, temperatura de

fusão e grau de cristalinidade) e termomecânicamente (índice de fluidez e temperatura de amolecimento VICAT).

O processo de degradação, destes compósitos, foi acompanhado por meio de: (1) medidas das propriedades mecânicas (resistência à tração no escoamento e alongamento na ruptura); (2) análise térmica (temperatura de oxidação, temperatura de fusão e grau de cristalinidade) e (3) tempo de vida a 150°C. Este último parâmetro foi utilizado para acompanhar a degradação das amostras submetidas a envelhecimento térmico.

4.5.1 Caracterização Mecânica

4.5.1.1 Resistência à Tração e Alongamento

Os testes de resistência à tração e alongamento foram conduzidos em Máquina Instron modelo 1122 operando a uma velocidade de deformação de 50mm/min, temperatura de 23±2°C e umidade relativa do ar em torno de 50±5%, segundo a ASTM D-638-87b, com corpos de prova de tração tipo I (com dimensões de 115mm de comprimento, 13mm de largura e 3mm de espessura) moldados por injeção.

4.5.1.2 Módulo de Flexão

Este teste também foi realizado na máquina tipo Instron, segundo a norma ASTM D-790-86. O tipo de teste empregado foi o teste de flexão de três pontos, que é o teste padrão mais comumente usado para termoplásticos. Para este teste utilizou-se também corpos de prova de tração tipo I (ASTM D-638-87b), com as extremidades

removidas para produzir barras de secção regular, com dimensões nominais de 80mm de comprimento, 13mm de largura e 3mm de espessura. A velocidade de flexão foi de 10mm/min.

4.5.1.3 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto Izod de corpos de prova entalhados e com dimensões: 63,5 x 12,7 x 3,2mm e entalhe de 2,5mm de profundidade, foi determinada segundo ASTM D-256-87, obedecendo as tolerâncias estipuladas pela norma. Para tanto, foi utilizado uma máquina de Impacto Izod TMI modelo 43-02, com pêndulo de impacto de 2J.

4.5.1.4 Dureza

A dureza dos materiais foi determinada com base na norma ASTM D-2240-86, utilizando corpos de prova de tração tipo I. O equipamento utilizado para este fim foi um Durômetro Shore Microtest modelo 7206 D, com tempo de aplicação de carga de 3s. Foram feitas quatro determinações para cada material.

4.5.2 Caracterização Térmica

4.5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria diferencial de varredura ou calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram obtidas através do Thermal Analyst 2000 operando com a célula DSC10. Todas as amostras foram cortadas na região útil dos corpos de prova de tração. As amostras pesadas (7,4 a 7,9mg) foram colocadas em panelas de alumínio fechadas e colocadas na célula do DSC. As medidas calorimétricas foram realizadas sem purga de gás.

A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, com o equipamento operando de 50 a 400°C. Durante este aquecimento, transições exotérmicas, resultantes da degradação do polímero são registradas e a temperatura inicial da transição é uma indicação da estabilidade da resina. Os parâmetros de teste utilizados foram temperatura de oxidação, temperatura de fusão e grau de cristalinidade. Este último foi determinado de acordo com a Equação 1.

$$gc = \frac{\Delta_s^1 H_{(am)}}{\Delta_s^1 H_{(100)}} 100\% \quad (1)$$

onde: gc = grau de cristalinidade do polímero em %;

$\Delta_s^1 H_{(am)}$ = variação da entalpia de fusão da amostra;

$\Delta_s^1 H_{(100)}$ = variação da entalpia de fusão para o mesmo polímero 100%

cristalino.

4.5.3 Caracterização Termo-mecânica

4.5.3.1 Índice de Fluidez

As medidas de índice de fluidez (MFI) foram conduzidas em um Plastômetro Davenport, modelo 3, utilizando amostras extrusadas e trituradas conforme ASTM D-1238-86. As condições de teste utilizadas foram:

-temperatura do cilindro: 230°C.

-carga: 2,16kg.

4.5.3.2 Temperatura de Amolecimento VICAT

A temperatura de amolecimento VICAT foi determinada segundo ASTM D-1525-87 em uma máquina Davenport, com taxa de aquecimento de 50°C/h e peso da carga de 1kg; o fluido utilizado foi o óleo de silicone.

A metodologia de preparação e caracterização das formulações está mostrada de forma resumida no fluxograma da Figura 8.

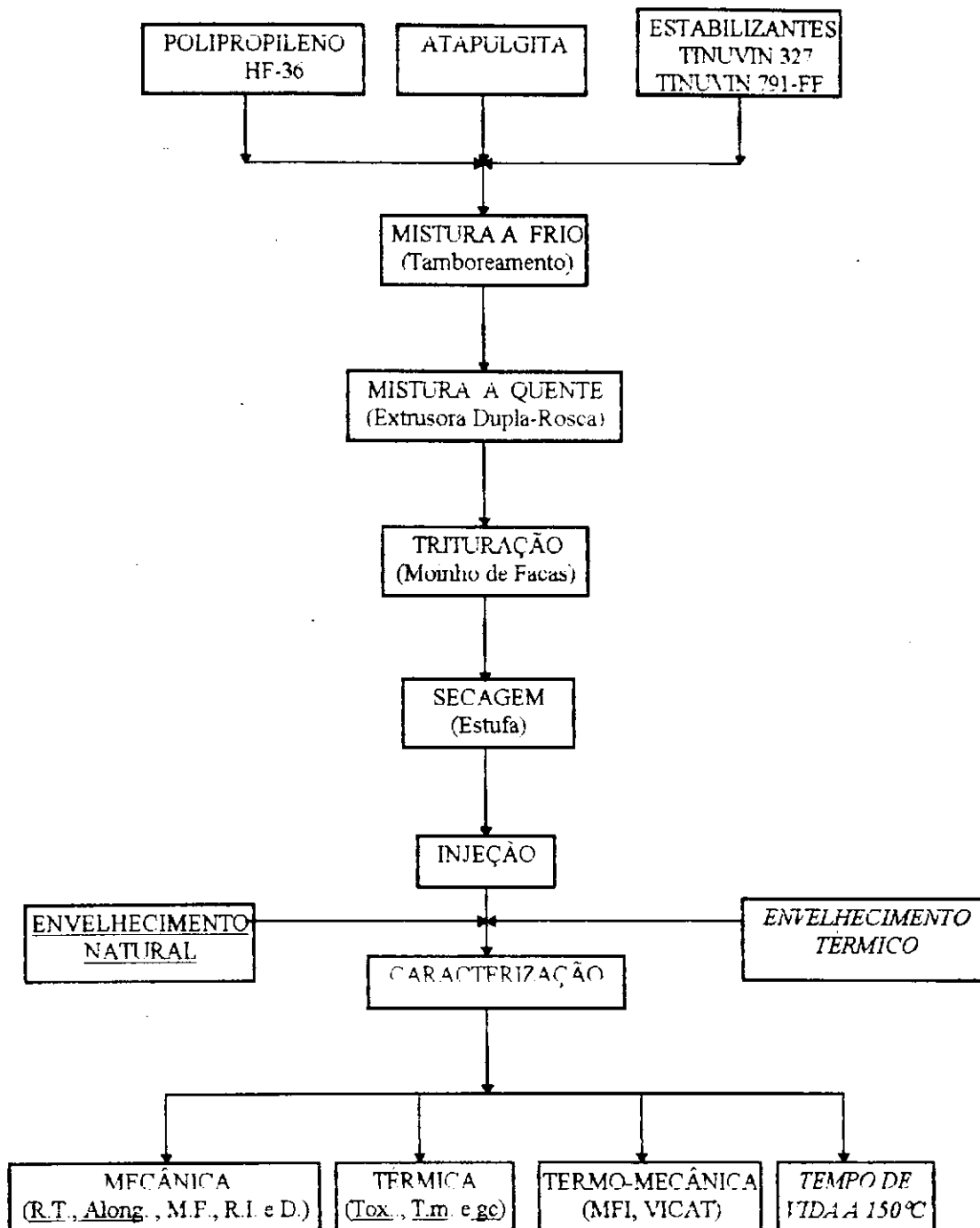


Figura 8. Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos de polipropileno/atapulgita.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

O efeito dos estabilizantes TINUVIN 327 (estabilizante à luz ultravioleta) e TINUVIN 791-FF (combinação de estabilizante à luz ultravioleta com antioxidante), na estabilidade dos compósitos de PP/atapulgita, foi avaliado através das propriedades mecânicas e térmicas apresentadas por estes materiais quando submetidos a envelhecimento natural e térmico. As amostras em estudo, antes de serem submetidas a envelhecimento, foram caracterizadas mecânica, térmica e termo-mecanicamente. Os resultados desta caracterização estão sumarizados nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente.

5.2 Caracterização Mecânica

A Tabela 5, mostra que a incorporação de 5pcr de atapulgita ao polipropileno HF-36, elevou os valores da resistência à tração no escoamento (R.T.esc.) e na ruptura (R.T.rup.) do mesmo para todas as formulações estudadas. Isto é atribuído ao efeito reforçante da atapulgita para o PP, conforme já evidenciado nos estudos realizados por RABELLO (1989), LARANJEIRA (1992), RAMOS (1994) e SILVA (1995). Estas propriedades não apresentaram mudanças significativas com a incorporação dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF, embora valores levemente mais elevados sejam observados para as amostras estabilizadas por TINUVIN 791-FF ou pela combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF.

Tabela 5- Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/atapulgita

Amostra	R. T. esc. (MPa)	R. T. rup. (MPa)	Along. rup. (%)	M. F. (Gpa)	R. I. (J/m)	Dureza Shore (D)
PP	31,56	17,59	60	1,46	22±1,6	73
PP/ATAP	32,59	19,45	48	1,93	22±1,1	75
PP/T-327	29,70	18,78	63	1,28	22±1,7	73
PP/T-327/ATAP	32,01	19,01	51	1,94	22±0,9	75
PP/T-791-FF	32,18	19,24	57	1,61	21±1,4	74
PP/T-791-FF/ATAP	33,32	19,04	54	2,02	22±1,7	75
PP/T-327/T-791-FF	32,02	19,30	72	1,60	23±1,6	72
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	32,18	19,87	70	1,90	21±1,0	74

Conforme esperado, a incorporação de atapulgita ao PP provocou diminuição no alongamento na ruptura, para todas as formulações avaliadas conforme indicado na Tabela 5, pois a incorporação de cargas rígidas a uma matriz dúctil restringe a mobilidade livre da matriz e a consequência é uma redução no alongamento. Quanto ao efeito da incorporação dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF, fica evidenciado que o TINUVIN 791-FF e a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF atuaram como protetores da termodegradação do PP e de seus compósitos, pois, nestes casos, maiores valores de alongamento na ruptura, foram obtidos (Tabela 5). A razão para isto é atribuída à capacidade que o TINUVIN 791-FF tem de proteger o polímero da termodegradação, por este conter em sua estrutura um antioxidante.

A resistência ao impacto (R.I.) do PP diminuiu com a incorporação da atapulgita. Entretanto, esta diminuição não é muito acentuada conforme pode ser observado pela Tabela 5. isto se deve provavelmente ao pequeno teor de carga (5pcr) incorporado à

matriz polimérica. Cargas minerais são concentradores de tensão e como tal fornecem aos materiais compósitos sítios potenciais par o crescimento de fissuras. Conseqüentemente, na maioria dos casos, sua presença provoca diminuição da resistência ao impacto dos polímeros e aumento da probabilidade de ocorrência de fratura frágil.

A Tabela 5 também mostra que a incorporação de atapulgita ao PP provocou aumento no seu módulo de flexão e dureza. Isto é devido ao fato da carga ser mais rígida do que a matriz, impedindo sua mobilidade. A incorporação dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF não provocou mudanças nestas propriedades (módulo de flexão e dureza).

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de compósitos de PP/atapulgita, são característicos de compósitos de poliolefinas/cargas minerais. Cargas minerais são mais rígidas do que as poliolefinas e o efeito final de sua inclusão em matrizes termoplásticas é o enrijecimento do material e, conseqüentemente um aumento no módulo e na dureza e diminuição na resistência ao impacto e alongamento na ruptura.

5.3 Caracterização Térmica

Os resultados experimentais da temperatura de oxidação (T_{ox}), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (g_c), apresentados pelos compósitos de PP/atapulgita, com os diferentes estabilizantes utilizados, estão sumarizados na Tabela 6. A técnica utilizada para estas determinações foi a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que mede o fluxo de calor absorvido ou liberado por uma amostra como função da temperatura. Esta é uma técnica bastante poderosa para avaliar a eficiência da adição de vários aditivos com relação à estabilidade oxidativa de materiais.

Tabela 6- Propriedades térmicas dos compósitos de PP/atapulgita

Amostra	Tox. (°C)	Tm (°C)	gc (%)
PP	229,66	166,58	41,01
PP/ATAP	201,71	167,50	35,03
PP/T-327	224,71	167,40	41,21
PP/T-327/ATAP	201,36	163,82	35,54
PP/T-791-FF	227,27	169,05	36,77
PP/T-791-FF/ATAP	239,31	167,76	34,13
PP/T-327/T-791-FF	233,67	166,42	38,99
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	239,53	165,44	39,04

A Tabela 6 mostra que a atapulgita acelera a termodegradação do polipropileno, confirmando os resultados obtidos por RAMOS (1994). Comparando-se a amostra de PP (polímero não estabilizado) com a amostra do mesmo polímero carregado com atapulgita, verifica-se que esta última amostra (PP/atapulgita) é significativamente menos estável, o que é refletido pela mais baixa temperatura de oxidação (temperatura de início da degradação termo-oxidativa, 201,71°C) quando comparada à temperatura de oxidação da matriz (229,66°C). A diminuição na estabilidade termo-oxidativa do PP, com a incorporação da atapulgita, foi de 12,17%, e pode ser atribuído à presença de íons metálicos como ferro, alumínio e magnésio na estrutura desta carga que catalizam a degradação do PP. Estes resultados estão de acordo com os observados por JIANGQING et al. (1991) para a degradação de compósitos de PP/CaCO₃ usados para aplicações a longo prazo.

A incorporação do estabilizante TINUVIN 327 (estabilizante à luz ultravioleta) não favoreceu a uma significativa estabilização termo-oxidativa dos compósitos de PP-atapulgita (Tabela 6). Isto pode ser visto pela temperatura de início da degradação termo-oxidativa do PP que apresentou um decréscimo de 10,29% em presença da atapulgita. A razão para este comportamento pode ser atribuída ao fato de o TINUVIN 327 ser um estabilizante à luz ultravioleta. Por outro lado, tanto o TINUVIN 791-FF (combinação de estabilizante à luz ultravioleta com antioxidante) quanto combinações TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF mostraram-se bastante eficientes em prevenir a degradação termo-oxidativa do PP quando em presença da atapulgita. Isto porque o TINUVIN 791-FF é um antioxidante eficiente, capaz de proteger o PP da degradação termo-oxidativa durante o processamento, contribuindo significativamente para a estabilidade da matriz durante o processamento.

A temperatura de fusão do PP não sofreu mudança significativa com a incorporação da atapulgita e dos estabilizantes em estudo, como pode ser visto através da Tabela 6. Isto pode ser atribuído à pequena sensibilidade desta propriedade com a degradação térmica.

O grau de cristalinidade do polipropileno diminuiu com a incorporação da atapulgita, exceto para as amostras de PP/atapulgita estabilizadas com TINUVIN 791-FF e com a combinação TINUVIN 327/Tinuvin 791-FF, caso em que o g_c permanece praticamente inalterado. Não está clara a razão para a diminuição ou inalteração do grau de cristalinidade do PP, quando da incorporação de 5pcr de atapulgita visto que, estudos anteriores. (RABELLO, 1989; LARANJEIRA, 1992; RAMOS, 1994 e SILVA, 1995) mostraram que a atapulgita age como forte nucleante heterogêneo para o PP, provocando um aumento no grau de cristalinidade do mesmo.

5.4 Caracterização Termo-mecânica

Na Tabela 7 estão sumarizados os resultados do índice de fluidez e da temperatura de amolecimento VICAT para as amostras de PP/atapulgita. Verifica-se uma diminuição do índice de fluidez (MFI) quando da incorporação de atapulgita às composições não estabilizadas e estabilizadas com o TINUVIN 327. A inclusão de cargas minerais, rígidas e infusíveis, em princípio deve provocar um decréscimo no índice de fluidez do polímero, enquanto que um decréscimo no peso molecular da matriz polimérica leva a um aumento desta propriedade. Com base nisto, atribui-se o aumento do índice de fluidez do PP e dos compósitos de PP/atapulgita, não estabilizado e estabilizado com o TINUVIN 327 à maior degradação termo-oxidativa sofrida por estes compósitos. As amostras de PP e PP/atapulgita estabilizadas com TINUVIN 791-FF e com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, por outro lado, apresentaram decréscimo no índice de fluidez com a incorporação da carga mineral. Este comportamento é reflexo da menor degradação termo-oxidativa durante o processamento, para os compósitos estabilizados por antioxidantes.

