

# Considerações gerais sobre aditivação em poliolefinas \*

António Costa Faria <sup>a</sup>

## 1. Introdução

O conceito de aditivo, na acepção utilizada pelas indústrias produtoras e transformadoras de plásticos, aplica-se a substâncias, de natureza orgânica ou inorgânica, que dispersas por um processo físico numa matriz polimérica, não alteram significativamente a estrutura molecular desta, contribuindo no entanto para introduzir modificações específicas nas suas propriedades físico-químicas.

Excluem-se deste conceito, os produtos que afectam consideravelmente a estrutura química do polímero, como por exemplo os compostos de reticulação, e os que apenas intervêm no seu processo de fabrico, sem que nele fiquem activamente incorporados, como é o caso dos catalizadores.

A modificação das propriedades de um polímero, conseguida à custa da utilização de um dado aditivo, reflecte-se necessariamente nas características finais dos artigos obtidos pelo seu processamento.

A necessidade de se aditivarem matrizes poliméricas, foi de há muito sentida, tomando-se como primeira notícia relevante deste facto, o processo de vulcanização, introduzido em 1839 pela Goodyear na indústria das borrachas, através do qual, e mediante a adição de pequenas quantidades de enxofre à borracha natural, se conseguia um alargamento do seu domínio de utilização.

## 2. Aditivos em poliolefinas

As poliolefinas constituem uma importante divisão da família dos plásticos, realçando-se, pela sua importância comercial, as obtidas pela polimerização do etileno e do propileno, ou provenientes da sua copolimerização.

Os polietilenos e o polipropileno incorporam normalmente diversos tipos de aditivos, uns presentes desde o estágio da produção, outros introduzidos mais tarde, durante as operações de transformação, com o fim de melhorarem ou inovarem algumas das suas características.

Os diversos tipos de aditivos utilizados em poliolefinas, são geralmente classificados de acordo com a sua função específica, considerando-se, nesta óptica, e na presente exposição, os seguintes grupos principais:

- Estabilizadores térmicos de processamento
- Estabilizadores anti-UV
- Modificadores de propriedades superficiais
- Agentes expansores
- Cargas
- Agentes ignífugos

Enunciam-se em seguida, os aspectos fundamentais referentes a cada um destes grupos:

## 2.1. Estabilizadores térmicos de processamento

A transformação de uma poliolefina num artigo útil, envolve a transferência para esta de consideráveis quantidades de energia.

Esta energia, fornecida sob as formas calorífica e mecânica, provoca na massa do polímero uma acentuada elevação de temperatura, a qual, conjugada com a presença inevitável do oxigénio, conduz, caso não devidamente contrariado, ao fenómeno da degradação.

A degradação numa poliolefina, está associada à ocorrência de um processo químico que altera a sua estrutura, de molde a provocar-lhe uma deterioração das propriedades físicas.

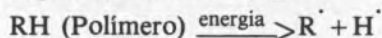
O controle da degradação motivada pelo efeito térmico, é determinante da qualidade do artigo final e do débito produtivo, já que a manifestação de uma boa estabilidade térmica num polímero, permite o seu processamento a temperaturas mais elevadas.

Outras fontes de energia, em conjugação com o oxigénio, poderão igualmente induzir mecanismos de degradação num polímero, encontrando-se neste caso a degradação originada por radiações, entre as quais, e fundamentalmente, a radiação ultravioleta.

O mecanismo de actuação dos tipos de degradação (térmica e fotoquímica), são idênticos, diferindo apenas a natureza dos agentes ignidores intervenientes em cada um dos processos:

### a) Fase de iniciação

Produção de radicais livres:



### b) Fase de propagação

Interacção de radicais livres com as cadeias do polímero:



### c) Fase de terminação

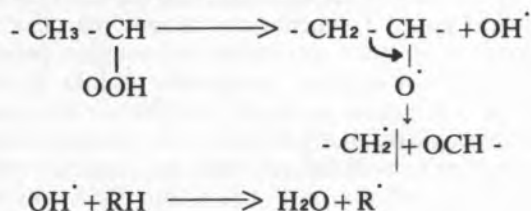
Desactivação dos radicais livres:



O efeito conjunto destas reacções, traduz-se pela combinação do oxigénio com as cadeias poliméricas, dando origem à formação de hidroperóxidos (ROOH), cuja decomposição posterior conduz ao aparecimento de

<sup>a</sup> Companhia Nacional de Petroquímica, E.P.

compostos carbonílicos, à ruptura das cadeias, e ao característico amarelecimento do polímero:



