

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES ANITOXIDANTES PARA LLDPE EXPOSTOS À GASES NITROSOS

Paula Dartora¹, Ana C.F. Moreira^{2*}

1) LAPOL–Laboratório de Materiais Poliméricos /UFRGS, Porto Alegre, Brasil

2) Instituto Politécnico/IPRJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, Brasil. Correo electrónico: acfmoreira@uol.com.br.

Recibido: Marzo de 2015; Aceptado: Diciembre 2015

RESUMO

Os filmes de polietileno normalmente dão origem às embalagens flexíveis, onde as propriedades estéticas e físicas são chave para estes produtos. Na maioria das aplicações, o pacote tradicional de estabilizantes é capaz de proteger o filme mantendo suas propriedades físicas, uma boa processabilidade e estabilidade sem comprometer as características estéticas da embalagem, como cor e ausência de géis. Em determinadas aplicações, principalmente as que envolvem o uso de resinas metallocênicas, de alto valor agregado, deseja-se que os filmes não apresentem alterações de cor durante o processamento e armazenamento das bobinas de filme. Sob determinadas circunstâncias, certos tipos de antioxidantes fenólicos tem demonstrado suscetibilidade à alterações de cor nas bobinas de filme (um tom rosa surge nas beiradas da bobina). Esta produção de coloração surge de reações secundárias dos antioxidantes fenólicos com vários agentes, como os pigmentos brancos (TiO_2) e/ou armazenamento prolongado em ambientes contendo óxidos de nitrogênio. Formulações de poliolefinas preparadas com sistema convencional de estabilizantes (mistura de fenólico/fosfito) foram analisadas em comparação à amostras com sistemas alternativos. Estes pacotes alternativos incluem o uso de aminas estéreo impedidas, hidroxilaminas e fosfito de alta performance. Os pacotes alternativos mostraram uma elevada estabilização contra NO_x mantendo uma boa qualidade de filme, sem coloração e géis..

Palavras-chave: polietileno, antioxidante fenólico, antioxidante fosfito, coloração de filme.

ABSTRACT

Preservation of physical properties and aesthetics are two key measures for film products. For most applications, traditional stabilization systems provide the appropriate level of physical property retention, good processability, and long term thermal stability without compromising the overall aesthetic appearance of the film product. In select applications, mainly with metallocene resins, it is desirable to have film products that do not discolor during processing and also when is kept in storage. Under a selected set of circumstances, certain types of phenolic antioxidants have been shown to be susceptible to discolorations, due to various factors, for example, improper selections of white pigments (TiO_2) and/or prolonged storage of the films in an environment containing oxides of nitrogen. Polyolefin compositions prepared by processing a polyolefin resin and conventional stabilization system (phenolic/phosphite blend) were analyzed in relation to alternative antioxidants samples. These alternative packages include the use of hindered amines, hydroxilamine and high performance phosphite. The alternative compositions showed improved stabilization against NO_x discoloration and also a good quality of film.

Key words: polyethylene, phenolic antioxidant, phosphite antioxidant, discoloration

INTRODUÇÃO

Produtores de resinas, assim como os transformadores de filme, sempre estão em busca de novos desenvolvimentos em sistemas de estabilização, a fim de garantir melhor qualidade para seus

produtos finais. Os aditivos, ou a combinação deles, são ferramentas importantes no ajuste da qualidade do filme, como por exemplo: a manutenção da taxa de fluidez, baixo índice de amarelecimento (YI), inibição de alteração de cor por reações com NOx (*gas fade*), redução de géis ou outras imperfeições relacionadas à extrusão [1, 2].

O mecanismo de degradação [2–5], na maioria dos polímeros, começa com a formação de radicais livres, que pode ser favorecido pela taxa de cisalhamento, temperatura, luz ou resíduo de metais catalíticos. Este radicais reagem com o oxigênio e o hidroperóxido é gerado. Os antioxidantes podem agir seqüestrando radicais ($RO\cdot$) ou decompondo os hidroperóxidos ($ROOH$). O primeiro tipo chama-se antioxidante primário, e o último antioxidante secundário, e mais, as espécies fenólicas ($ArOH$) normalmente agem com antioxidantes primárias e as espécies fosfito ($P(OR)_3$) agem como antioxidantes secundárias. A Figura 1 mostra o processo genérico de auto-oxidação de polímeros e o modo de ação dos antioxidantes.

