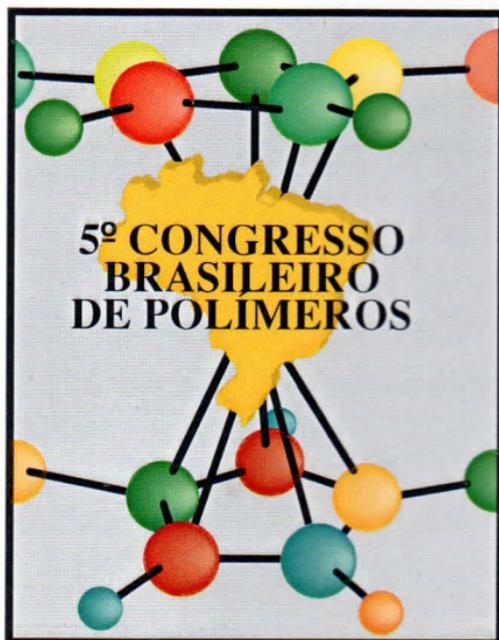


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)  
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)  
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)  
José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)  
Júlio Harada (Basf S/A)  
Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)  
Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)  
Sílvio Manrich (DEMa/UFSCar)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)	José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)
Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)	Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)
Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)	Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)
Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)	Luiz Henrique C. Mattoso (CNPDIA/EMBRAPA)
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)	Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)	Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)
Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)	Maria Zanin (DEMa/UFSCar)
Hélio Wiebeck (EPUSP)	Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)
João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)	Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)
José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)	Sílvio Manrich (DEMa/UFSCar)



## ANÁLISE DE MISTURAS APLICADA NA AVALIAÇÃO DA LACTONA HP-136 COMO ANTIOXIDANTE EM PEAD

Márcio D'Ávila Vargas<sup>1</sup>, Fernando C. Franceschini<sup>1</sup>, Ricardo Baumhardt Neto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Ipiranga Petroquímica S.A. - Polo Petroquímico do Sul, BR 386 Rod. Tabai / Canoas km 419, CEP: 95853-000, Triunfo, RS. <sup>2</sup> - Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS.

**Abstract:** The lactone HP-136 (5,7-di-t-butyl-3-(3,4-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-one) present in the Irganox<sup>®</sup> 2215 was evaluated in a blow molding HDPE resin in a system containing also the antioxidants Irganox<sup>®</sup> 1010 and Irgafos<sup>®</sup> 168. The additive effects in the melt flow rate, OIT, yellowness index, oven aging and impact resistance are reported. The statistical planning Mixture Design was used to evaluate the antioxidant system, once interactions (synergistic and/or antagonistic effects) normally exist among the process stabilizers. The experiments were carried out using two different total amount of antioxidants: 300 and 500 ppm. All the others additives were kept in the same level. The experimental levels were defined statistically according to the special cubic model. The additive showed effectiveness concerning the resin stabilization, but it increased the yellowness index of the resin.

### PALAVRAS -CHAVE

Irganox; antioxidante; lactona HP-136; análise de misturas; planejamento estatístico; PEAD.

### INTRODUÇÃO

A lactona 5,7-di-t-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-3-H-benzofuranone-2 é uma antioxidante que atua, principalmente, como supressor de radicais livres centrados em carbono. É também capaz de regenerar antioxidantes fenólicos e atuar de forma similar a antioxidantes primários. Sua principal reação no ciclo da autoxidação é mostrado na Figura 1.

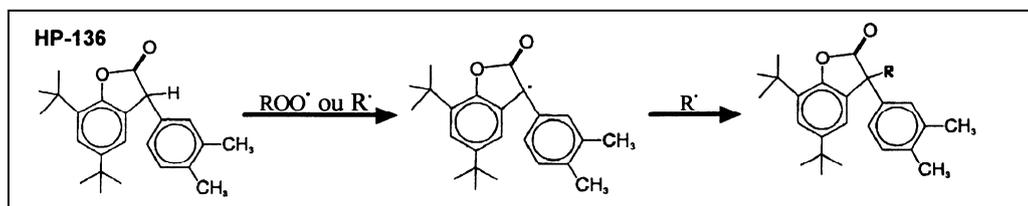


Figura 1: Reação da lactona HP-136 com radicais livres no ciclo degradativo

O estudo deste aditivo na estabilização de materiais poliméricos através de métodos clássicos em que cada fator (variável) é avaliado de uma vez pode levar, muitas vezes, a convergências duvidosas e a conclusões errôneas sobre a real atividade ou eficiência deste no processo. Isto porque muitos aditivos, principalmente os antioxidantes, quando em conjunto com outros na estabilização de poliolefinas, apresentam efeitos sinérgicos ou antagonísticos. Assim, a utilização de modelos multidimensionais torna-se fundamental para a obtenção de resultados coerentes e confiáveis na avaliação de antioxidantes.