Os estabilizadores térmicos de processamento são aditivos que interferem no mecanismo de degradação, com o objectivo de minimizarem os seus inconvenientes. A sua actuação pode assumir duas diferentes formas:

A — Interrupção das reacções de propagação, através da combinação com os radicais livres formados, originando produtos finais não reactivos:



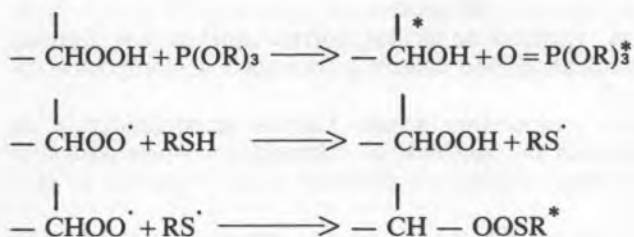
(AH:estabilizador; A $\cdot$ : radical não activo)

Os estabilizadores que actuam deste modo, são normalmente designados por antioxidantes ou estabilizadores primários, sendo na sua maioria, constituídos por aminas aromáticas ou fenóis.

B — Captando os radicais peróxido e desactivando os hidroperóxidos à medida que se vão formando.

Os estabilizadores térmicos de processamento designam-se, neste caso, por estabilizadores secundários ou desactivadores de hidroperóxidos, e são, geralmente, constituídos por compostos sulfurados ou fosforados, tais como sulfitos, tioésteres e fosfitos terciários.

O mecanismo das suas reacções é complexo e, essencialmente, consiste na redução dos peróxidos a álcoois, provocando assim a sua desactivação:



(\*: radical estável; P(OR) $_3$ , RSH: estabilizadores secundários).

De notar que o mecanismo de actuação dos estabilizadores térmicos de processamento implica o consumo destes, denominando-se de período de indução o espaço de tempo durante o qual a sua protecção ao polímero é efectiva, após o que a reacção de degradação prosseguirá o seu curso.

Daqui resulta a necessidade de um perfeito doseamento destes aditivos no polímero a transformar.

De referir que os sistemas de estabilização térmica de poliolefinas recorrem por norma à acção sinérgica de estabilizadores primários e secundários, com o objectivo de se obterem maiores períodos de indução, à custa da utilização de menores teores globais destes aditivos.

## 2.2. Estabilizadores anti-UV

O envelhecimento das poliolefinas é um processo de degradação, de esquema geral análogo ao anteriormente descrito, resultante dos efeitos combinados da radiação solar, temperatura, oxigénio, água, microorganismos e de outros agentes atmosféricos (gases, poeiras, etc.).

De todos estes efeitos, o provocado pela radiação solar ultra-violeta é sem dúvida o mais agressivo.

Embora somente cerca de 5% da luz solar caia neste domínio (290-400 Nm), quase todos os polímeros contêm grupos químicos absorvedores desta gama de radiações, estando assim sujeitos quando a ela expostos, a que neles se iniciem mecanismos de degradação.

Conforme já citado, os mecanismos das reacções de degradação térmica e fotoquímica são idênticos, variando apenas a natureza dos agentes ignidores e a velocidade das reacções, bastante superior no caso da degradação fotoquímica, e podendo em ambos os casos ser aumentada pela presença de substâncias diversas, tais como, vapor de água salino, CO $_2$ , SO $_2$  e NO $_2$ .

Daqui se conclui, que os artigos em plástico sempre que utilizados em contacto com a luz solar, e nos casos em que haja necessidade de manter inalterável a sua qualidade durante um largo período de manuseamento, deverão incorporar estabilizantes anti-UV.

Estes estabilizantes terão de ser capazes de absorver a radiação UV sem sofrerem decomposição, em prioridade ao polímero em que estão introduzidos, ou deverão actuar na desactivação das espécies excitadas formadas, assim que tal formação aconteça.

Deste modo, e consoante o seu processo de actuação, várias classes de estabilizantes anti-UV poderão ser considerados:

### 2.2.1 Absorvedores de UV

São estabilizadores de efeito "ecran", capazes de absorverem a radiação ultravioleta mais rapidamente que o polímero, e de transformá-la numa forma menos agressiva (calor).

São exemplos desta classe, os derivados da 2-hidroxi-benzofenona, os hidroxifenilbenzotriazóis e alguns pigmentos e substâncias inorgânicas, tais como o negro de fumo, dióxido de titânio e óxido de zinco.

### 2.2.2. "Quenchers"

Estes estabilizadores anti-UV interactivam com as moléculas fotoexcitadas do polímero, desactivando-as, pela dissipação do seu excesso de energia na forma de radiação infravermelha.