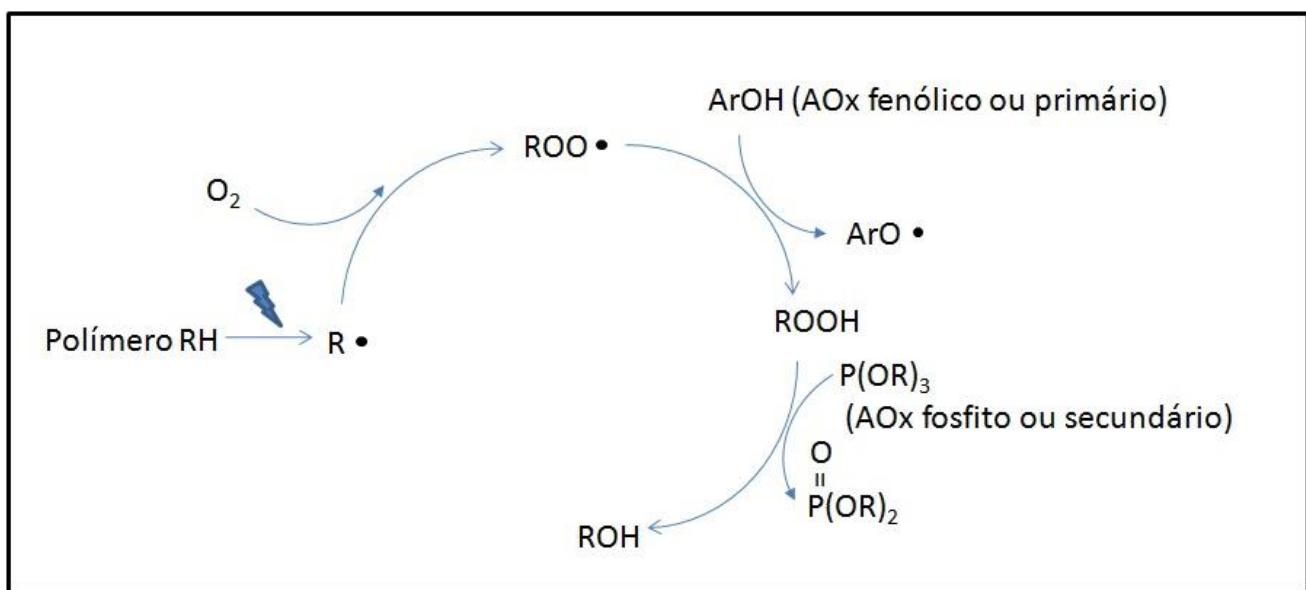


Figura 1. Esquema genérico de auto-oxidação e ação dos antioxidantes.

Não é muito comum a adição de antioxidantes fenólicos em poliolefinas produzidas no Brasil, pois observa-se uma elevada potencialidade para a alteração de cor nos filmes. É bem conhecido que esta alteração de cor, para o rosa ou amarelo, é resultante de interações de alguns aditivos da formulação, principalmente os antioxidantes fenólicos. A coloração é consequência do consumo de fenólico, durante o processo de estabilização, e pode ser explicada pela presença de produtos do tipo quinonas [6]. A ausência dos antioxidantes fenólicos nos polímeros é a opção mais comum para evitar o aparecimento de colorações, mas não garante a manutenção de uma boa qualidade de filme

em relação a ausência de géis [7] em decorrência do uso de poliolefinas de alta performance, novas aplicações são desenvolvidas, é neste momento que surge a necessidade de pacote de estabilizantes de alta performance [8]. Em especial sistemas estabilizantes que são capazes de manter a coloração do filme sem alterações durante todo o processo de fabricação: extrusão, armazenagem, reciclagem e formação de aparas. De forma a desenvolver estes sistemas, uma série de estudos têm sido realizados com polietilenos lineares metalocênicos (mLLDPE).