Tabela 7- Propriedades termo-mecânicas dos compósitos de PP/atapulgita

Amostra	MFI (g/10min)	T. VICAT (°C)
PP	14,9	150
PP/ATAP	7,4	153
PP/T-327	13,9	150
PP/T-327/ATAP	7,9	152
PP/T-791-FF	6,1	153
PP/T-791-FF/ATAP	6,8	152
PP/T-327/T-791-FF	7,0	152
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	7,1	152

O efeito da incorporação dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na temperatura de amolecimento VICAT do PP e dos compósitos de PP/atapulgita estão mostrados também na Tabela 7. Verifica-se que a temperatura de amolecimento VICAT do PP permanece praticamente inalterada com a incorporação de 5pcr de atapulgita. Verifica-se também que os maiores valores desta propriedade foram apresentados pelo PP estabilizado com o TINUVIN 791-FF e com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF. Isto se deve à menor degradação termo-oxidativa sofrida pelo PP quando em presença destes estabilizantes, o que implica em uma menor fluência do PP devido à presença de cadeias poliméricas longas, contribuindo assim para uma maior resistência à penetração e portanto a uma maior temperatura de amolecimento VICAT.

5.5 Envelhecimento Natural

A degradação sofrida pelos compósitos de PP/atapulgita, quando submetidos a envelhecimento natural (exposição às intempéries) por períodos de 30, 50, 70, 128 e 149 dias foi acompanhada por meio de medida das propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos.

5.5.1 Caracterização Mecânica

Sob condições externas, os polímeros se degradam, principalmente devido à luz ultravioleta; calor e umidade têm efeitos secundários. A fotodegradação altera a estrutura molecular do polímero e assim altera suas propriedades mecânicas. Neste sentido, testes mecânicos, como resistência ao impacto, resistência à tração no escoamento e na ruptura e alongamento na ruptura (Along.rup.), são muito utilizados para avaliar a degradação de polímeros em função do tempo de envelhecimento. Neste estudo, as propriedades mecânicas utilizadas para acompanhar a fotodegradação dos compósitos de PP/atapulgita em função do tempo de envelhecimento natural (envelhecimento por intemperismo) foram resistência à tração no escoamento e alongamento na ruptura.

5.5.1.1 Resistência à Tração no Escoamento

Os resultados experimentais da influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF, na resistência à tração no escoamento dos compósitos de

PP/atapulgita, envelhecidos por intemperismo (envelhecimento natural) durante 30, 50, 70, 128 e 149 dias, estão apresentados na Tabela 8 e Figuras 9-14.

Tabela 8- Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural

Amostra	Resistência à Tração no Escoamento (Mpa)					
	Tempo de Exposição Natural (dias)					
	0	30	50	70	128	149
PP	31,56	31,82	25,35	20,54	17,59	15,20
PP/ATAP	32,59	30,42	29,49	26,80	24,94	23,12
PP/T-327	29,70	30,06	31,04	30,88	31,12	28,66
PP/T-327/ATAP	32,01	32,23	32,49	32,44	31,51	28,76
PP/T-791-FF	32,18	32,44	33,26	33,47	33,78	31,45
PP/T 791-FF/ATAP	33,32	33,94	34,51	31,76	34,71	32,52
PP/T-327/T-791-FF	32,02	32,02	32,64	32,85	33,06	31,66
PP/T-327/T- 791-FF/ATAP	32,18	32,33	33,06	33,26	33,16	31,61

A Tabela 8 e Figuras 9-12 mostram que a incorporação de 5pcr de atapulgita ao polipropileno HF-36, elevou a resistência à tração no escoamento do mesmo para todas as amostras estudadas e em todos os tempos de envelhecimento avaliados. Isto é atribuído ao efeito reforçante da atapulgita para o polipropileno, conforme descrito anteriormente.

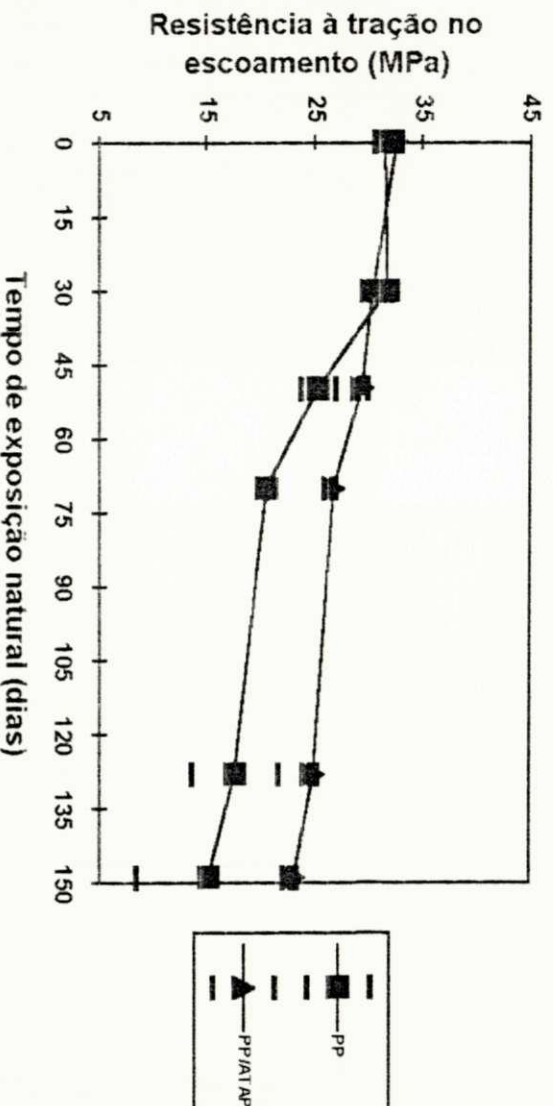


Figura 9-Resistência à tração no escoamento dos compostos de PP/atapulgita, com matriz não estabilizada, em função do tempo de envelhecimento natural.

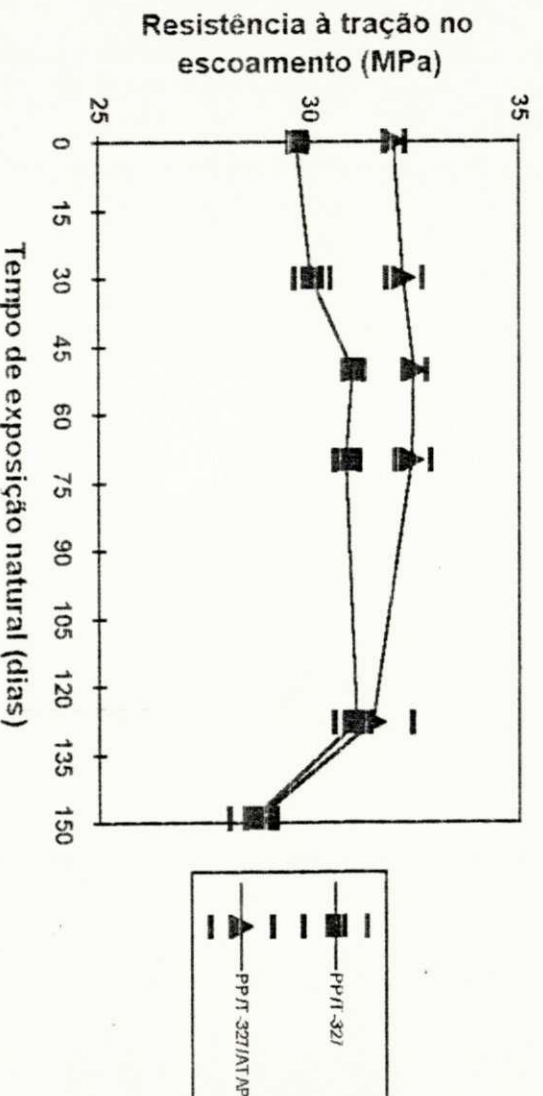


Figura 10- Resistência à tração no escoamento dos compostos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 327, em função do tempo de envelhecimento natural.

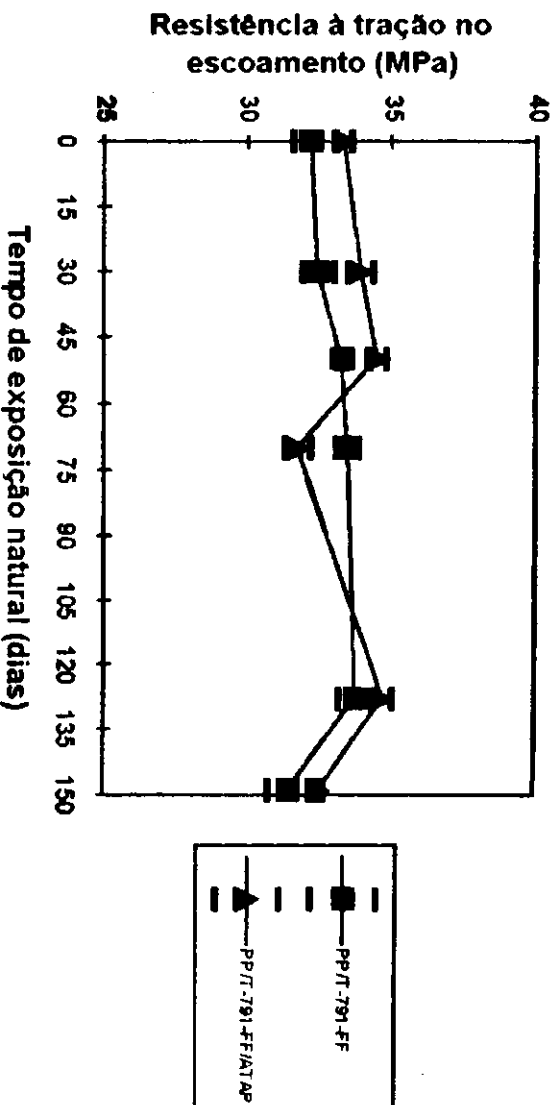


Figura 11. Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.

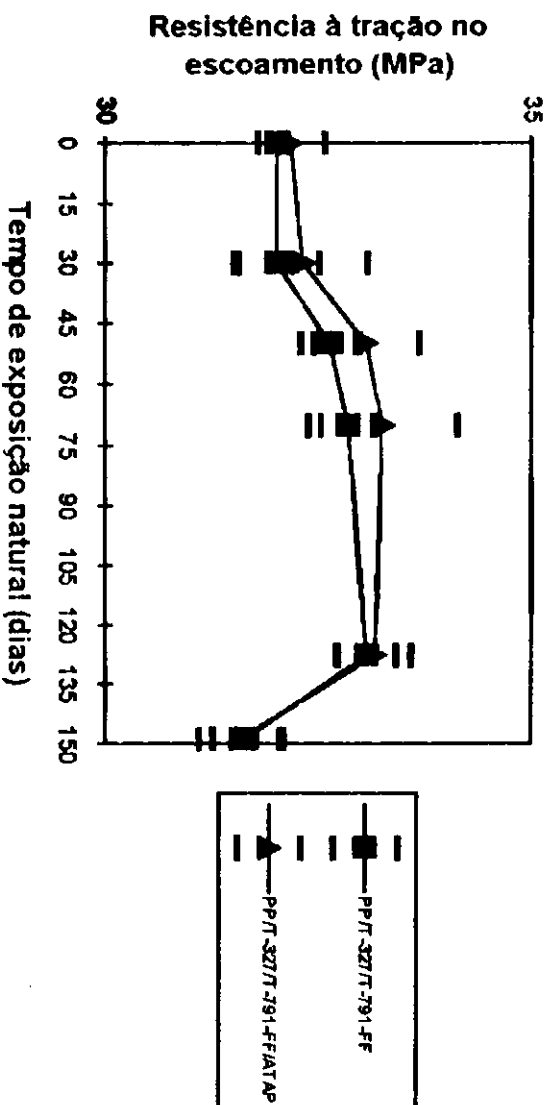


Figura 12. Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.

A incorporação do estabilizante TINUVIN 327 aos compósitos de PP/atapulgita não impediu a degradação dos mesmos de forma significativa. Contudo, comparando-se as amostras de PP/atapulgita não estabilizadas com aquelas estabilizadas com o TINUVIN 327 (Tabela 8 e Figura 13), verifica-se que a diminuição da resistência à tração no escoamento, para as amostras não estabilizadas submetidas a envelhecimento natural durante 149 dias, foi de 21,9% e para as amostras não estabilizadas com o TINUVIN 327 foi o que evidencia a existência de uma certa estabilização dos compósitos de PP/atapulgita com a incorporação deste estabilizante. Por outro lado, a diminuição da resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita estabilizados com TINUVIN 791-FF, submetidos a envelhecimento natural durante 149 dias, foi de 2,4% (Tabela 8 e Figura 13). A razão para este comportamento pode ser atribuída à termo-degradação sofrida pelo polipropileno durante o processamento, que não pôde ser evitada pelo TINUVIN 327 visto que este é um estabilizante puramente foto-degradativo; já o TINUVIN 791-FF protege o PP da termo-degradação durante o processamento e da foto-degradação durante a exposição do mesmo às intempéries por este (TINUVIN 791-FF) ser formado por uma combinação de estabilizante à luz ultravioleta com antioxidante.

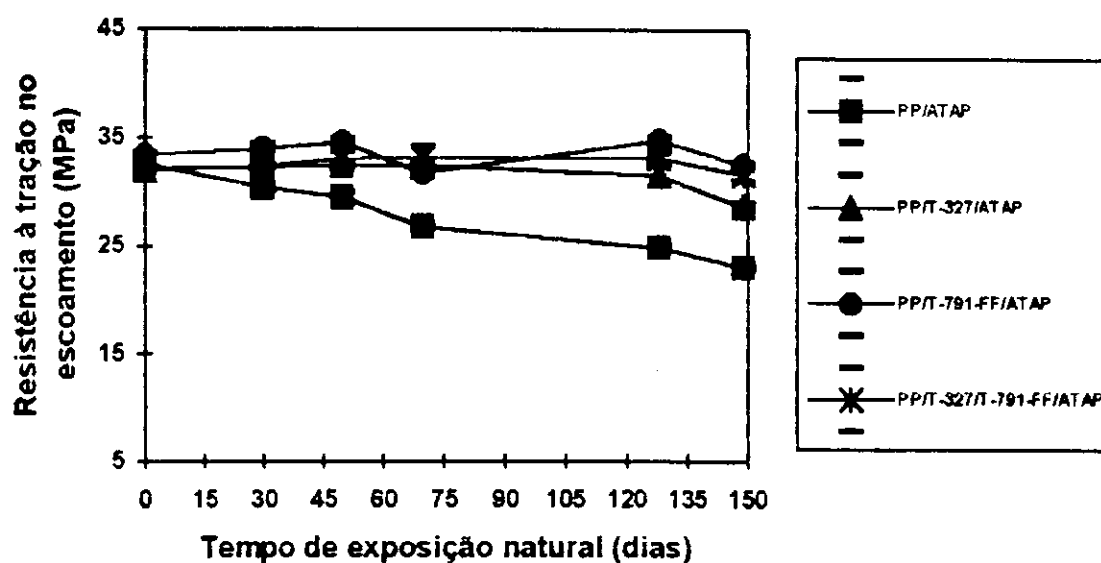


Figura 13- Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita em função do tempo de envelhecimento natural.

Apesar do TINUVIN 791-FF apresentar-se efetivo como estabilizante para os compósitos de PP/atapulgita, fica evidenciado (Tabela 8 e Figura 13) que os melhores resultados de resistência à tração no escoamento em função do tempo de envelhecimento, foram obtidos quando da estabilização dos compósitos de PP/atapulgita com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF na proporção de 1:1, pois neste caso a perda de propriedade, apresentada pelos compósitos em estudo, envelhecidos às intempéries por 149 dias, foi de apenas 1,7%. O efeito da combinação de estabilizantes em aumentar a estabilidade dos compósitos pode ser atribuído à reação das moléculas de estabilizante com os íons metálicos na superfície da atapulgita ou simplesmente pela adsorção das moléculas de estabilizante na superfície da carga durante o processamento, reduzindo ou retardando a ação degradativa da matriz provocada pelos íons metálicos (ferro, alumínio e magnésio) presentes na carga mineral. Este tipo de comportamento foi

verificado por XINGZHOU HU et al. (1994) no estudo sobre a influência do carbonato de cálcio e talco na estabilidade do polipropileno.

As amostras de PP não carregadas apresentaram comportamento similar àquelas carregadas, ou seja, menor degradação em função do tempo de envelhecimento foi observada para as amostras de PP estabilizadas com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF (Figura 14). A razão para isto é atribuída à capacidade que esta combinação de estabilizantes tem de proteger o polímero da termo e foto-degradação, conforme já mencionado anteriormente.

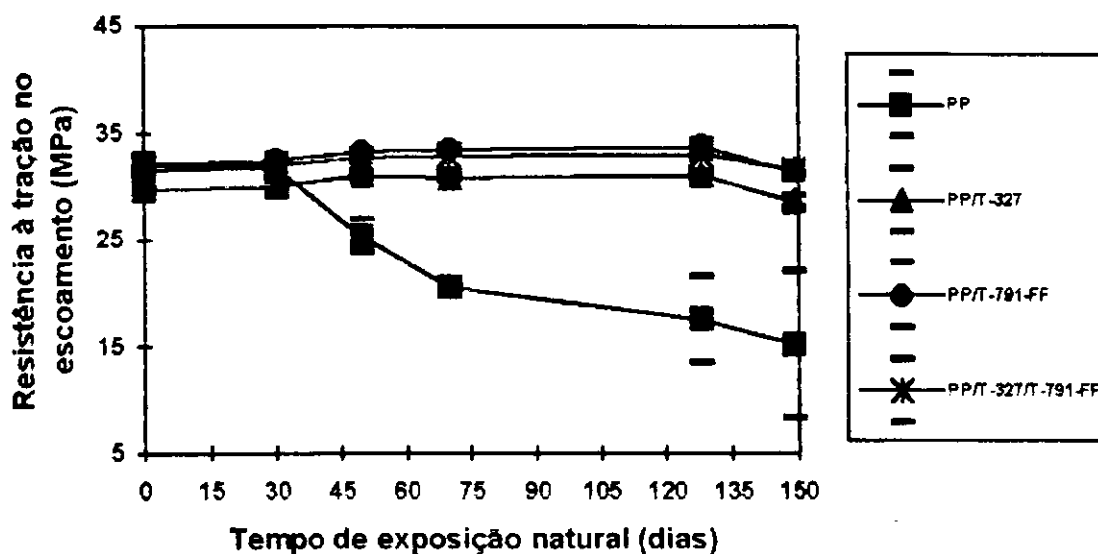


Figura 14-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na resistência à tração no escoamento do polipropileno HF-36 em função do tempo de envelhecimento natural.