#### Análise de Misturas

A análise de misturas é um caso especial entre os diversos métodos de planejamento experimental em que os componentes do sistema estão relacionados através da seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1$$

onde  $n$  é o número total de componentes da mistura e  $x_i$  a proporção do  $i$ -ésimo componente numa escala em que 100% corresponda a um.

Em termos gerais, as etapas da avaliação dos componentes de uma mistura são idênticas as empregadas para sistemas com variáveis independentes. Postula-se um ou mais modelos matemáticos para descrever as

propriedades de interesse em função da composição da mistura, define-se um planejamento experimental especificando as composições das misturas a serem estudadas, faz-se o ajuste, com o mínimo de erro, do modelo postulado aos dados obtidos experimentalmente e determina-se os parâmetros matemáticos que irão descrever as respostas da propriedade em função da composição da mistura.

A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para a obtenção de estimativas dos seus parâmetros. O modelo mais simples é o linear que não prevê interações entre os componentes da mistura. Porém, modelos quadráticos e cúbicos são, muitas vezes, preferidos por gerarem um maior número de informação a respeito do sistema. Para um sistema de n componentes, os modelos linear, quadrático e cúbico especial, definem-se pelas seguintes equações, respectivamente:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i, \quad y = \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j}^{n \ n} b_{ij} x_i x_j, \quad y = \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j}^{n \ n} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^{n \ n \ n} b_{ijk} x_i x_j x_k$$

onde y representa o valor experimental de uma propriedade de interesse, b os parâmetros do modelo, x o valor de cada componente no nível codificado e i, j e k números inteiros.

## EXPERIMENTAL

Foi utilizada uma resina de PEAD produzida pela Ipiranga Petroquímica S.A; os antioxidantes Irganox®1010 (AO1), Irgafos®168 (AO2) e Irganox®2215, sendo este último uma mistura de 15% da lactona HP136 e 85% de AO2 e AO1 na proporção 2:1, respectivamente, foram fornecidos pela CIBA.

A resina foi misturada aos antioxidantes, conforme os teores propostos na Tabela 1, no misturador Mecanoplast ML-40 VAR. A seguir, cada mistura foi submetida a 5 regranulações na extrusora Reifenhauer modelo EH 160.1.45/200 equipada com granulador PGS 150. Utilizou-se 60 rpm como velocidade de extrusão e 210°C como temperatura final do material na saída da extrusão. O tempo de residência da resina na extrusora foi de aproximadamente 1 minuto e a pressão de saída de 50 bar.

As avaliações de fluidez MFR(190/5,0) e MFR(190/21,6) foram determinadas em plastômetro Göttfert, modelo MP-E e o índice de amarelecimento (YI) em colorímetro Colorquest (software Universal-Hunterlab). As análises de OIT foram realizadas em equipamento DSC 190 com controlador TA 3100 utilizando como condições de análise uma rampa de aquecimento de 20°C/min até 180 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>, seguido de uma isotérmica a 180°C sob fluxo de O<sub>2</sub>.

A resistência à tração por impacto e o envelhecimento acelerado em estufa foram realizados em corpos de prova obtidos por prensagem a 150°C por 5 minutos, com carga de 5 ton, seguido de resfriamento à taxa de 20°C/min, sob 10 ton. O teste de envelhecimento consiste em avaliar a resistência à fragilização do material frente à flexão manual após um período de tempo em estufa, a 120°C, sob circulação de ar.