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma resina metalocênica produzida pela *Rio Polímeros S.A.* (0,6 g/10 min MFI e 0,918 g/cm³), na forma de pó e sem aditivos, foi empregada em todas as formulações.

Nas amostras de referência foram empregados os sistemas convencionais: o antioxidente secundário trisnonilfenilfosfito (TNPP) fornecido pela *Chemtura*; ou o antioxidente secundário sólido, tris(2,4-ditertbutilfenil) fosfito (*Irgafos 168*), fornecido pela *Ciba*. Da mesma forma, para os antioxidantes primários: *Irganox 1076/Irganox 1010* e um aditivo de alta performance *Lowinox 1790* foram também utilizados nas formulações de referência. Os aditivos alternativos foram empregados conforme mostra a Tabela 1. Estes aditivos são: bis(octadecil)hidroxilamina misturada com fosfito (*Irgastab FS302*), apenas a hidroxilamina (*Irgastab FS042*) e o *Chimassorb 2020*. Este último é uma amina estéreo impedida de alto peso molecular (HALS), normalmente empregada como estabilizante à luz UV e também como estabilizante térmico de longo prazo. Todas as estruturas químicas e o peso molecular de cada espécie utilizada está demonstrada na Tabela 2.

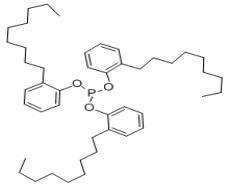
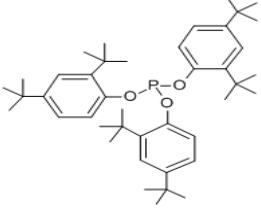
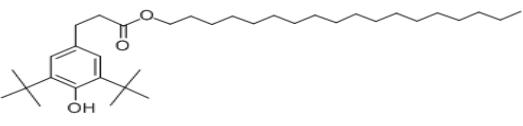
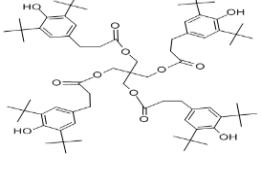
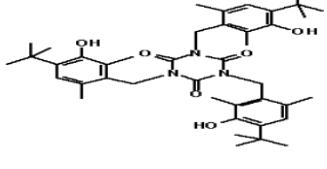
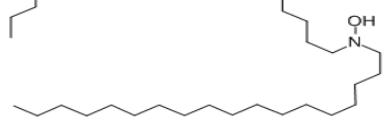
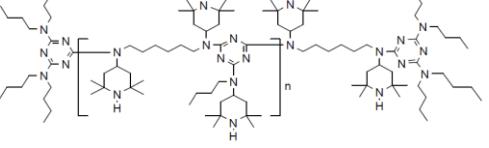
Table 1. Pacote de Aditivos.

Amostra	AOx primário (ppm)	AOx secundário ppm	Antiácido ppm
R1*	0	2000 TNPP	0
R2	500 I1076	2000 TNPP	500
R3	500 I1076	1500 I168	500
A1*	150 Lowinox 1790	2000 TNPP	500
A2	200 FS042 + 200 I1010	1200 I168	500
A3	1000 FS302 + 200 Chimassorb 2020	–	500

Outros aditivos: 1000 deslizante, 600 auxiliar de fluxo. *R = referencia e A = alternativo

Table 2. Antioxidantes empregados no mLLDPE.