5.5.1.2 Alongamento na Ruptura

O principal efeito da degradação no PP é o enrijecimento, pois este polímero quando fotodegradado apresenta como reação principal a cisão de cadeia, a qual reduz a massa molecular do mesmo causando perda de ductilidade que é observada por uma

redução no alongamento na ruptura (SCHODENBUG, 1988). Com base nisto, observa-se através da Tabela 9 e Figura 15 que os compósitos de PP/atapulgita que apresentaram maior degradação em função do tempo de envelhecimento foram aqueles com matriz não estabilizada e aqueles estabilizados com o TINUVIN 327. Nestes dois casos, a redução no alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas às intempéries por 30 dias foi de 75% e 68,6%, respectivamente. A partir deste tempo de envelhecimento, os compósitos de PP/atapulgita com matriz não estabilizada e estabilizada com TINUVIN 327, mostram (Tabela 9 e Figura 15) perdas graduais do alongamento na ruptura até um tempo de envelhecimento de 149 dias, sendo estas perdas em torno de 58,3% para os compósitos com matriz não estabilizada e 68,7% para os compósitos com matriz estabilizada com TINUVIN 327. Os compósitos com matriz estabilizada com o TINUVIN 791-FF e com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF não apresentam variações tão significativas do alongamento na ruptura quando envelhecidos por períodos de até 149 dias. A Tabela 9 e Figuras 15-19 mostram que as perdas do alongamento na ruptura são maiores para o período inicial (30 dias), atingindo 33,3% para os compósitos de PP/atapulgita com matriz estabilizada com o TINUVIN 791-FF e de 36,9% para os compósitos de PP/atapulgita com a matriz estabilizada com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF. Estes compósitos quando expostos às intempéries por períodos de tempo subsequentes apresentaram diminuição do alongamento na ruptura inferior a 5%. Em outras palavras, compósitos estabilizados por TINUVIN 791-FF ou pela combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, tiveram uma redução inicial no seu alongamento na ruptura nos primeiros 30 dias de exposição ao intemperismo e, após este período, praticamente mantiveram esta propriedade para tempos de exposição de até 149 dias.

Tabela 9-Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural

Amostra	Alongamento na Ruptura (%)					
	Tempo de Exposição Natural (dias)					
	0	30	50	70	128	149
PP	60	54	3	1	3	1
PP/ATAP	48	12	10	9	8	5
PP/T-327	63	28	26	25	23	17
PP/T-327/ATAP	51	16	14	13	11	5
PP/T-791-FF	57	53	56	49	43	45
PP/T-791-FF/ATAP	54	36	37	37	36	38
PP/T-327/T-791-FF	72	46	41	44	42	47
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	65	41	40	40	35	40

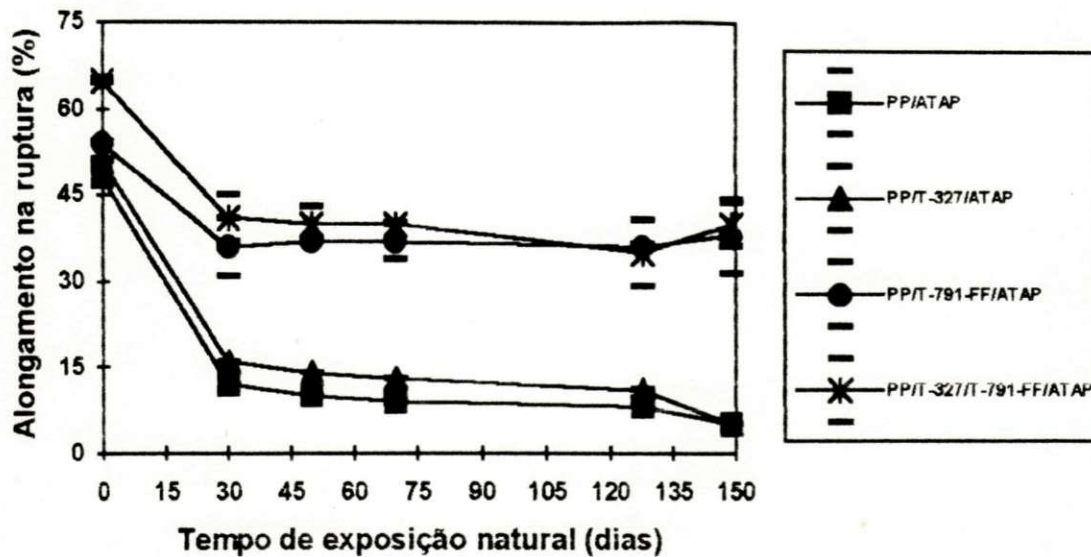


Figura 15-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF no alongamento na ruptura do polipropileno HF-36 em função do tempo de envelhecimento natural.

Os melhores resultados de alongamento na ruptura, em função do tempo de envelhecimento, foram obtidos quando da estabilização dos compósitos de PP/atapulgita com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF (Tabela 9 e Figura 15), o que está de acordo com os resultados de resistência à tração no escoamento descritos anteriormente. Isto confirma a eficiência da combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF na estabilização dos compósitos de PP/atapulgita, embora o TINUVIN 791-FF também se mostre bastante eficiente.

Conforme descrito anteriormente, a incorporação de atapulgita ao polipropileno levou à diminuição do alongamento na ruptura do mesmo. Este comportamento foi observado para todas as amostras estudadas e em todos os tempos de envelhecimento avaliados (Tabela 9 e Figuras 16-19), pois a incorporação de cargas rígidas a uma matriz dúctil provoca restrição da mobilidade livre da matriz e a consequência é uma redução no alongamento. Observa-se também pela Figura 20 que quanto maior a degradação da

matriz maior a perda de propriedade (alongamento na ruptura) em função do tempo de envelhecimento.

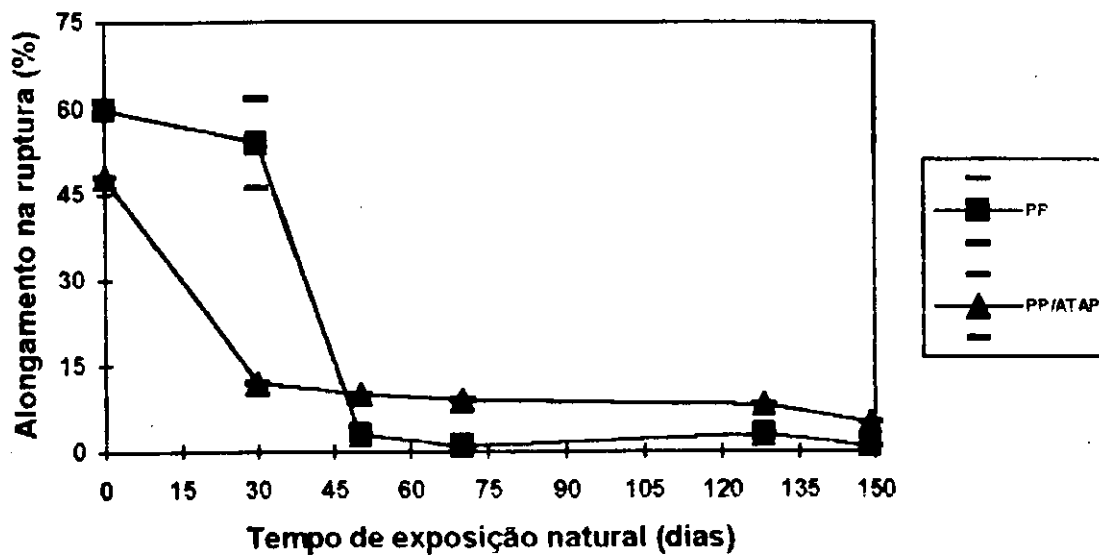


Figura 16-Alongamento na ruptura dos compostos de PP/atapulgita, com matriz não estabilizada, em função do tempo de envelhecimento natural.

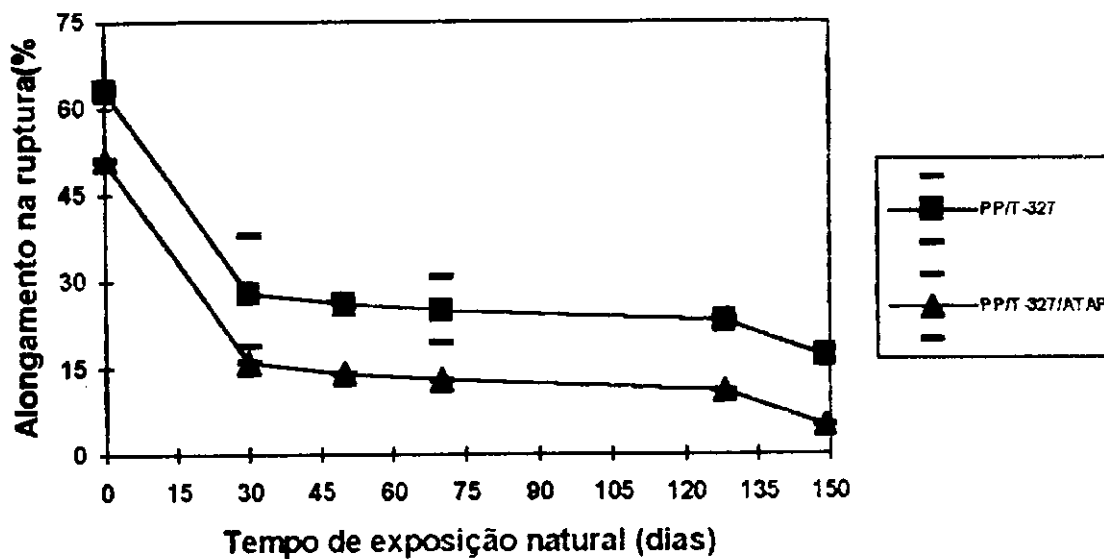


Figura 17-Alongamento na ruptura dos compostos de PP/atapulgita, com matriz estabilizada com TENUVIN 327, em função do tempo de envelhecimento natural.

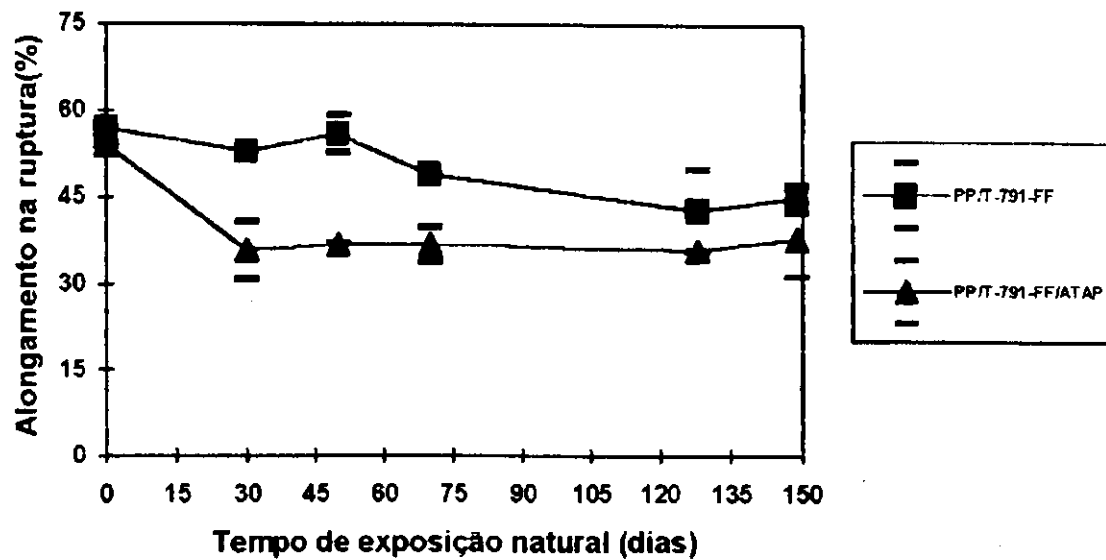


Figura 18-Alongamento na ruptura dos compostos de PP/ataulgita, com matriz estabilizada com TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.

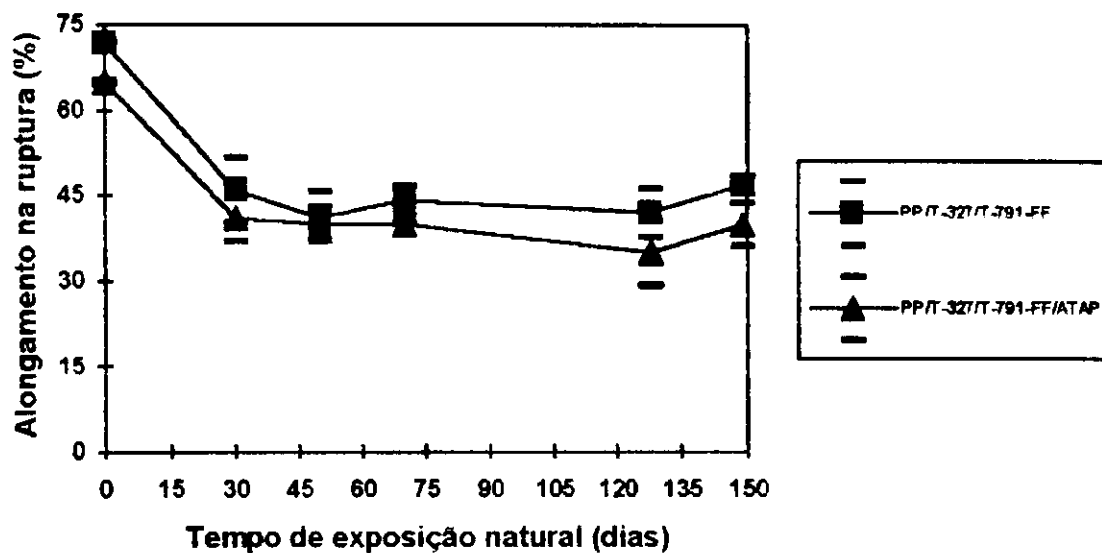


Figura 19-Alongamento na ruptura dos compostos de PP/ataulgita, com matriz estabilizada com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, em função do tempo de envelhecimento natural.

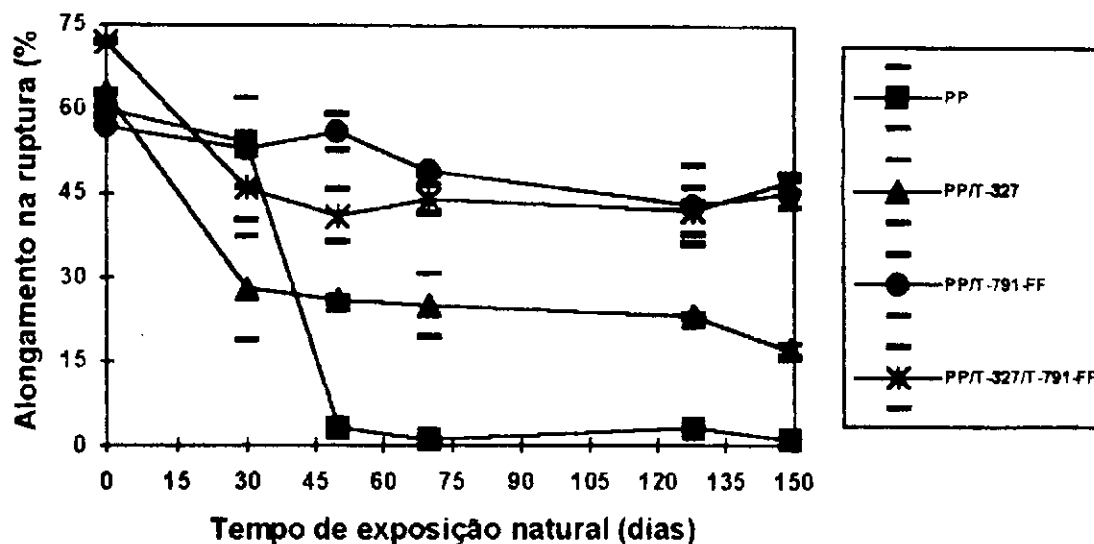


Figura 20-Influência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF no alongamento na ruptura do polipropileno HF-36 em função do tempo de envelhecimento natural.

5.5.2 Caracterização Térmica

5.5.2.1 Temperatura de Oxidação

Os resultados experimentais da temperatura de oxidação apresentada pelos compósitos de PP/atapulgita, com os diferentes estabilizantes utilizados, estão sumarizados na Tabela 10.