### Planejamento Experimental

As composições das misturas foram calculadas seguindo o modelo cúbico especial para Análises de Mistura (com triplicata no ponto central). Utilizou-se dois teores de aditivação antioxidante, 300 e 500 ppm, cujos níveis experimentais são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1: Matriz experimental para um planejamento seguindo um modelo cúbico especial.**

Ensaio	ordem	Nível experimental			% massa			Valor real					
		HP-136	AO1	AO2	HP-136	AO1	AO2	Para 300 ppm			Para 500 ppm		
								HP-136	AO1	AO2	HP-136	AO1	AO2
1	3	1	0	0	15	27	58	45	81	174	75	135	290
2	2	0	1	0	0	42	58	0	126	174	0	210	290
3	6	0	0	1	0	27	73	0	81	219	0	135	365
4	8	0	1/2	1/2	0	34,5	65,5	0	103,5	196,5	0	172,5	327,5
5	5	1/2	0	1/2	7,5	27	65,5	22,5	81	196,5	37,5	135	327,5
6	10	1/2	1/2	0	7,5	34,5	58	22,5	103,5	174	37,5	172,5	290
7	4	1/3	1/3	1/3	5	32	63	15	96	189	25	160	315
8	7	1/3	1/3	1/3	5	32	63	15	96	189	25	160	315
9	1	1/3	1/3	1/3	5	32	63	15	96	189	25	160	315
10	9	2/3	1/6	1/6	10	29,5	60,5	30	88,5	181,5	50	147,5	302,5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados, apresentados na Tabela 2, foram submetidos a análise estatísticas para a obtenção das equações matemáticas do modelo e os respectivos gráficos de curvas de nível que descrevem a propriedade em função da composição da mistura.