Nome Comercial/Fornecedor	Tipo de Antioxidante	Estrutura Molecular	Peso Molecular g/mol
---------------------------	----------------------	---------------------	----------------------

Weston TNPP–Chemtura	Secundário–Fosfito		688
Irgafos 168/Ciba	Secundário–Fosfito		647
Irganox 1076/Ciba	Primário–Fenólico		531
Irganox 1010/Ciba	Primário–Fenólico		1178
Lowinox 1790/Chemtura	Primário–Fenólico		700
Irgastab FS042/Ciba	Primário/Hidroxilamina		538
Chimassorb 2020/Ciba	HALS		2600–3400

O polímero em pó foi processado com cada formulação conforme mostra a Tabela 1. Os aditivos foram pesados individualmente e misturados com a resina em pó através de um misturador *Mixaco*, seguindo procedimento padrão. As amostras então foram processadas em extrusora monorosca *Gala* modelo EF-70, com produtividade de 100 kg/h. O perfil de temperatura em

pregado foi de 190/190/190/190/200°C. As amostras na forma de pellets foram analisadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) afim de observar o teor real de antioxidante incorporado. Todas as propriedades físicas foram realizadas seguindo a norma ASTM: ASTM D792A para densidade; ASTM D1238 para o índice de fluidez e ASTM D1925 e E313 para as medidas de cor. O teor de gel foi medido de filmes produzidos em uma extrusora *Brabender* de filme soprado com uma câmera OCS acoplada. O ensaio de "gas fading" que simula o efeito de alteração de cor em contato com gases NOx, foi realizado conforme metodologias internas de cada fornecedor de aditivos, em filmes ou em placas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira parte de análises consistiu na avaliação do real teor de antioxidantes incorporados durante a etapa de extrusão. Todas as amostras foram analisadas por cromatografia líquida (HPLC) e o resultado é exibido na Tabela 3.

Os dados da Tabela 3 confirmam a boa qualidade do processo de extrusão, uma vez que todos os alvos de teores de aditivos foram alcançados e não há evidências de consumo destes antioxidantes durante o processo. HPLC é uma método bem conhecido para análise de antioxidantes em polietileno ou resinas poliolefínicas. [2,9].

Tabela 3. Teor de antioxidantes incorporados nas amostras.

Antioxidante(ppm)	R1	R2	R3	A1	A2	A3
TNPP	1754	1973	—	1784	—	—
I168	—	—	1508	—	1238	
I1076	—	499	862	—	—	—
I1010	—	—	—	—	222	—
Lowinox 1790	—	—	—	166	—	—
Chimassorb 2020	—	—	—	—	—	203
FS042 (calculado)	—	—	—	—	200	—
FS302	—	—	—	—	—	1014

A característica física é um dos primeiros resultados da qualidade estética das amostras. A Tabela 4 mostra a densidade, o índice de fluidez e a cor inicial dos pellets, é importante avaliar estes dados no início e ao final dos testes. Também é importante ressaltar que não houve adição de branqueador ótico nestas formulações. O branqueador ótico é um aditivo termoplástico normalmente utilizado para corrigir e normalizar a cor dos pellets.

Tabela 4. Característica física das amostras.

Propriedades	R1	R2	R3	A1	A2	A3
Densidade (g/cm ³)	0,919	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920
Índice de fluidez 2,16 kg (g/10 min)	0,55	0,56	0,54	0,54	0,55	0,55
WI	60,95	64,18	62,51	63,51	64,46	63,49
YI	-3,42	-4,80	-3,94	-4,27	-4,29	-4,49

WI = índice de brancura and YI = índice de amarelecimento.

É possível observar que a densidade e o índice de fluidez são bem estáveis para todas as amostras. Isto significa que o processo de extrusão foi realizado corretamente, sem mudar as características físicas das amostras. Baseado nestes resultados, é possível afirmar que todas as amostras mantiveram sua massa molar e sua estrutura química originais. A adição de I1076 na amostra com TNPP (R2 em relação R1) observa-se uma melhora em relação à cor, principalmente em relação ao índice de brancura (WI). Por outro lado, a amostra R3, que possui I168 e I1076, não atingiu o mesmo nível de brancura do que a amostra com TNPP + I1076 (amostra R2). A mesma boa resposta à cor foi observada na amostra A1 onde *Lowinox* 1790 foi empregado substituindo o I1076. As duas amostras alternativas com I168 (A2 e A3) mostraram cores similares ao R2 e a amostra A1. É possível então afirmar que a adição de qualquer tipo de antioxidante primário, como fosfito ou hidroxilamina ou amina, é capaz de melhorar significativamente a cor inicial dos polímeros. [10].