Tabela 10- Temperatura de oxidação dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos naturalmente

Amostra	Temperatura de Oxidação (°C)	
	Não Envelhecida	Envelhecida por 149 dias
PP	229,66	191,72
PP/ATAP	201,71	196,66
PP/T-327	224,47	200,91
PP/T-327/ATAP	201,36	191,12
PP/T-791-FF	227,27	214,89
PP/T-791-FF/ATAP	239,31	202,22
PP/T-327/T-791-FF	233,67	224,73
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	239,53	228,48

Observa-se através da Tabela 10, que a incorporação do estabilizante TINUVIN 327 (estabilizante à luz ultravioleta) não favorece a uma significativa estabilização foto-oxidativa dos compósitos de PP/atapulgita. Isto pode ser visto pela temperatura de início da degradação termo-oxidativa do PP (temperatura de oxidação) que apresentou um decréscimo de 10,29% em presença da atapulgita. A razão para este comportamento pode ser atribuída à degradação termo-oxidativa sofrida pelo PP durante o processamento, devido ao efeito dos íons metálicos (Fe, Al e Mg) presentes na carga, que não pôde ser evitada uma vez que o TINUVIN 327 é um estabilizante à luz ultravioleta. Por outro lado, o TINUVIN 791-FF (combinação de estabilizante à luz ultravioleta com antioxidante) mostrou-se bastante eficiente em prevenir a degradação do PP quando em presença da atapulgita, pois este protege o PP da degradação termo-oxidativa, durante o

processamento, por ser este estabilizante efetivo como antioxidante e com isto contribui significativamente para a estabilidade durante o processamento.

A eficiência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na estabilização dos compósitos de PP/ataulgita é verificada através da temperatura de oxidação apresentada por estes materiais quando expostos às intempéries (envelhecimento natural) por um período de 149 dias. A Tabela 10 mostra que maior estabilização foi obtida quando da utilização da combinação dos dois estabilizantes na proporção de 1:1, pois neste caso a temperatura de oxidação apresentada pelos compósitos se mantém na faixa de 230°C mesmo depois de expostos às intempéries por 149 dias. Isto pode ser atribuído à maior quantidade de estabilizante à luz ultravioleta presente na combinação destes estabilizantes. Com base nisto, fica evidenciado que a incorporação da combinação dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na proporção de 1:1 aos compósitos de PP/ataulgita foi suficiente para estabilizar estes materiais por períodos de 149 dias de exposição às intempéries (envelhecimento natural). Acredita-se que a incorporação de 2pcr de TINUVIN 791-FF aos compósitos de PP/ataulgita apresente comportamento similar, ou mesmo melhor, ao dos compósitos de PP/ataulgita estabilizados com a combinação de 1pcr/1pcr dos dois estabilizantes, o que será confirmado em trabalhos futuros.

O efeito da combinação de estabilizantes (TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF) em aumentar a estabilidade dos compósitos de PP/ataulgita pode ser atribuído à reação das moléculas de estabilizante com os íons metálicos na superfície da ataulgita ou simplesmente pela adsorção das moléculas de estabilizante na superfície da carga durante o processamento reduzindo ou retardando a ação degradativa na matriz provocada pelos íons metálicos presentes na carga mineral, conforme descrito anteriormente.

5.5.2.2 Temperatura de Fusão

A temperatura de fusão dos compósitos de PP/atapulgita não sofreu mudança significativa com a incorporação dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF, como pode ser visto através da Tabela 11. Esta propriedade permanece praticamente inalterada quando as amostras de PP/atapulgita foram submetidas a envelhecimento natural por 149 dias, embora um leve decréscimo na temperatura de fusão seja observado para os compósitos de PP/atapulgita com matriz não estabilizada, evidenciando a degradação do PP. Pois como este se degrada predominantemente por cisão de cadeia; o efeito é uma redução no peso molecular e conseqüentemente uma diminuição da temperatura de fusão.

Tabela 11- Temperatura de fusão dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos naturalmente

Amostra	Temperatura de Fusão (°C)	
	Não Envelhecida	Envelhecida por 149 dias
PP	166,58	161,95
PP/ATAP	167,50	166,36
PP/T-327	167,40	167,37
PP/T-327/ATAP	163,82	164,97
PP/T-791-FF	169,05	167,70
PP/T-791-FF/ATAP	161,76	165,22
PP/T-327/T-791-FF	166,42	166,76
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	165,44	168,40

5.5.2.3 Grau de Cristalinidade

Observa-se através da Tabela 12 que o envelhecimento natural (envelhecimento por intemperismo) dos compósitos de PP/ataulgita, por um período de 149 dias, proporcionou um aumento do grau de cristalinidade destes materiais. Este tipo de comportamento já foi reportado e é atribuído à quimicristalização ("chemocrystallisation") e à cristalização secundária dos polímeros envelhecidos, provocada por alterações na estrutura e peso molecular das suas cadeias (SCHODENBUG, 1988).

Tabela 12- Grau de cristalinidade dos compósitos de PP/ataulgita envelhecidos naturalmente

Amostra	Grau de Cristalinidade (%)	
	Não Envelhecida	Envelhecida por 149 dias
PP	41,01	53,53
PP/ATAP	35,03	46,20
PP/T-327	41,21	40,96
PP/T-327/ATAP	35,54	31,49
PP/T-791-FF	36,77	38,98
PP/T-791-FF/ATAP	34,13	40,80
PP/T-327/T-791-FF	38,99	42,38
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	39,04	47,94

5.6 Envelhecimento Térmico

A estabilidade termo-oxidativa de formulações de polipropileno é frequentemente analisada pelo envelhecimento de amostras em fornos com circulação de ar. Uma temperatura de teste de 150°C é praticamente o padrão adotado pela indústria de polímeros, embora ela tenha frequentemente pouca relação com a temperatura de serviço real, mostrada durante as aplicações do PP a qual é frequentemente menor que 100°C. Neste estudo, a temperatura de teste utilizada, para avaliar a estabilidade termo-oxidativa das formulações de polipropileno não carregada e carregadas com atapulgita, foi de 150°C. O parâmetro utilizado para avaliar a eficiência dos estabilizantes TINUVIN 327 e TINUVIN 791-FF na estabilidade termo-oxidativa das amostras em estudo foi o tempo de vida a 150°C, cujos resultados estão apresentados na Tabela 13. O tempo de vida a 150°C, apresentado pelas amostras, corresponde ao tempo em que a amostra não apresentou nenhuma modificação superficial, ou seja, microfissuras e não formação de cor.

Tabela 13- Tempo de vida dos compósitos de PP/atapulgita envelhecidos em estufa a 150°C

Amostra	Tempo de vida a 150°C (dias)
PP	1
PP/ATAP	1
PP/T-327	1
PP/T-327/ATAP	1
PP/T-791-FF	19
PP/T-791-FF/ATAP	19
PP/T-327/T-791-FF	20
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	19

Com base nos resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que as amostras com maior tempo de vida a 150°C foram aquelas estabilizadas com o TINUVIN 791-FF e com a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF, cujos tempos de vida situaram-se na faixa de 19 dias. De certa forma, estes resultados eram esperados visto que o estabilizante TINUVIN 791-FF é composto por uma mistura de estabilizante à luz ultravioleta e antioxidante, o que favorece a proteção do PP e de seus compósitos a este tipo de exposição. A presença do TINUVIN 327 não apresentou nenhum efeito em prevenir a degradação termo-oxidativa do PP e de seus compósitos, pois, este estabilizante tem a função de proteger o polímero da degradação à luz ultravioleta, não tendo portanto nenhuma influência na estabilização térmica do material. Por isto, o tempo de vida apresentado pelas amostras não estabilizadas e estabilizadas com o TINUVIN 327 apresentaram o mesmo tempo de vida a 150°C o qual situou-se na faixa de 1 dia.

De um modo geral, os resultados indicam que melhores propriedades são obtidas com a estabilização da matriz dos compósitos de PP/atapulgita pela combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF. Isto porque neste caso, tem-se estabilização térmica e à luz ultra-violeta eficientes. A estabilização por Tinuvin 791-FF, contudo foi bastante eficiente e é possível que a incorporação de 2pcr de TINUVIN 791-FF supere a estabilização obtida pela combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF.

6 CONCLUSÕES

A influência dos estabilizantes no envelhecimento de compósitos de PP/atapulgita foi avaliada. Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões:

- A inclusão de 5pcr de atapulgita ao PP HF-36 proporcionou um aumento nas propriedades tênsis do mesmo com relação ao envelhecimento. Isto ocorreu devido ao efeito estabilizante da atapulgita no PP;

- A incorporação de 5pcr de atapulgita ao PP tornou os compósitos menos estáveis, o que é refletido pela mais baixa temperatura de oxidação destes, quando comparado à temperatura de oxidação do PP puro. Isto é atribuído à presença de íons metálicos como ferro, alumínio e magnésio na estrutura desta carga que catalizam a degradação do PP;

- Quando da incorporação do TINUVIN 327, observou-se que este não favoreceu a uma significativa estabilização termo-oxidativa dos compósitos de PP/atapulgita. Isto ocorreu devido ao fato deste ser um estabilizante à luz ultravioleta. Já ao incorporar-se o TINUVIN 791-FF ocorreu uma melhor estabilização pois este estabilizante é efetivo como antioxidante, contribuindo significativamente para a estabilidade do processamento;

- Observou-se que a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF proporcionou melhor estabilização aos compósitos de PP/atapulgita. A razão para isto é atribuída à

capacidade que o TINUVIN 791-FF tem de proteger o polímero da termodegradação e da fotodegradação, por este conter em sua estrutura um antioxidante e maior teor de estabilizante à luz ultravioleta;

- Observou-se que as amostras que mais resistiram ao calor foram as estabilizadas com o TINUVIN 791-FF e a combinação TINUVIN 327/TINUVIN 791-FF. Estes resultados eram esperados já que o TINUVIN 791-FF é composto de uma mistura de estabilizante à luz ultravioleta e antioxidante.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

1-Verificar o efeito da incorporação de variados teores do TINUVIN 791-FF no envelhecimento de compósitos de PP/atapulgita.

2-Estudar a influência de outros estabilizantes na degradação dos compósitos de PP/atapulgita.

3-Avaliar o comportamento mecânico dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a tempos de exposição às intempéries mais elevados (1, 2, 3, 4 anos).

4-Avaliar a estabilidade dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento acelerado no Weather-o-Meter.

5-Verificar o efeito da eliminação dos óxidos de ferro, alumínio e magnésio da estrutura da atapulgita, na estabilidade dos compósitos de PP/atapulgita.

6-Fazer uma correlação entre envelhecimento térmico e acelerado.

7-Verificar o efeito da incorporação de araldite na estabilidade dos compósitos de PP/atapulgita.

8-Verificar o teor de 10, 15, 20% de atapulgita/TINUVIN na R.I. dos materiais (sugestão do examinador)

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, J. L., OJEDA, M., MORALES, E. & LINARES, A. Morphological, Structural and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. I. Surface Treatment and Characterization of the Sepiolites. *Journal of Applied Polymer Science*, n.31, p.2351-2359, 1986.
- AGNELLI J. A. M. & CHINELATTO, M. A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia-Jul/Set-92*.
- ALBEE, N. *Plast. Compounding*, 7-65 (jan/fev, 1984).
- ALBERTSSON, A. C. & KARLSON, S. Environment Adaptable Polymers. *Polymer Degradation and Stability* (1993) 345-349.
- ALBUQUERQUE, J. A. C. *O Plástico na Prática*. Sagra, Porto Alegre, 1990.
- ALLEN, N. S., CUNDALL, R. B., JONES, M. W. & McKELLAR, J. F. *Chemistry and Industry* 3, (1976), 110.
- ALLEN, N. S. *Polym. Deg. Stab.*, 8 (1984), 55.
- AMIN, M. U., SCOTT, G. & TILLAKERATNE, L. M. K., *Eur. Polym. J.*, 11 (1975), 85.
- BAUMHARDT-NETO, R. & De PAOLI, M.A. Mechanical Degradation of Polypropylene Effect of UV Irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 40(1993). 59-64.
- BIGG, D. M. Rheological Behaviour of Highly Filled Polymer Melts. *Polymer Engineering and Science*, vol.23, 1983.
- BRAGG, T. P. & HELD, M. D. Choosing the Right Talc for Reinforcing Polypropylene. *Plastics Engineering*. p.30-32. 1974.
- BUSIGIN, C., MARTINEZ, G. M., WOODHAMS, R. T. & LAHTINEN, R. Factors Affecting the Mechanical Properties of Mica-Filled Polypropylenes. *Polymer Engineering and Science*, 23, p.766-770, 1983.
- CASTELLANOS, O. L. *Materials Compuestos Termoplásticos Matrices, Partículas Y Fibras Curtas*. *Revista Plásticos Modernos*, n.377, 1987.

- CHIANG, W. & YANG, W. Polypropylene Composites. I. Studies of the Effect of Grafting of Acrylic and Silane Coupling Agent on the Performance of Polypropylene-Mica Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 35, 807-823 (1988).
- CHMELA, S. & HRDLIOVIC, P. Degradable Copolymers of Hindered Amine Light Stabilizer Derivates and their Stabilizing Efficiency in Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 44, 177-179 (1992).
- CHMELA, S. & HRDLIOVIC, P. Light Stabilizers of HALS with Regulated Molecular Mass. *Polymer Degradation and Stability* 42 (1993a) 55-60.
- CHMELA, S., HABICHER, W. D., HÄHNER, V. & HRDLIOVIC, P. HALS-Phosphite Combinations as Light and Heat Stabilizers for Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 39 (1993b) 367-371.
- DAY, R. E. The Role of Titanium Dioxide Pigments in the Degradation and Stabilization of Polymers in the Plastic Industry. *Polymer Degradation and Stability* 29 (1990) 73-92.
- DELPHIN, J. Fillers for the Improvement of the Physico-Chemical Properties of Plastics. *Mineral Fillers in Polymers*, p.29-31, 1991.
- FELDMAN, D. Some Considerations on Thermosetting Polymer as Matrices for Composites. *Prog. Polym. Sci.*, n.15, 603-628, 1990.
- FERRIGNO, T. H. Principles of Fillers Selection and Use. *Handbook of Fillers* Katz & Mileswski Editore. *Plast. Engn.* p.29-31, 1978.
- FLINN, R. & TROJAN, P. *Engineering Materials and their Applications*. Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
- GACHTER, R. & MULLER (Editors). *Plastics Aditives Handbook*. Hanser Publishers, Munich, 1985.
- GEUSKENS, G. - *Cong. Bras. Pol.* 1, nov/91, São Paulo, Anais, Assoc. Bras. Pol. ABPol, 115 p.
- GLISMAN, P.; HENNEKENS, J. & VINCENT, J. The Influence of Temperature and Catalyst Residues on the Degradation of Unstabilized Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 39 (1993). 271-277.
- GLISMAN, P. The Mechanism of Action of Hindered Amine Stabilizers (HAS) as Long-term Heat Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability* 43 (1994) 171-176.

- GORELIK, B. A., KOLGANOVA, I. V., RYCHÁ, L. M., LISTVOJB, G. I., DRABKINA, A. & GOLNIK, A. G. Effect of Oxygen on the Degradation of Polypropylene Initiated by Ionizing Irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 42 (1993) 263-266.
- GRIGORIEV, V., GORDIENKO, V. & TYNNYL, A. Investigation of the Structure and Mechanical Properties of Filled Polypropylene. *Soc. Mat. Sci.*, vol.09, p.672, 1973.
- GUGUMUS, F.- *Die Angew Makron. Chem.*, 176/177, 27-42, (1990a).
- GUGUMUS, F.- *Die Angew Makron. Chem.*, 176/177, 241-289, (1990b).
- GUGUMUS, F. Mechanism of Thermooxidative Stabilisation with HAS. *Polymer Degradation and Stability* 44 (1994) 299-322.
- HAWLEY, G. C. Mica-Profits and Problems. 19th Forum on Geology of Industrial Minerals, 1983.
- HENNINGER, F., DRAKE, W. O. & SITEK, F. - The Role of Processing Stabilizer Recycling of Polyolefins. *Anais do 2^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 704, 1993.
- 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.
- HULL, D. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press. New York, 1981.
- IVANOV, V. B. & SHLYAPINTOKH, V. Y. Stabilization of Polymers Against the Effect of Light by Means of Antioxidants. *Polymer Degradation and Stability* 28 (1990) 249-273.
- JIAN, S.; JI, G. & YUANFU, H. A New Method for Surface Modification of Wollastonite. *Journal of Materials Science Letters*, 11, p.409-410, 1992.
- JIANGQING, P., HONGMEL, X., JUYING, Q., JINFEN, C. & ZHENMIN, M. Study of CaCO₃ Filler Polypropylene Composite with Long Use Life Time. *Polymer Degradation and Stability*, 33, p.67-75, 1991.
- KOCKOTT, D. Natural and Artificial Weathering of Polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 25(1989), 181-208.
- LA MANTIA, F. P. Influence of Processing Conditions on the Photo-oxidation of Polypropylene Films. *Polymer Degradation and Stability* 15 (1986) 283-290.