**Tabela 2: Respostas das análises para os ensaios propostos.**

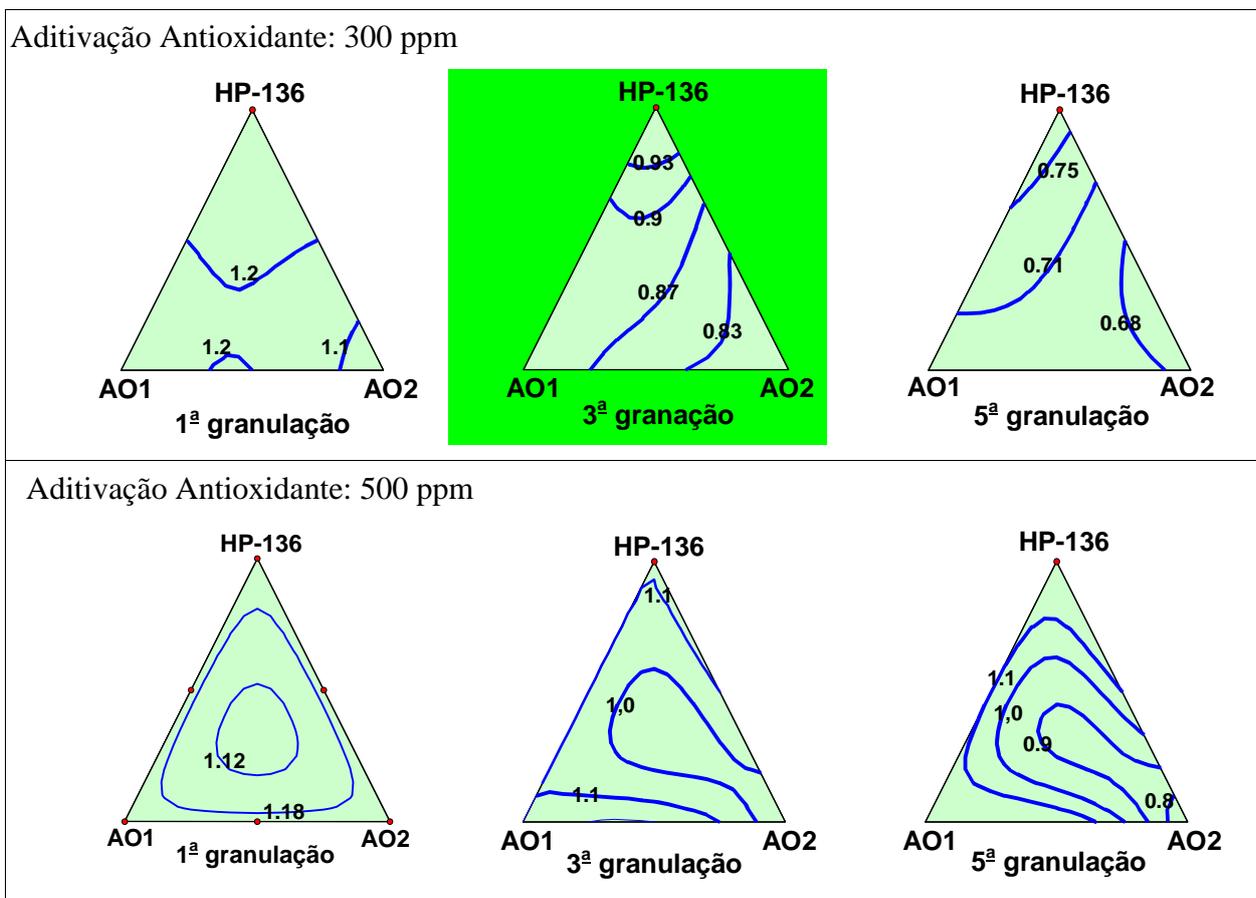
Análises	ensaios com 300 ppm										ensaios com 500 ppm										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
MFR (190/5,0) (g/10min)	1ª gran.	1,2	1,1	1,0	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2	
	3ª gran.	1,0	,91	,81	,84	,84	,88	,82	,96	,85	,9	1,1	1,1	,9	1,2	1,1	1,1	,97	,8	1,1	1,1
	5ª gran.	,77	,68	,67	,7	,68	,74	,68	,74	,69	,73	1,2	1,2	,69	1,2	1,1	1,1	,76	1,0	,88	1,2
MFR (190/21,6) (g/10min)	1ª gran.	26	26	26	27	26	26	26	26	26	26	25	26	24	26	26	26	26	24	25	
	3ª gran.	26	26	24	24	26	24	24	25	25	26	25	24	24	26	27	26	25	24	26	26
	5ª gran.	24	24	24	24	23	22	26	24	24	24	26	26	24	27	26	26	24	25	25	28
FRR	1ª gran.	21	24	26	23	22	22	24	22	24	21	22	22	22	20	21	22	24	23	22	22
	3ª gran.	24	29	30	29	30	27	30	26	29	29	23	22	27	23	24	23	26	30	24	24
	5ª gran.	30	35	35	35	34	30	38	34	35	33	22	22	35	22	23	23	33	25	28	23
YI	1ª gran.	3	1	0	,5	2	2	1	1	1	2	4	-2	1	-2	3	3	3	2	3	4
	2ª gran.	6	4	2	3	4	4	4	4	4	4	6	2	3	1	6	6	6	5	5	6
	3ª gran.	7	6	4	4	5	6	5	5	5	6	6	3	5	3	6	7	6	6	7	7
	4ª gran.	8	7	5	6	6	7	-	6	6	8	7	4	6	4	7	7	8	7	8	8
	5ª gran.	9	8	6	6	6	7	7	7	6	8	7	5	6	5	8	8	9	8	8	8
Tração por Impacto (kJ/m²)	1ª gran. (x100)	2,9	2,7	3,1	2,8	2,9	2,8	2,9	2,9	2,7	2,8	3,3	3,2	3,1	3,2	2,9	3,0	3,0	3,0	3,2	3,0
Envelhecim. estufa (dias)	1ª gran (x10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	15	3	12	9	11	7	12	9	9
OIT (180°C) (min)	1ª gran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	81	36	8	32	22	40	-	-	-	-

A fluidez, avaliada em amostras retiradas da 1ª, 3ª e 5ª granulações, apresenta uma redução da propriedade, principalmente para 300 ppm e no MFR(190/5,0), a medida que o material é processado (regranulado). As equações estatísticas geradas pelo modelo e que descrevem a fluidez em função do teor de antioxidante são apresentadas a seguir.