Tabela 5. Análise de géis das amostras.

Amostras	R1	R2	R3	A1	A2	A3
Géis de 34–200 µm [unidades]	51	64	60	59	43	49
Géis de 201–400 µm [unidades]	3.7	2.5	3.2	0.4	1.6	0.8
Géis de 401–600 µm [unidades]	0.4	0.4	0.4	0	0	0
Total [unidades]	55	67	64	59	45	50

As amostras também foram analisadas por uma câmera OCS para avaliar o teor de géis nos filmes, a Tabela 5 mostra estes resultados. A formação de géis pode ser um indicativo de oxidação térmica, porque em polietilenos pode gerar a formação de cadeias de alto peso molecular [11]. Estas cadeias não são capazes de fundir em condições normais de produção do filme, e como consequência, os géis aparecem. O número de géis pode aumentar em resposta a um nível maior de

oxidação, ou ser decorrente do processo de dispersão de um gel maior.

Nenhuma das amostras apresentou géis com tamanho maior do que 600 micras. Também não foram observadas diferenças significativas na região de micro géis (24 e 200 micras). Estes micro géis podem ter sido gerados no reator e não são oriundos do tipo ou teor de antioxidantes presentes, embora as amostras A2 e A3 apresentem um pouco menos destes géis do que as demais amostras. De uma forma geral, pode-se observar um decréscimo acentuado para os pacotes alternativos de antioxidantes (A1 a A3). Esta performance diferenciada fica evidente nos géis grandes (401 a 600 micras) pois nenhuma das amostras A apresentam géis desta ordem de tamanho. A ausência ou o baixo teor de géis é um dos indicativos para a boa eficiência dos antioxidantes. E portanto, pode-se confirmar que os pacotes alternativos foram mais eficientes do que os pacotes convencionais de antioxidantes.

De forma a avaliar especificamente a tendência a coloração, as amostras foram expostas ao gás nitroso (NOx), em uma análise conhecida como "*gas fading*". As placas moldadas de polietileno ficaram expostas a uma temperatura de 30°C por 22 dias. Os vapores de NOx na atmosfera, mesmo em baixas concentrações, podem reagir com os antioxidantes fenólicos levando a modificação da cor dos filmes para um tom amarelado a rosa [6].

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados em termos de índice de amarelamento (YI) durante o tempo de exposição das amostras. É importante ressaltar que não espera-se ver uma coloração rosa nas amostras, por isso a avaliação no "*gas fading*" é feita pela tendência ao amarelecimento.

Na Figura 2 fica evidente que o sistema R1 (TNPP) é o mais estável com relação à alteração de cor, no entanto esta referência não contém antioxidante primário. A amostra R3 (I168+I1076) apresenta a menor estabilidade à cor, alcançando os maiores valores de YI após 21 dias. Na região intermediária ficaram as amostras R2 e A1, com comportamentos muito similares. A amostra A1 possui apenas 150 ppm de um antioxidante primário de alta performance, enquanto que a amostra R2 possui 500 ppm do antioxidante primário convencional (I1076). Portanto, estes dados mostram uma desvantagem para o antioxidante primário de alta performance, uma vez que sabe-se que o efeito é sempre proporcional à quantidade de antioxidante [10].