- LARANJEIRA, E. Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanato) no Sistema Polipropileno/Atapulgita. Campina Grande, UFPb, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, 1992.
- MANRICH, S. Estrutura e Propriedades de Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade + Diatomito Modificado Superficialmente com Agentes de Acoplagem. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 1984.
- MAITI, S. N. & LOPEZ, B. H. Tensile Properties of Polypropylene Kaolin/Composites. Journal of Applied Polymer Science, VOL. 44, 353-360 (1992).
- McMURRER, M. C. Plast. Compounding, 5-88 (jan/feb, 1982).
- MILES, D. C. & BRISTON, J. H. Tecnologia dos Polímeros. Editora da Universidade de São Paulo, Editora Polígono S. A. São Paulo, 1975.
- MINAGAWA, M. New Developments in Polymer Stability. Polymer Degradation and Stability 25(1989). 121-141.
- MORALES, E. & WHITE, J. R. Injection-Moulded Sepiolite Filled Polypropylene Mechanical Properties and Dimensional Stability. Journal of Materials Science, n.23. 4225-4533.1988.
- PASTERNAK, M. Surface Modification of Polypropylene by a Combination of Photooxidation and Photosubstitution Reactions. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 57, 1211-1216 (1995).
- QAYYUM, M. M. & WHITE, J. R. Effect of Stabilizers on Failure Mechanisms in Weathered Polypropylene. Polymer Degradation and Stability 41 (1993) 167-172.
- RABELLO, M. S. Comportamento Físico de Compósitos Polipropileno/Atapulgita. Um Estudo Comparativo. Campina Grande, UFPb, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, 1989.
- RAMOS, S. M. L. S. Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento de Compósitos à Base de Polipropileno Moldados por Injeção. Campina Grande, UFPb, 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, 1994.
- RICHARDSON, M. O. W. Polymer Engineering Composites. Applied Science Publishers LTD., London, 1977.

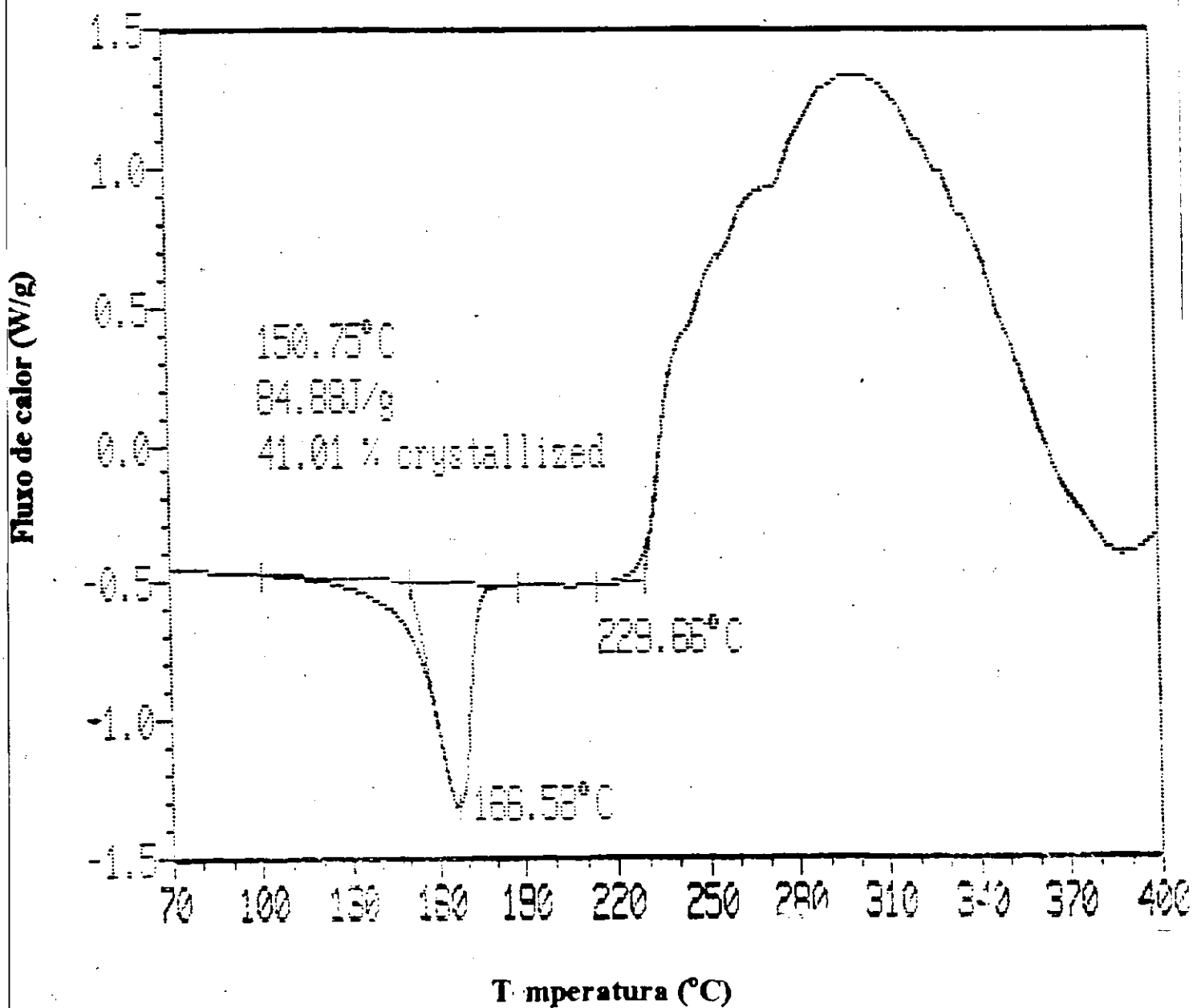
- RYSAVY, D. & TKADLECKOVA, H. **Surface Photooxidation of Filled Polypropylene.** *Polymer Degradation and Stability* 37 (1992) 19-23.
- SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas.** Edgard Blucher, São Paulo, 1975.
- SCHEIRS, J., BIGGER, S. W. & BILLINGHAM, N. C. **A Review of Oxygen Uptake Techniques for Measuring Polyolefin Oxidation.** *Polymer Testing* 14 (1995) 211-221.
- SCHOBER, W. **Industrial Minerals in Thermoplastics. Strategic Gaps Mineral Fillers in Polymers,** 1991.
- SCHODENBUG, G. E. **A Study of the Ultra-Violet Degradation Embrittlement of Polypropylene Polymer.** Drukkdlectief Luna Negre bv, 1988.
- SEVERINI, F., GALLO, R. & IPSALE, S. **Environmental Degradation of Polypropylene.** *Polymer Degradation and Stability* 22 (1988) 185-194.
- SEVERINI, F., GALLO, R. & IPSALE, S. **Environmental Degradation of LDPE Observed by UV Spectroscopy.** *Polymer Degradation and Stability* 41 (1993) 103-107.
- SILVA, M. A. **Caracterização de Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade/Atapulgita e Avaliação dos Efeitos do Tratamento da Carga sobre as Propriedades do Compósito.** Campina Grande, UFPb, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, 1992.
- SILVA, M. S. **Influência de Agentes de Acoplamento Silano nas Propriedades de Compósitos Polipropileno/Atapulgita.** Campina Grande, UFPb, 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, 1995.
- THOMPSON, T. D. **Plast. Compounding.** 2-58 (may/june, 1979).
- TORIKAI, A., SHIRAKAWA, H., NAGAYA, S. & FUEKI, K. **Photodegradation of Polyethylene: Factors Affecting Photostability.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.40, 1637-1646 (1990).
- TROTIGNON, J. P. **Effects of Reinforcing Filler on the Mechanical Properties of Polymers.** *Mineral Fillers in Polymer.* p.10-13, 1991.
- VINK, P. **The Photo-oxidation of Polyolefins-structural and Morphological Aspects, in Degradation and Stabilisation of Polyolefins,** cap.5, N. S. Allen (ed.), Appl. Sci. Publ., Essex (1983).

- WILLIAMS, G., KAMAL, M. R. & COOPER, D. G. Thermo-oxidative Degradation of Linear Low Density Polyethylene Melts. *Polymer Degradation and stability* 42 (1993) 61-68.
- XINGZHOU HU, XU, H. & ZHANG, Z. Influence of Fillers on the Effectiveness of Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability* 43 (1994) 225-228.
- YACHIIGO, S., SASAKI, M., IDA, K., INOUE, K., TANAKA, S. & HONDA, Y., FUKUYO, E. & YANAGI, K. Studies on Polymer Stabilizers: Part VI-Relationship between Performance and Molecular Conformation. *Polymer Degradation and Stability* 39 (1993) 329-343.
- ZAMOTAEV, P. V., STREL'TSOVA, Z., MATISOVA, L. & CHODAK, I. Thermo-oxidation of Crosslinked Polyethylene: Influence of the Antioxidant. *Polymer Degradation and Stability*. 42 (1993) 167-174.

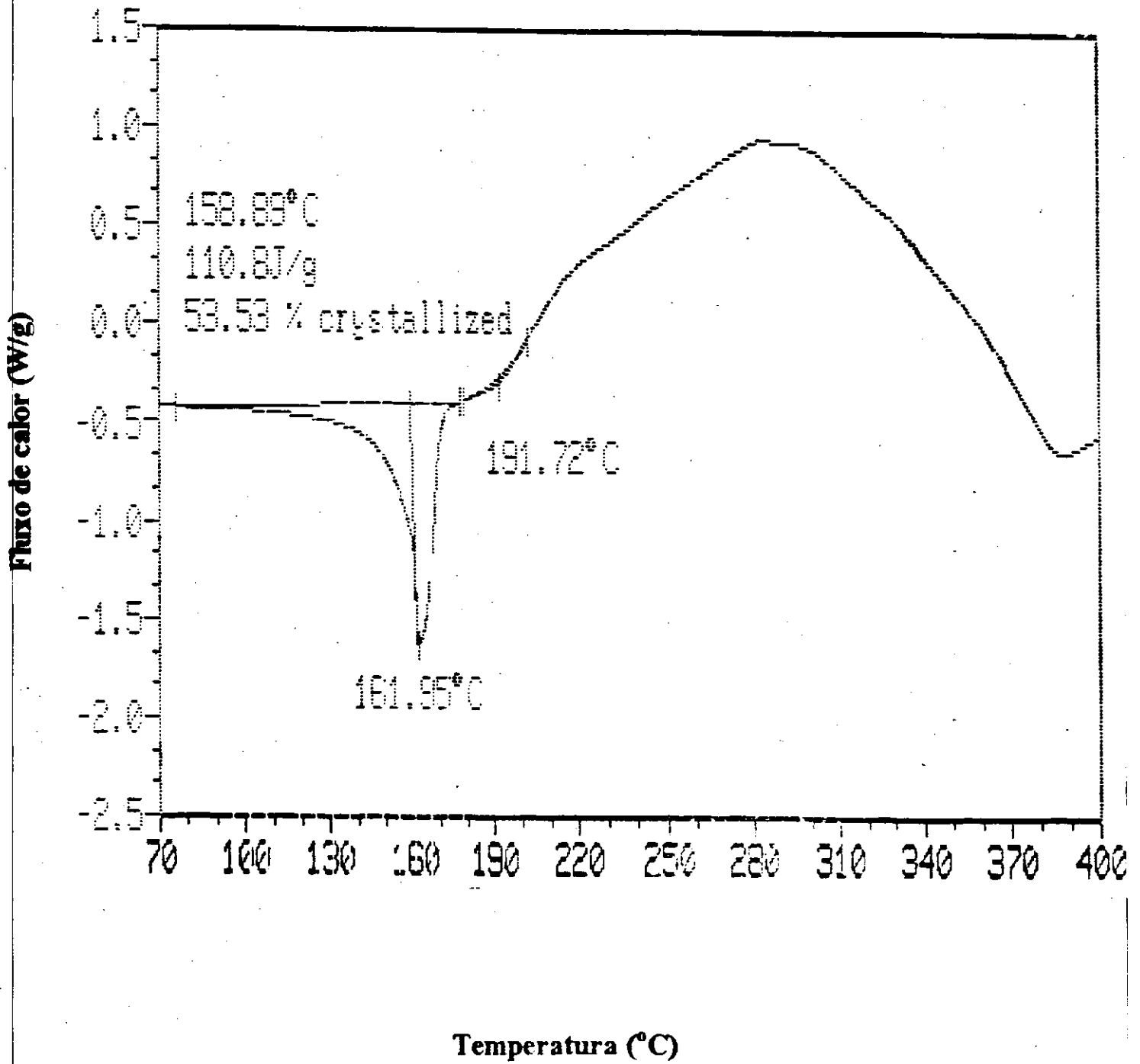
9 ANEXOS

ANEXO 1 - Curvas de DSC das amostras de PP/atapulgita não envelhecidos e envelhecidos.

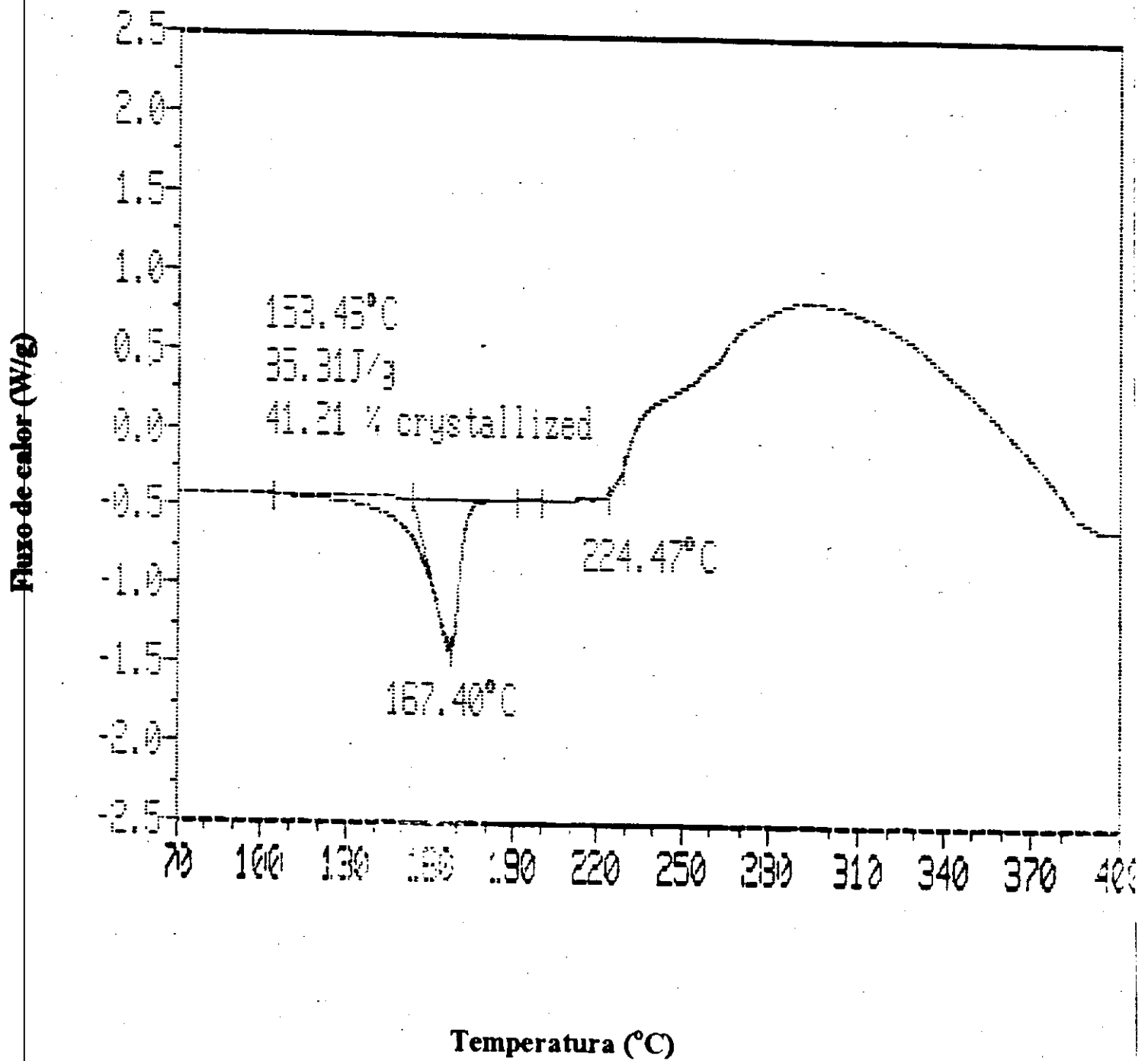
a) Curva de DSC do PP não envelhecido.