- MFR(190/5,0): (300 ppm) - 1ª gran. = 1,2 HP + 1,1 AO1 + 1,0 AO2  
 (g/10min) - 3ª gran. = 1,0 HP + 0,9 AO1 + 0,8 AO2  
 - 5ª gran. = 0,8 HP + 0,7 AO1 + 0,7 AO2
- (500 ppm) - 1ª gran. = 1,2 HP + 1,2 AO1 + 1,2 AO2  
 - 3ª gran. = 1,1 HP + 1,1 AO1 + 0,9 AO2  
 - 5ª gran. = 1,2 HP + 1,2 AO1 + 0,7 AO2 - 8 HPxAO1xAO2
- MFR(190/21,6):(300 ppm) - 1ª gran. = 26 HP + 26 AO1 + 26 AO2  
 (g/10min) - 3ª gran. = 26 HP + 26 AO1 + 24 AO2 - 8 HPxAO1  
 - 5ª gran. = 24 HP + 24 AO1 + 24 AO2
- (500 ppm) - 1ª gran. = 26 HP + 25 AO1 + 26 AO2  
 - 3ª gran. = 25 HP + 24 AO1 + 24 AO2 + 10 HPxAO2  
 - 5ª gran. = 26 HP + 26 AO1 + 24 AO2 + 8 AO1xAO2 - 54 HPxAO1xAO2

A Figura 2, gráfico da taxa de fluidez MFR(190/5,0), mostra, principalmente para o teor antioxidante de 300 ppm, redução da fluidez. Para o teor de 500 ppm a taxa de fluidez varia significativamente somente na 5ª granulação e quando baixos teores de AO1 e HP-136 são utilizados. No MFR(190/21,6) um decréscimo da propriedade também é observado para um teor de antioxidante de 300 ppm a medida que o produto é regranulado. Estes resultados evidenciam que o material está se degradando, ou seja, nas sucessivas regranulações a resina sofre um processo de reticulação diminuindo sua fluidez. As curvas de nível da Figura 2 mostram também, que o aumento do teor de HP-136 na mistura desfavorece o processo degradativo evidenciando maior efetividade deste antioxidante

na estabilização. A avaliação de FRR, relacionado à polidispersidade do polímero, mostra um aumento desta propriedade com as regranações e tem seu valor estável para um maior teor da lactona HP-136 na mistura.



**Figura 2: Gráficos de curvas de nível de um modelo cúbico especial para a variação da taxa de fluidez MFR(190/5,0) em função da composição da mistura antioxidante. Respostas em g/10min.**

As avaliações de amarelecimento, realizadas após cada granulação, estão representadas na Figura 3. O aumento da propriedade durante as granulações e o incremento que o aditivo HP-136 acarreta é facilmente observado. O maior amarelecimento da resina durante as regranações está relacionado, provavelmente, à geração de quinonas e demais grupos cromóforos provenientes de produtos de reações entre os antioxidantes e os radicais livres gerados no ciclo degradativo. As equações estatísticas, apresentadas a seguir, evidenciam a forte influência do HP-136 no índice de amarelecimento.

- YI: (300 ppm) - 1ª gran. = 3 HP + 0,1 AO1  
 - 2ª gran. = 6 HP + 4 AO1 + 2 AO2 - 4 HPxAO1  
 - 3ª gran. = 7 HP + 6 AO1 + 4 AO2 - 3 HPxAO2  
 - 4ª gran. = 8 HP + 7 AO1 + 5 AO2 - 3 HPxAO2  
 - 5ª gran. = 9 HP + 8 AO1 + 6 AO2
- (500 ppm) - 1ª gran. = 4 HP - 2 AO1 + 7 HPxAO1 - 6 AO1xAO2 + 29 HPxAO1xAO2  
 - 2ª gran. = 6 HP + 2 AO1 + 3 AO2 + 8 HPxAO1 + 5 HPxAO2 - 5 AO1xAO2 + 23 HPxAO1xAO2  
 - 3ª gran. = 6 HP + 3 AO1 + 5 AO2 + 8 HPxAO1 + 3 HPxAO2 - 5 AO1xAO2 + 28 HPxAO1xAO2  
 - 4ª gran. = 7 HP + 4 AO1 + 6 AO2 + 7 HPxAO1 + 4 HPxAO2 - 3 AO1xAO2 + 32 HPxAO1xAO2  
 - 5ª gran. = 7 HP + 5 AO1 + 7 AO2 + 8 HPxAO1 + 4 HPxAO2 + 32 HPxAO1xAO2

Na análise de OIT, que fornece o tempo para a degradação do polímero, ou seja, indica o grau de estabilização do material, o HP-136, para um teor de aditivção antioxidante de 500 ppm, mostra-se bastante eficiente comparado aos outros antioxidantes avaliados. Os resultados, após avaliação estatística, são mostrados na Figura 4. Esta maior eficiência do aditivo na estabilização da resina é também verificada na equação matemática do modelo.