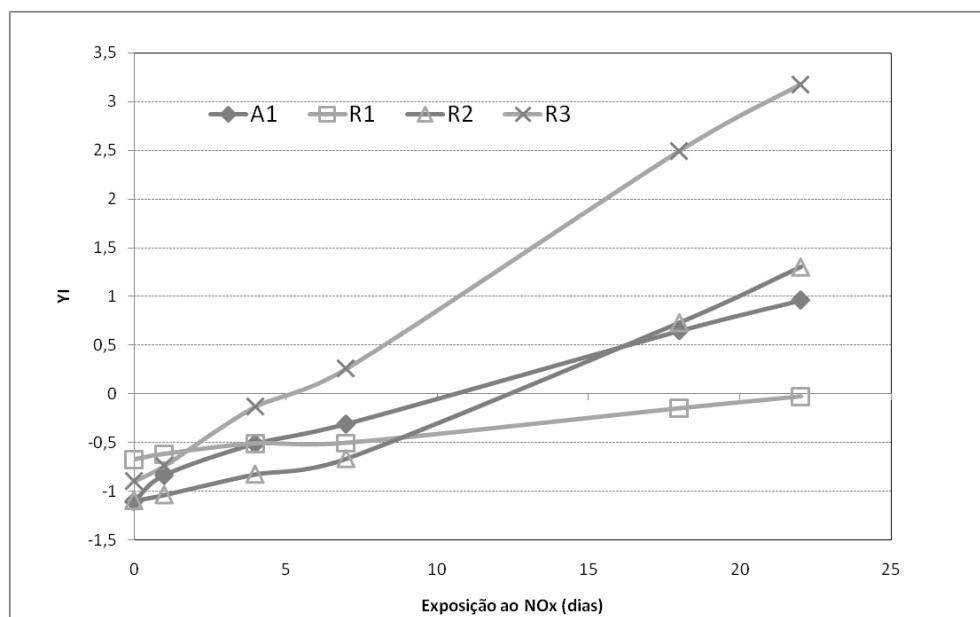


Figura 2. Resultados nas placas moldadas.

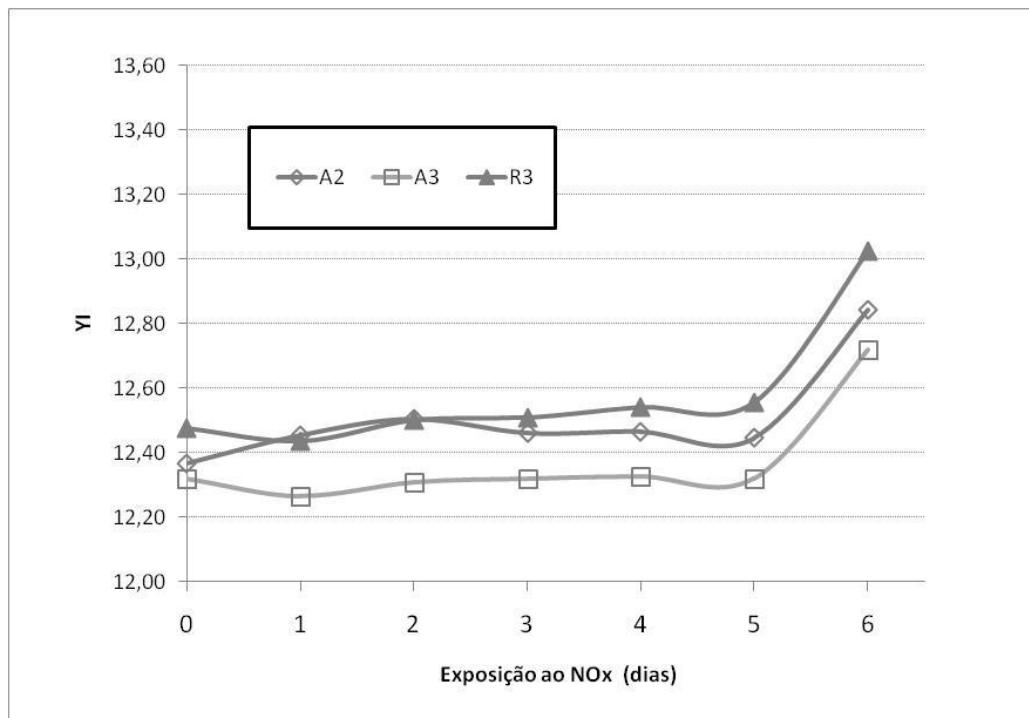


Figura 3. Dados para os filmes.