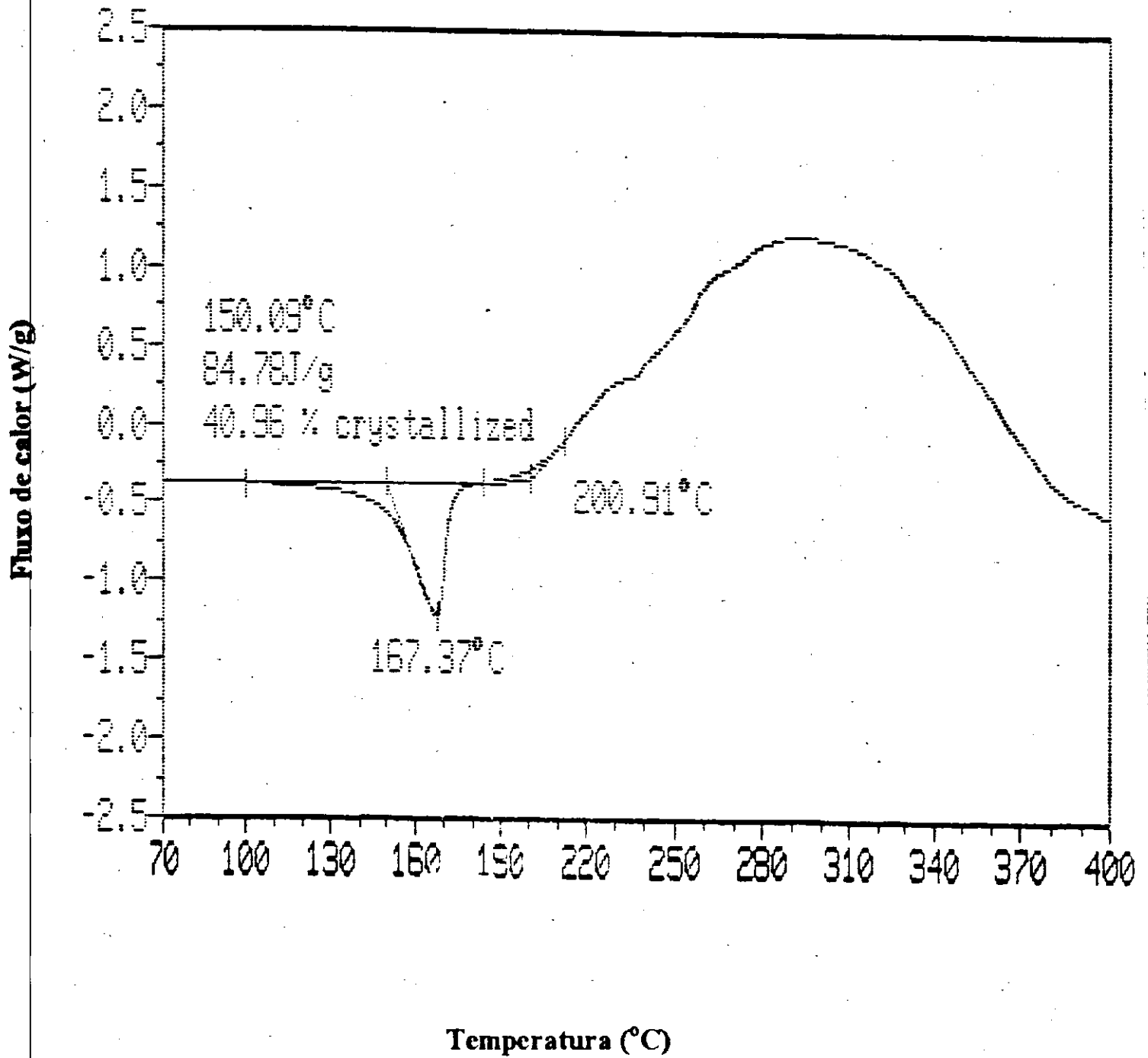
b) Curva de DSC do PP envelhecido por 149 dias.



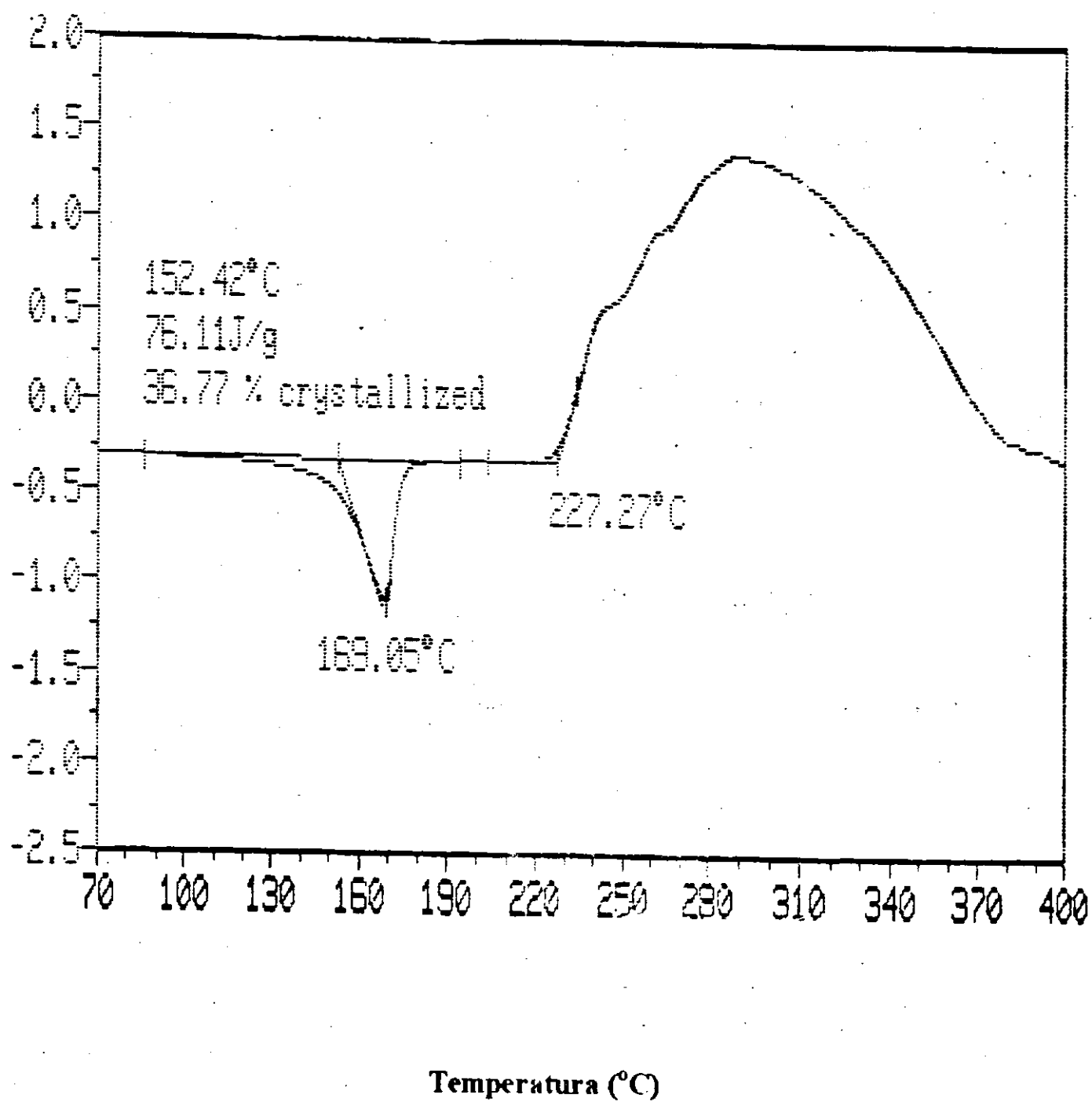
c) Curva de DSC do PP/T-327 não envelhecido.



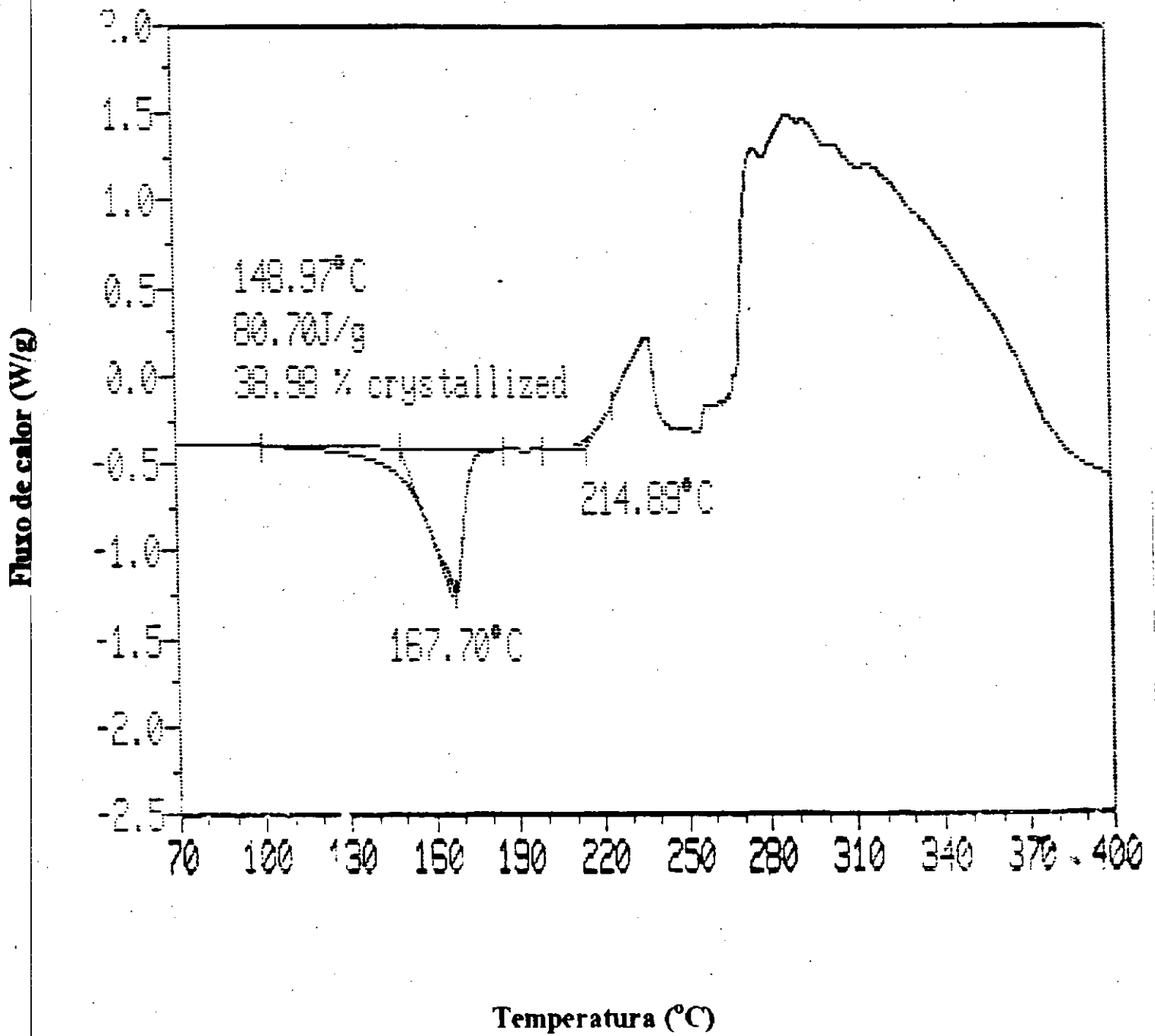
d) Curva de DSC do PP/T-327 envelhecido por 149 dias.



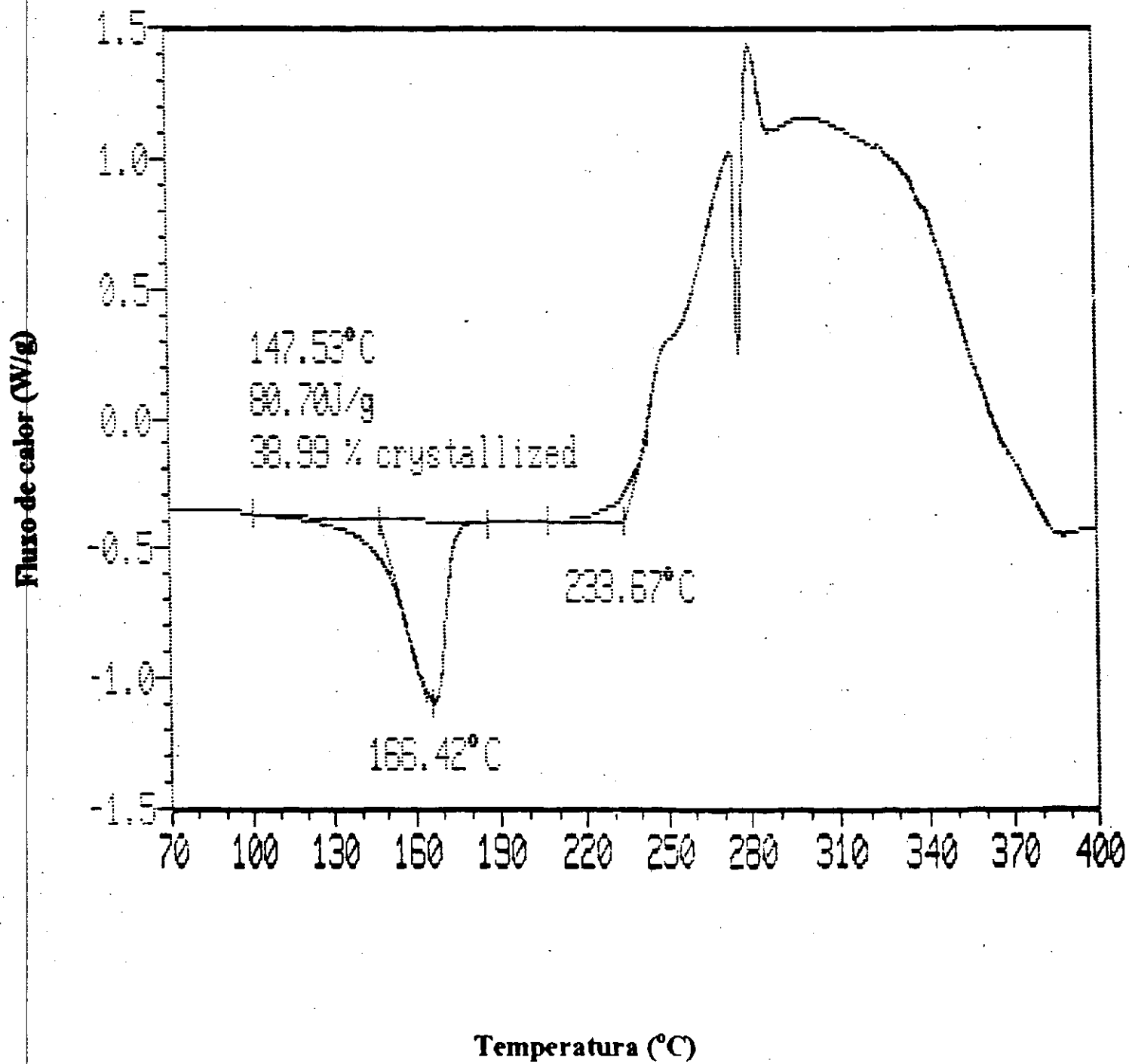
e) Curva de DSC do PP/T-791-FF não envelhecido.



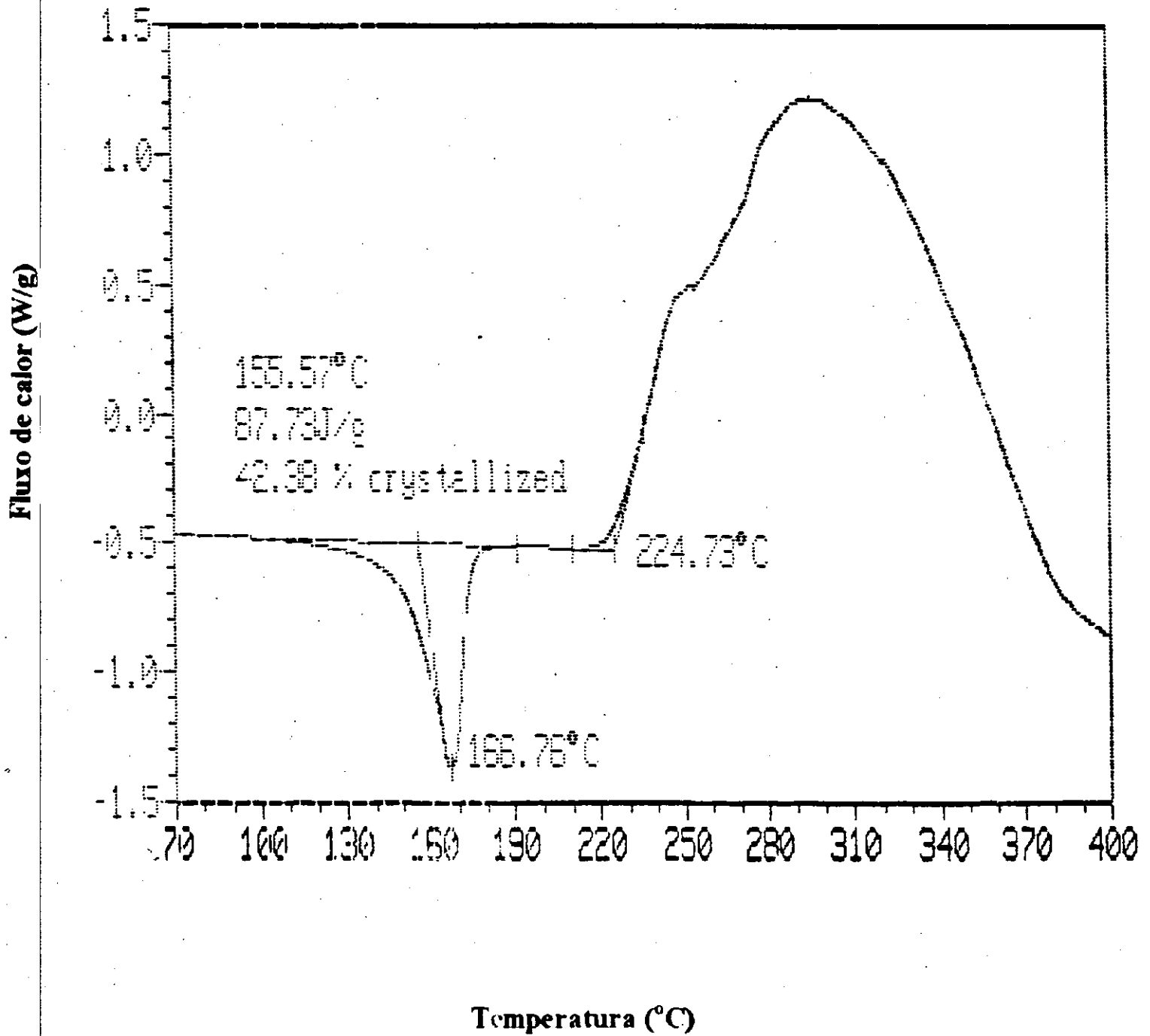
f) Curva de DSC do PP/T-791-FF envelhecido por 149 dias.