$$\text{OIT (minutos)} = 82 \text{ HP} + 39 \text{ AO1} + 11 \text{ AO2} - 83 \text{ HPxAO1} - 95 \text{ HPxAO2}$$

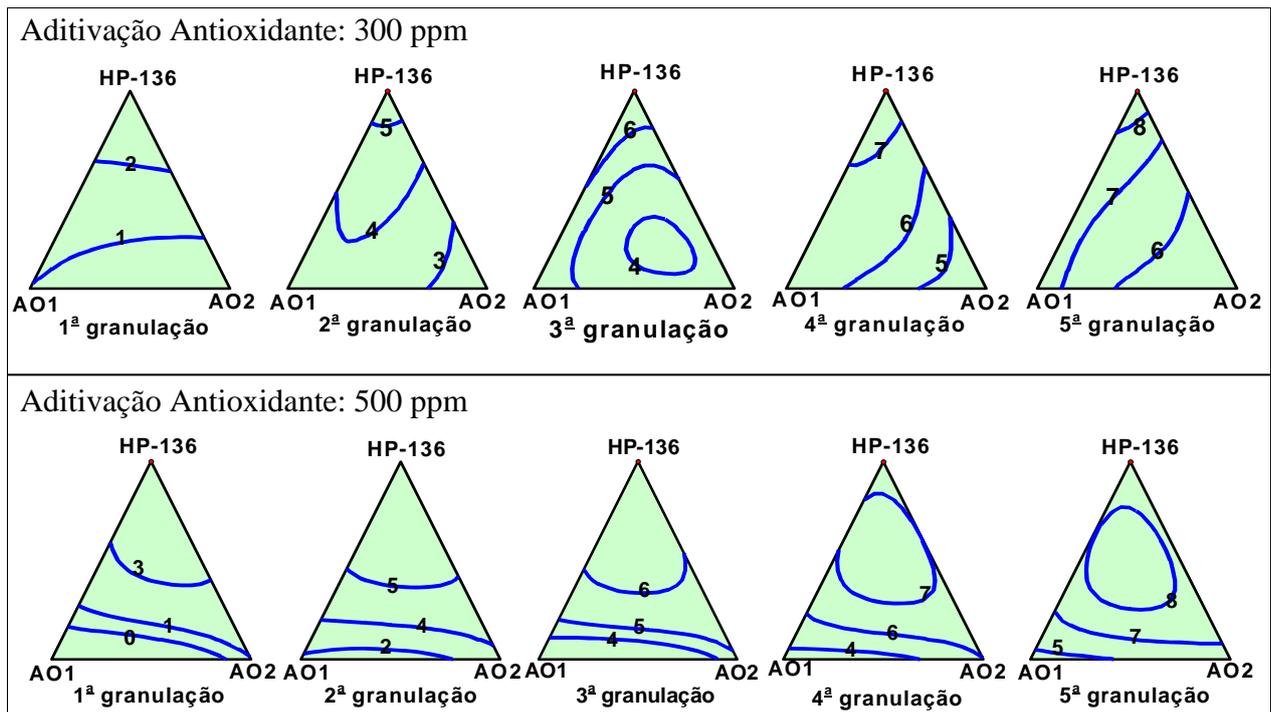


Figura 3: Gráficos de curvas de nível de um modelo cúbico especial para a variação do YI em função da composição da mistura antioxidante.