A Figura 3 mostra os dados obtidos para as amostras na forma de filme, pois foram avaliadas em um equipamento diferente. Neste caso as amostras foram expostas a 30°C por um tempo menor, apenas 6 dias, e portanto ficaram menos evidentes as diferenças entre as amostras. Da mesma forma

que no ensaio anterior, a amostra R3 (I168 + I1076) mostrou o prior resultado, como pode ser visto na Figura 3. As amostras alternativas, A2 e A3, mostraram maior estabilidade do que a amostra de referência R3 mas a amostras A3 (HALS) ainda mantém maior estabilidade do que a amostra A2 (hidroxilamina + I1010). O melhor desempenho da amostra A3 pode ser devido a completa ausência de antioxidante primário, nesta amostra. E que por este motivo é realmente a única amostra eficiente livre de compostos fenólicos na formulação.

CONCLUSIONS

É cada vez mais urgente a necessidade de desenvolvimento de pacotes de antioxidantes mais eficientes, principalmente para grades de alta performance como os LLDPE metallocêncios. Quando somente o antioxidante secundário, ou mesmo o sistema convencional de antioxidante primário/secundário, foram empregados, um elevado teor de géis foi observado, principalmente na região de géis médios e grandes (acima de 200 micras). Foi possível observar que todas as mostras tem baixo teor de micro géis. Isto mostra que estes micro géis podem ter sido formados ainda no reator. A melhor resposta na redução de géis foi obtida pela formulação A1 (da *Chemtura*) seguida pelas formulações A3 e A2 (da *Ciba*). Nos testes de exposição ao gás nitroso (*gas fade*), os resultados mostram que a formulação A1 tem o mesmo comportamento da formulação R2, provavelmente porque esta não é uma formulação livre de antioxidante fenólico. A única formulação realmente livre de antioxidante fenólico é a amostra A3, que foi produzida com hidroxilamina e HALS, e esta é provavelmente a formulação que melhor protege contra variações de cor e ainda mantém baixo o nível de géis nos filmes.

Acknowledgments. Os autores gostariam de agradecer a *Rio Polímeros SA* por proporcionar a realização destes estudos. E também agradecer a *Chemtura* e a *Ciba* pelos testes de exposição ao NOx e por fornecer os aditivos como amostras para os estudos.

REFERENCES

- [1] King III RE "Low Color Stabilization Systems for Polyolefins", *SPE Color and Appearance RETEC*, Washington DC, 2000
- [2] Ritter A et al. "Interlaboratory test on polymers: determination of antioxidants in polyolefins", *Polymer Testing*, **24**, 498(2005)
- [3] De Paoli M-A "Degradação e Estabilização de Polímeros", Editora Chemkeys, São Paulo, 2008
- [4] Bockhorn, H., Kinetic study on thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **48** 93(1999)
- [5] Wight CC, Peterson JD, Vyazovkin S "Kinetics of thermal and thermo-oxidative degradation on polystyrene, polyethylene and poly(propylene)", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **6**, 775(2001)
- [6] Choi K-Y et al., "Discoloration mechanism of polymer surface in contact with air-water interface", *J. Industrial and engineering Chemistry*, **19**, 920(2013)

- [7]. Zweifel H, Moss S "Degradation and Stabilization of high density polyethylene during multiple extrusion", *Polymer Degradation and Stability*, **25**, 217(1989)
- [8]. Foldes E "Processing stabilization of PE with natural antioxidant curcumin", *European Polymer Journal*, **40** (2013), 1196–1203.
- [9] Richaud E et al. "Modeling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 1349(2011)
- [10] Al-Malaika S, Peng X "Stabilization of metallocene ethylene 1-octene copolymers during multiple extrusions", *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1619(2008)
- [11] Obijeski TJ, Dixon DW "Characterization of Gels in Polyethylene film". En "Polymers Laminations and Coatings Conference". TAPPI PRESS, 1992