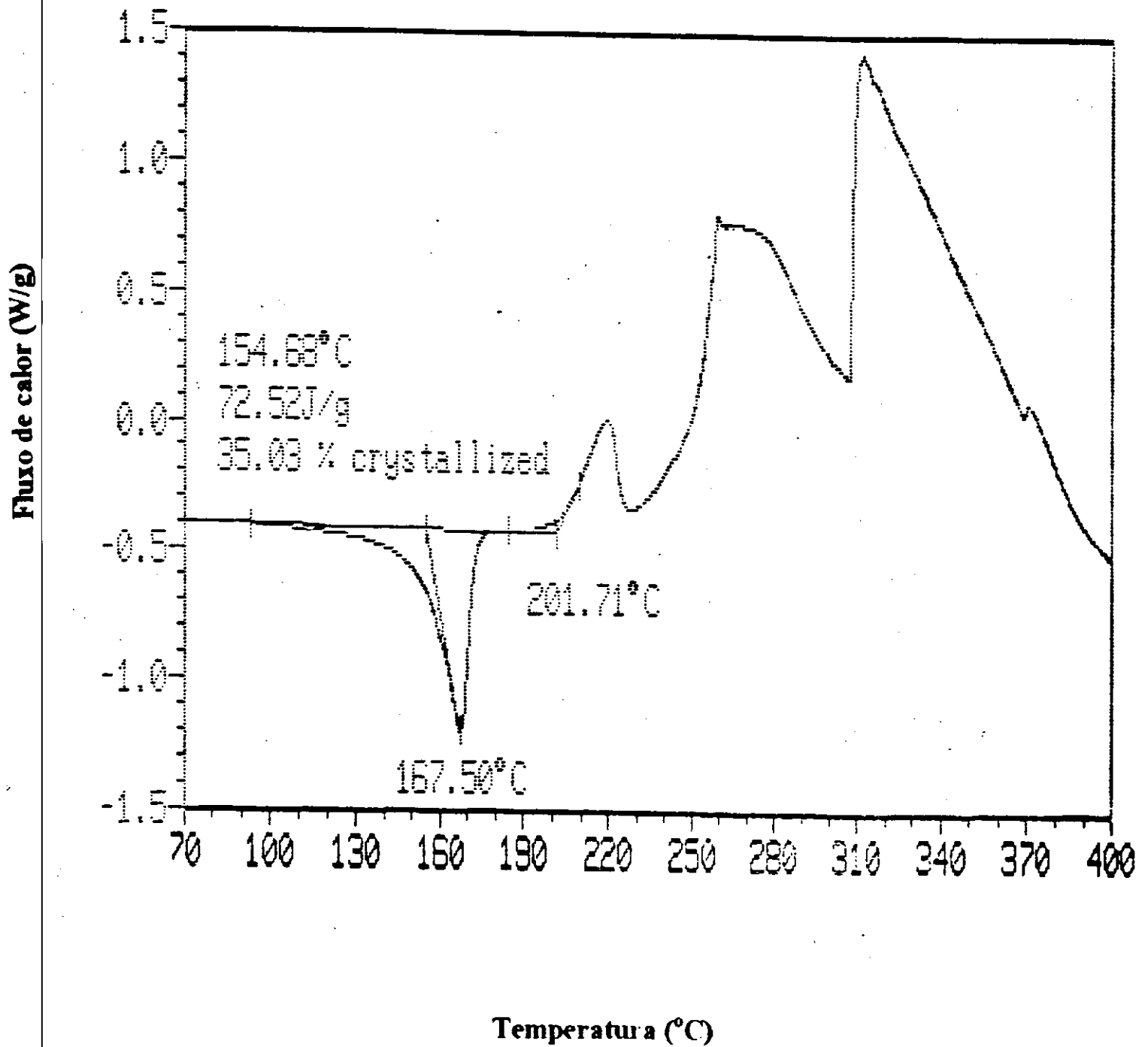
g) Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF não envelhecido



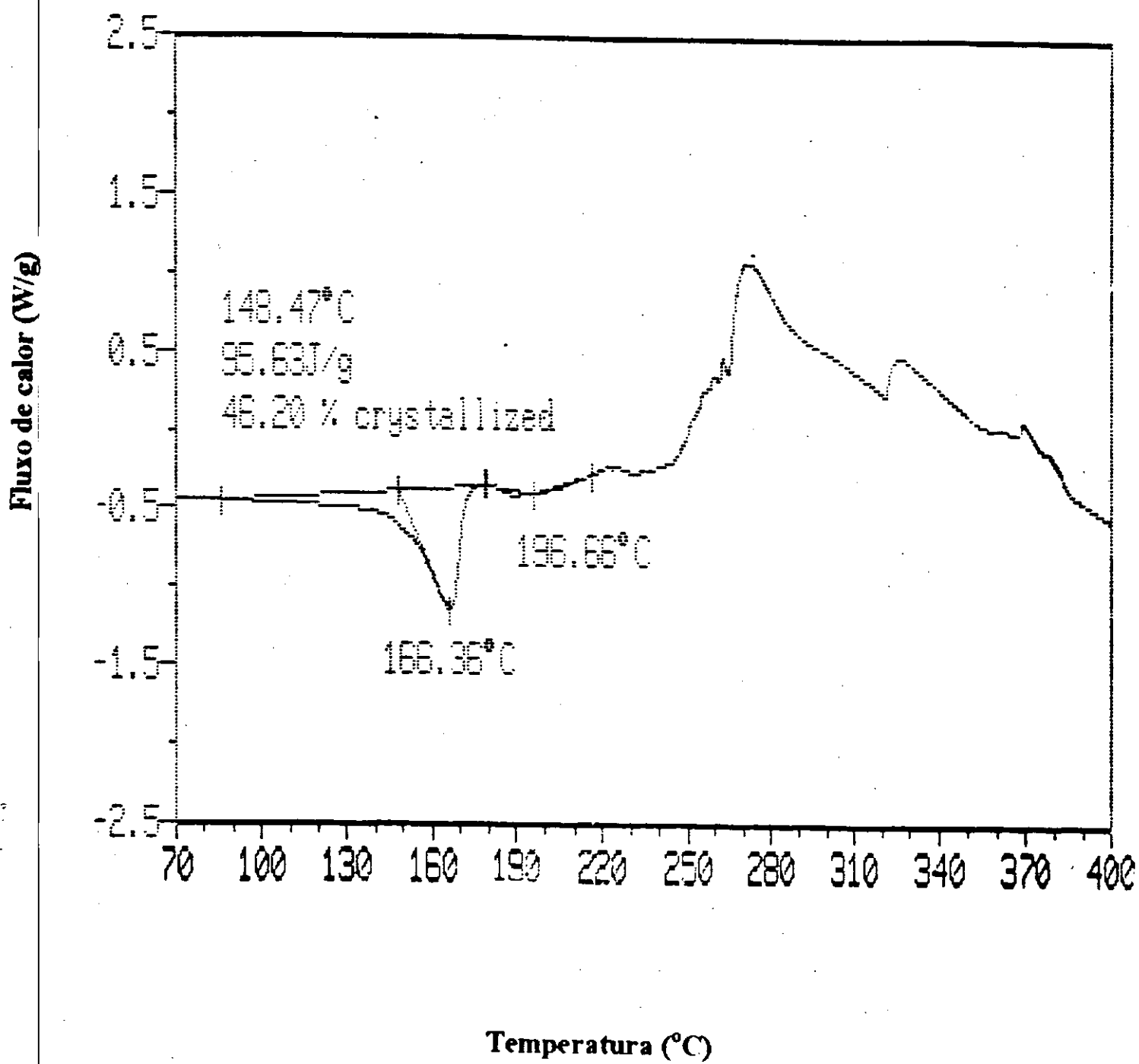
h) Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF envelhecido por 149 dias.



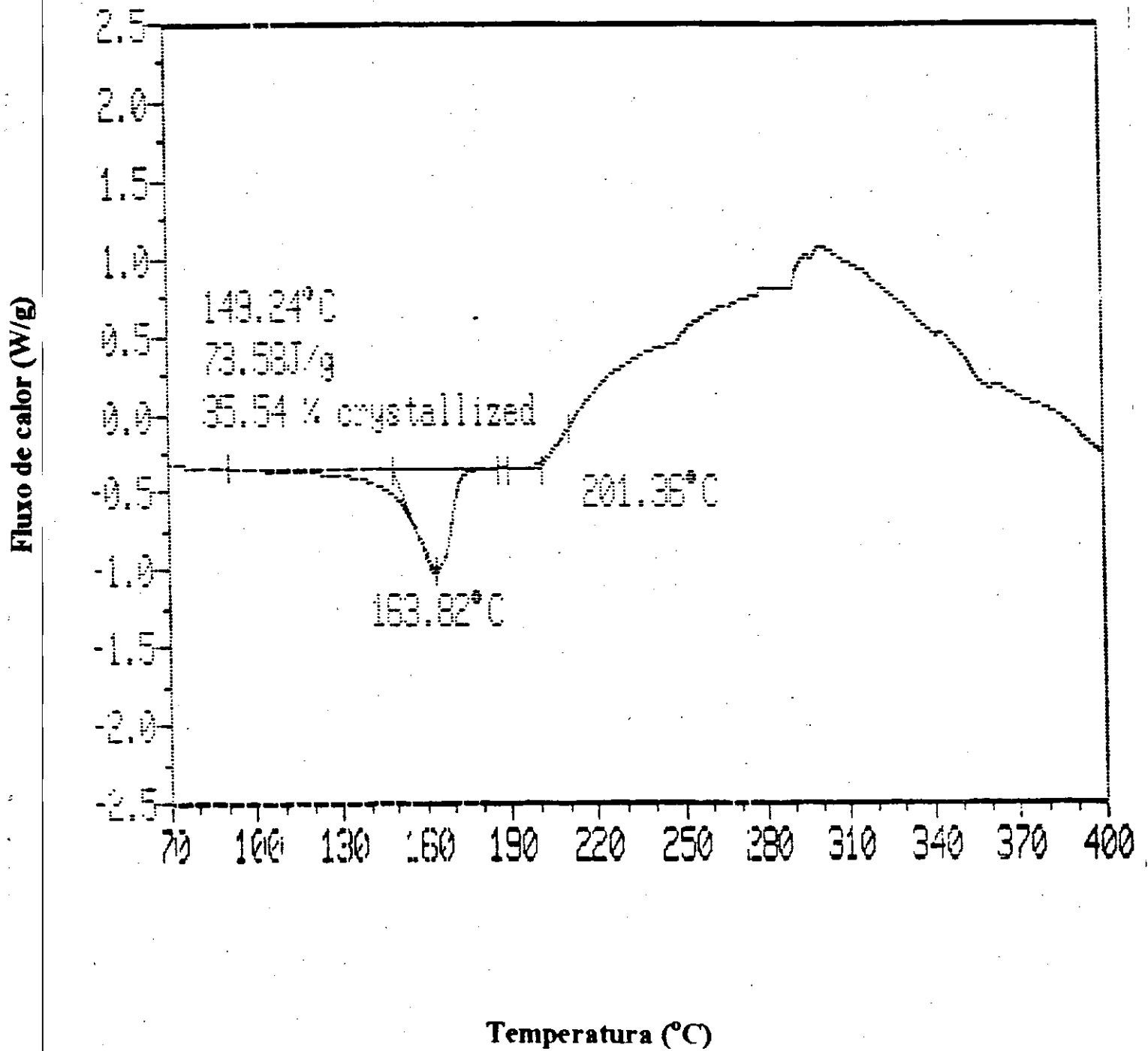
i) Curva de DSC do PP/ATAP não envelhecido.



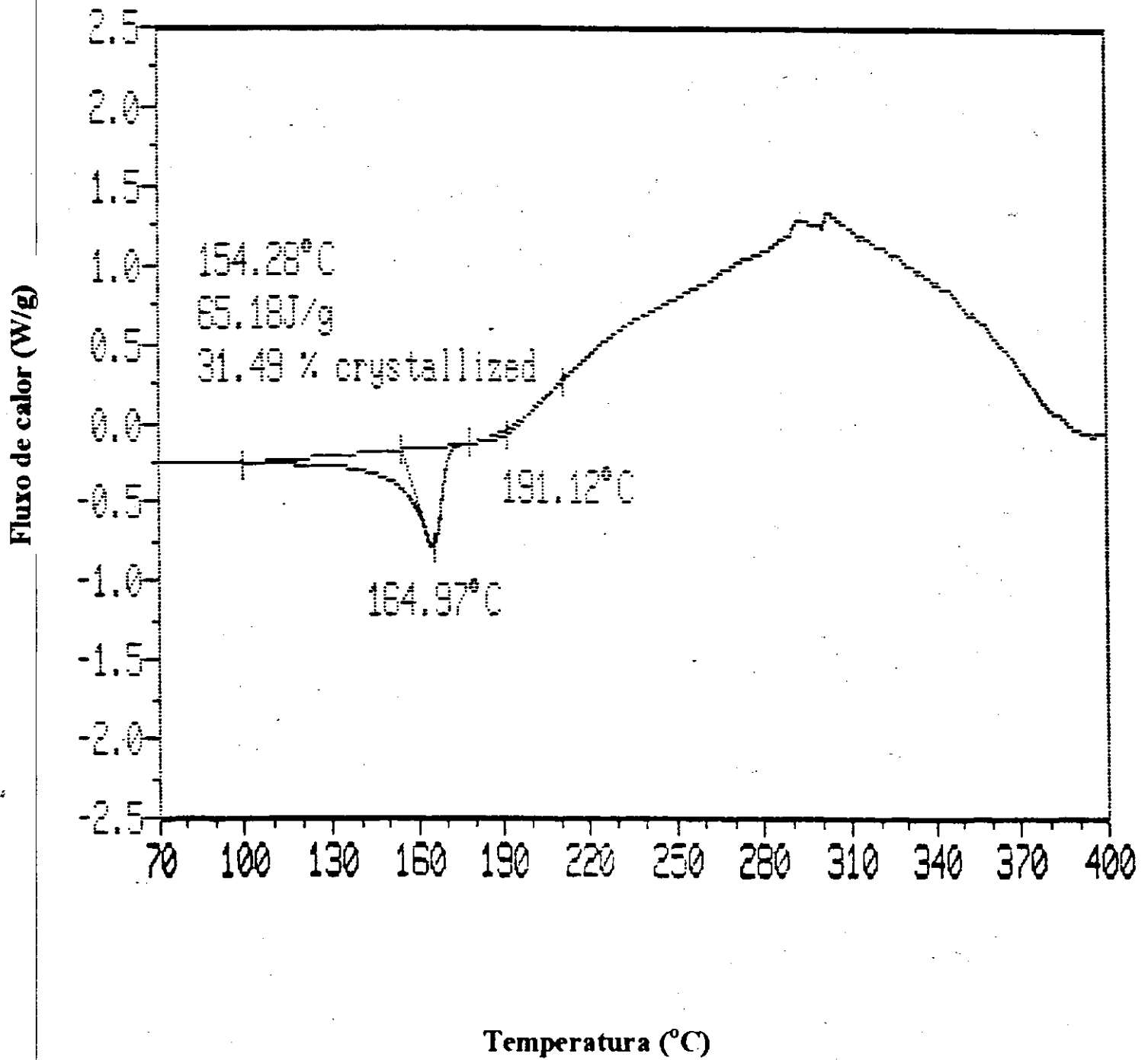
J) Curva de DSC do PP/ATAP envelhecido por 149 dias.