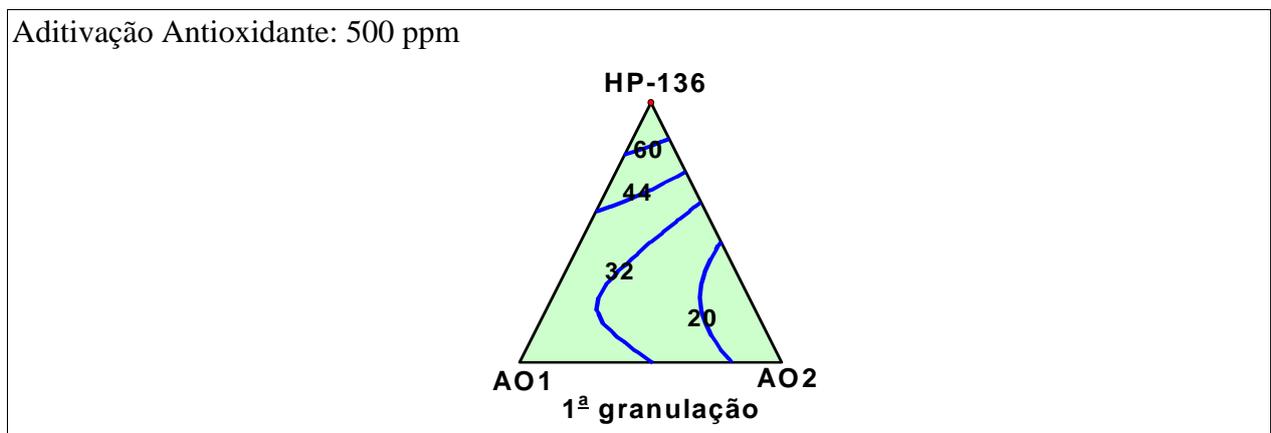
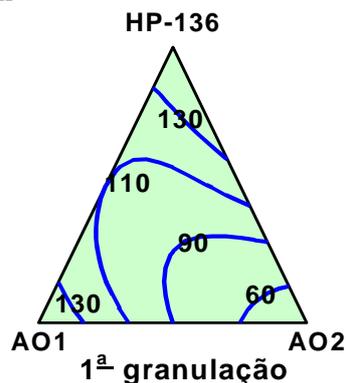


Figura 4: Gráfico de curvas de nível de um modelo quadrático para a variação do OIT à 180 °C em função da composição da mistura antioxidante. Respostas em minutos.

A Figura 5 apresenta o gráfico, para o teor antioxidante de 500 ppm, dos resultados de envelhecimento em estufa. As curvas obtidas evidenciam a pouca eficiência do antioxidante Irgafos® 168 e uma atuação pronunciada dos antioxidantes Irganox® 1010 e HP-136 na estabilização. O antioxidante secundário, AO2, a base de fosfito é transformado rapidamente em fosfato que não participa mais do processo de estabilização. O HP-136 parece atuar, na estabilização em estufa, de forma similar ao Irganox® 1010. A equação estatística que descreve o tempo de fragilização do polímero na estufa em função dos antioxidantes avaliados é apresentada a seguir:

$$\text{Dias para Fragilização (500 ppm)} = 142 \text{ HP} + 121 \text{ AO1} + 34 \text{ AO2} - 166 \text{ HP} \times \text{AO1}$$

Aditivação Antioxidante: 500 ppm



**Figura 5:** Gráfico de curvas de nível de um modelo cúbico especial para o tempo de envelhecimento em estufa em função da composição da mistura. Respostas em número de dias.

As respostas de resistência à tração por impacto, em amostras retiradas após a primeira granulação mostraram-se similares. Na avaliação desta propriedade nas condições propostas de análise, o efeito da variação da composição antioxidante não modifica significativamente o comportamento do polímero.

### CONCLUSÃO

O HP-136, comparado aos antioxidantes primário fenólico (Irganox®1010) e secundário fosfito (Irgafos®168), forneceu à resina de PEAD um melhor desempenho em termos de estabilidade. Esta lactona, ao reagir com radicais centrados no carbono, inibi a autoxidação no início do ciclo degradativo e desta forma torna mais efetiva sua participação na estabilidade da resina. Por outro lado, como ponto negativo, o aumento do teor da lactona HP-136 acarreta um aumento inicial do índice de amarelecimento da resina.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

CATÁLOGO CIBA SPECIALTY CHEMICALS. Publ. 16142, Switzerland, 1997, 11p.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. **Plastics additives handbook** : stabilizers, processing, aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics. 4. ed. Munich:Hanser Publisher, 1996, 970p.

NETO, B. de Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2.ed. Campinas, SP : Editora da UNICAMP, 1996, 299p.

ZWEIFEL, Hans. **Stabilization of polymeric materials**. Germany : Springer, 1998, 173p.

### AGRADECIMENTO:

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa, à UFRGS e Ipiranga Petroquímica S.A. pelo suporte técnico e a CIBA pelo fornecimento do aditivo.