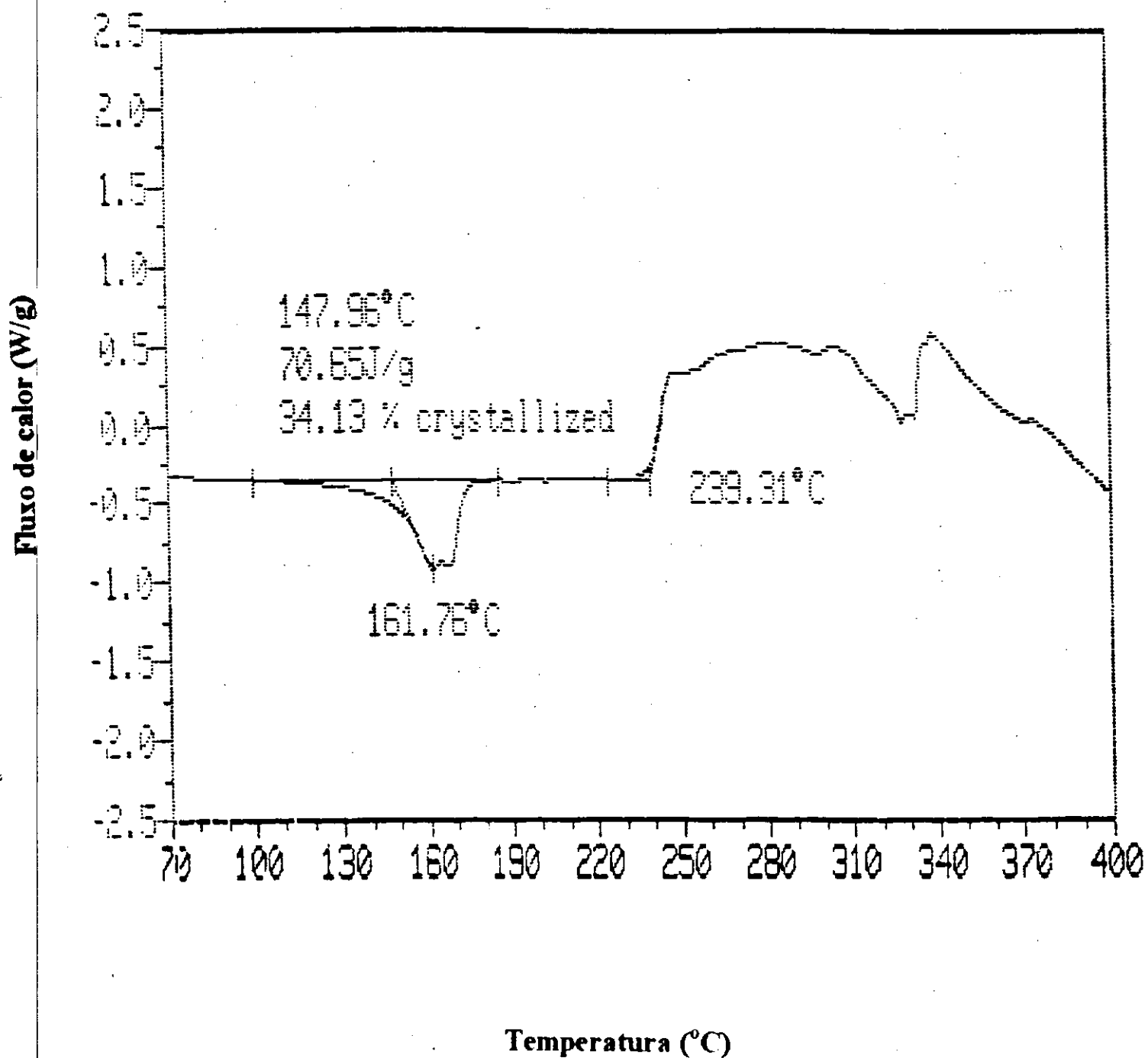
k) Curva de DSC do PP/T-327/ATAP não envelhecido.



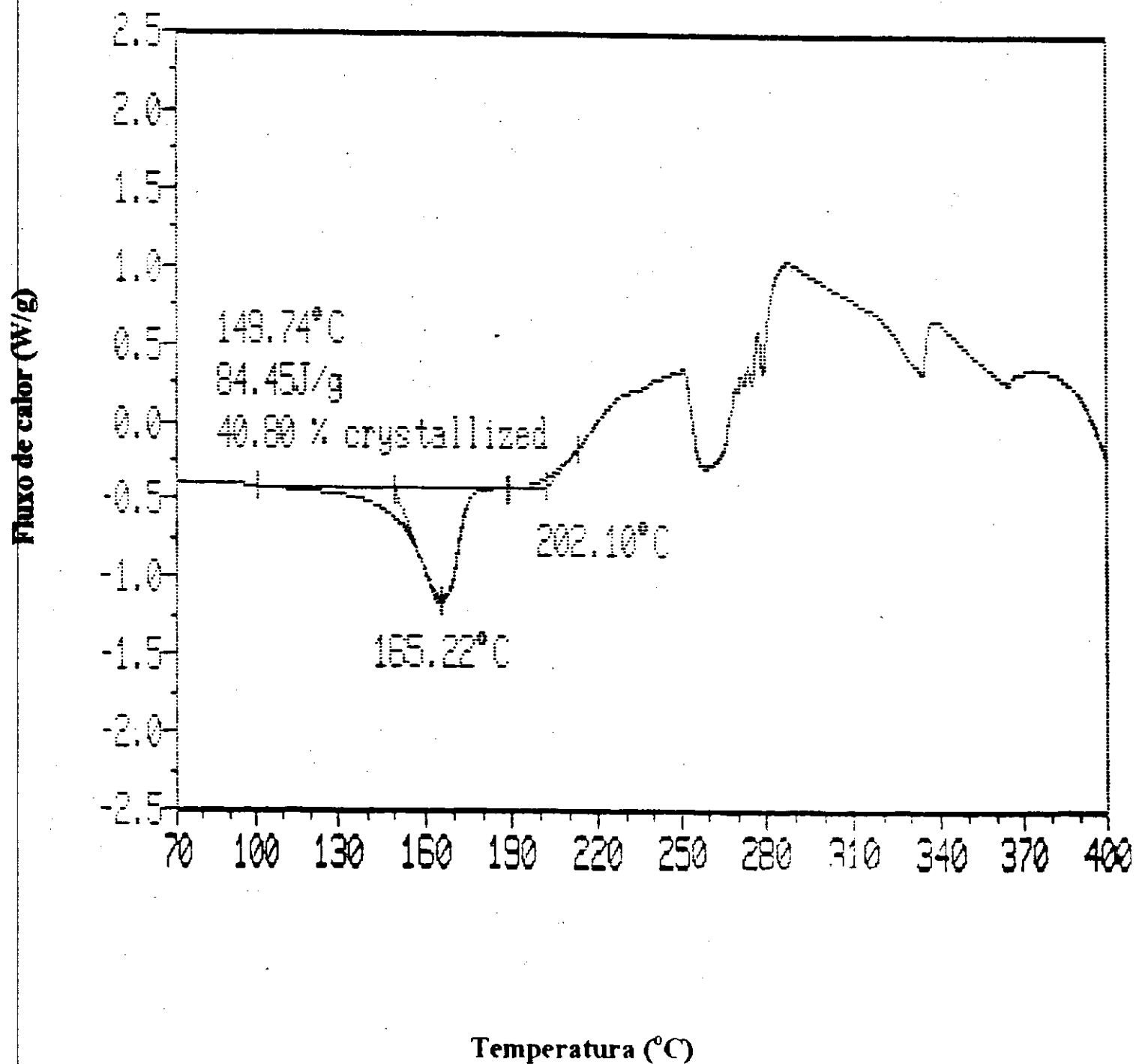
l) Curva de DSC do PP/T-327/ATAP envelhecido por 149 dias.



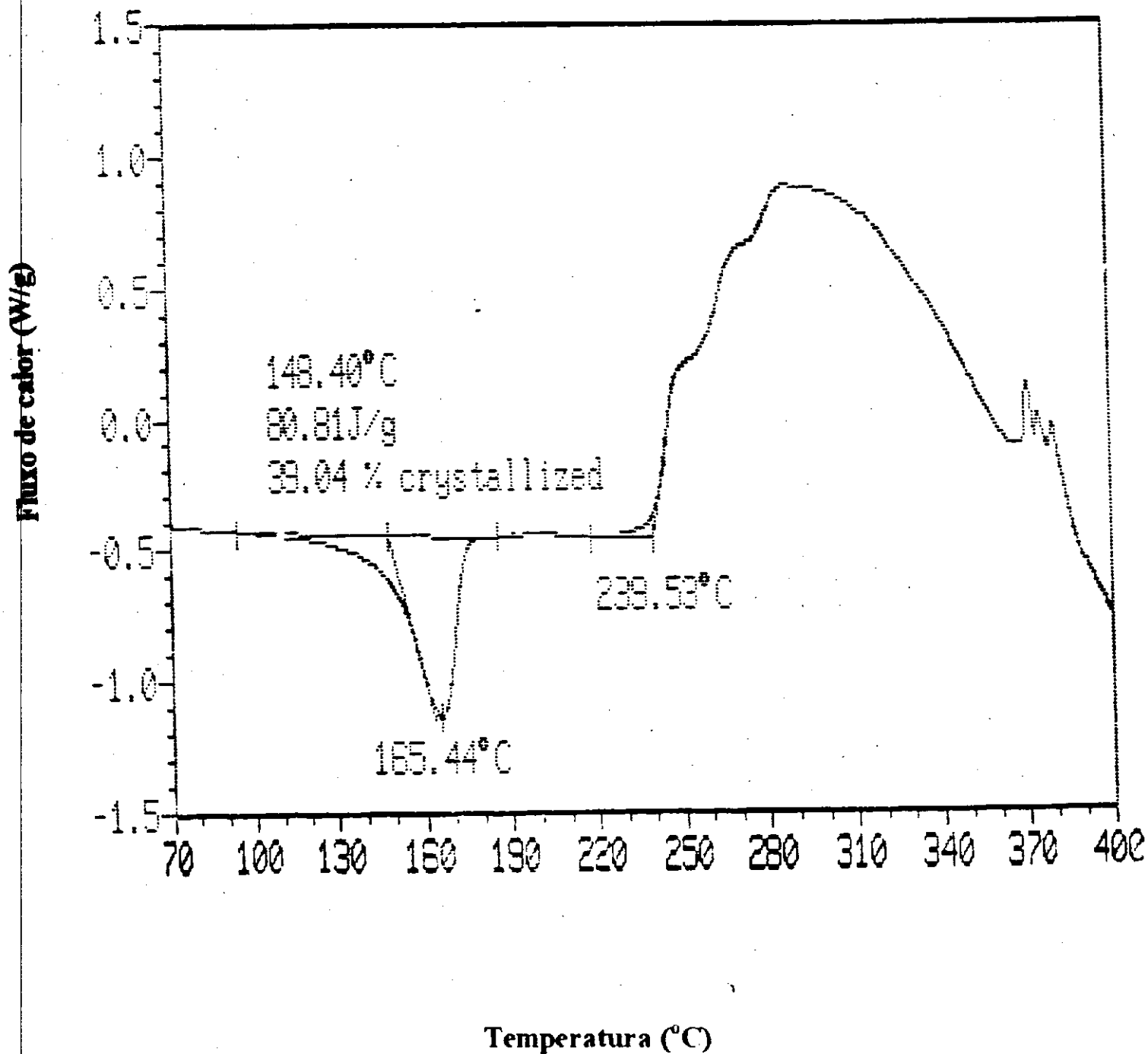
m) Curva de DSC do PP/T-791-FF/ATAP não envelhecido.



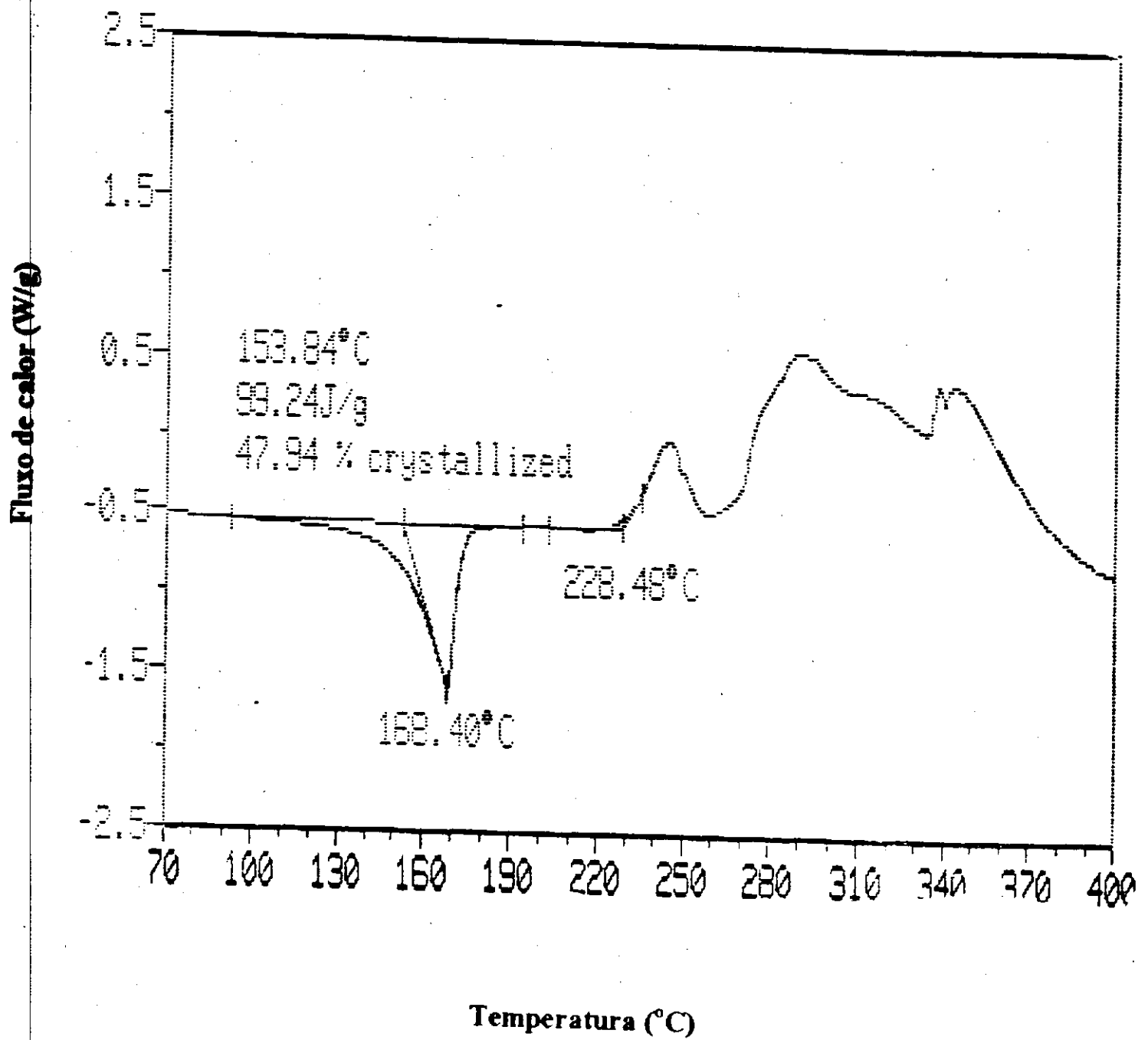
n) Curva de DSC do PP/T-791-FF/ATAP envelhecido por 149 dias.



o) Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF/ATAP não envelhecido.



p) Curva de DSC do PP/T-327/T-791-FF/ATAP envelhecido por 149 dias.



ANEXO 2 - Tabelas dos testes de caracterização mecânica dos compósitos de PP/atapulgita.

Tabela 14- Resistência à tração no escoamento dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural (com desvio padrão).

Amostra	Resistência à Tração no Escoamento (Mpa)					
	Tempo de Exposição Natural (dias)					
	0	30	50	70	128	149
PP	31,56±0,98	31,82±0,37	25,35±1,63	20,54±0,14	17,59±4,05	15,20±6,89
PP/ATAP	32,59±0,48	30,42±0,39	29,49±0,48	26,80±0,23	24,94±0,23	23,12±0,23
PP/T-327	29,70±0,22	30,06±0,43	31,04±0,26	30,88±0,29	31,12±0,30	28,66±0,56
PP/T-327/ATAP	32,01±0,24	32,23±0,43	32,49±0,29	32,44±0,43	31,51±0,92	28,76±0,28
PP/T-791-FF	32,18±0,83	32,44±0,54	33,26±0,14	33,47±0,39	33,78±0,60	31,45±0,72
PP/T-791-FF/ATAP	33,32±0,28	33,94±0,43	34,51±0,29	31,76±0,43	34,71±0,34	32,52±0,13
PP/T-327/T-791-FF	32,02±0,12	32,02±0,50	32,64±0,34	32,85±0,32	33,06±0,34	31,66±0,39
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	32,18±0,39	32,33±0,75	33,06±0,62	33,26±0,87	33,16±0,43	31,61±0,50

Tabela 15- Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/atapulgita quando submetidos a envelhecimento natural (com desvio padrão).

Amostra	Alongamento na Ruptura (%)					
	Tempo de Exposição Natural (dias)					
	0	30	50	70	128	149
PP	60±0,10	54±7,91	3±0,00	1±0,01	3±0,00	1±0,01
PP/ATAP	48±0,04	12±0,01	10±0,01	9±0,01	8±0,01	5±0,01
PP/T-327	63±0,31	28±9,24	26±0,55	25±5,66	23±0,39	17±1,14
PP/T-327/ATAP	51±0,16	16±0,02	14±0,01	13±0,01	11±0,01	5±0,00
PP/T-791-FF	57±0,08	53±0,10	56±3,16	49±0,05	43±7,05	45±2,36
PP/T-791-FF/ATAP	54±0,14	36±5,07	37±0,14	37±3,00	36±0,16	38±6,36
PP/T-327/T-791-FF	72±0,16	46±5,77	41±4,61	44±2,64	42±4,16	47±1,48
PP/T-327/T-791-FF/ATAP	65±0,31	41±4,04	40±2,86	40±0,19	35±5,72	40±3,65