Encontram-se neste grupo os complexos de níquel, os quais possuem igualmente um acentuado efeito absorvedor UV.

### 2.2.3. Captadores de radicais livres

São estabilizadores capazes de capturar os radicais formados pela acção da energia UV, e de convertê-los em produtos menos activos.

As aminas esterequimicamente impedidas, são exemplo típico de estabilizadores que actuam através deste tipo de mecanismo.

## 2.3. Aditivos modificadores das propriedades superficiais

As propriedades superficiais das poliolefinas têm acentuada importância tecnológica, dado que delas depen-



dem alguns parâmetros a ter em conta na aplicação final do produto transformado.

Assim, fenómenos de fricção, de adesão a vários substratos, e de condutividade eléctrica, podem ser controlados através da escolha de aditivos específicos.

Os aditivos modificadores das propriedades superficiais mais utilizados em poliolefinas, são dos seguintes tipos:

- Aditivos de deslizamento (Slip agents)
- Aditivos anti-bloqueamento (anti-blocking agents)
- Aditivos anti-estáticos

#### 2.3.1. Aditivos de deslizamento (slip agents)

Em diversas aplicações das poliolefinas, particularmente no fabrico de manga de filme, há necessidade de se obter um coeficiente de atrito reduzido, com o fim de permitir a sua fácil abertura, nomeadamente em casos de embalamento automático.

Os aditivos de deslizamento pertencem à classe geral de agentes superficiais activos, possuindo um grupo polar e um não polar em cada extremidade da sua molécula. A extremidade polar provoca a sua rejeição da massa do polímero, enquanto que a não polar o mantém ligado a essa massa.

Isto significa que os aditivos de deslizamento embora sejam extrudidos ou processados juntamente com o polímero, acabam por ser repelidos para a sua superfície, formando uma fina camada exterior.

Para além de poder migrar para a superfície do polímero, um aditivo de deslizamento deverá conferir a esta um baixo coeficiente de atrito.

Os compostos usados como agentes de deslizamento são normalmente amidas de ácidos gordos, tais como as derivadas dos ácidos oleico, esteárico e erúico.

#### 2.3.2. Aditivos anti-bloqueamento (anti-blocking agents)

Estes aditivos têm por função evitar que duas superfícies plásticas adiram entre si, utilizando-se geralmente no caso da extrusão tubular de filme.

A passagem pelos rolos de puxo de uma manga de filme não suficientemente arrefecida, ou fabricada a partir de um polímero com componentes moleculares de baixo ponto de fusão, pode gerar, por pressão daqueles rolos, uma colagem das duas superfícies do balão, o que, obviamente, dificulta o seu posterior manuseamento.

Os aditivos de deslizamento exercem geralmente uma acção anti-bloqueamento; no entanto, em certos casos, torna-se necessário adicionar ao polímero aditivos específicos para este fim, nomeadamente talco ou sílica, que criam uma ligeira rugosidade na superfície do balão, evitando deste modo a sua colagem.

A granulometria destes aditivos constitui factor importante a ter-se em conta, pois se for muito reduzida, poderá não produzir a rugosidade suficiente, enquanto que, caso contrário, tornará a aparência do filme demasiadamente grosseira.

#### 2.3.3. Aditivos anti-estáticos

As poliolefinas têm grande tendência a adquirirem cargas estáticas à sua superfície, o que provoca a atracção de poeiras e inconvenientes diversos no seu manuseamento.

Este problema pode em parte ser minimizado através de tratamentos superficiais, tais como a utilização de barras anti-estáticas no fabrico de filme, ou a pulverização das superfícies plásticas com compostos de amónio quartenário.

Contudo, estes tratamentos possuem um carácter temporário, sendo a sua utilização considerada apenas como auxiliar de processamento, ou em caso de manuseamento pouco frequente dos artigos plásticos.

Quando se pretende um efeito anti-estático permanente, recorre-se a aditivos, geralmente aminas ou amidas alifáticas, derivados do ácido fosfórico, e derivados de polietileno glicol, que possuem uma compatibilidade limitada com as poliolefinas, pelo que, quando com elas misturados, migram para a sua superfície provocando o aparecimento de uma camada electricamente condutora, através da qual se dissipam as cargas estáticas geradas.

#### 2.4. Agentes Expansores

A introdução de agentes expansores nas poliolefinas, origina a formação de espumas e de artigos celulares, podendo a sua produção ser realizada através da injeção directa de um gás, ou de um líquido volátil (pentano, heptano, triclorofluormetano), durante o processamento das resinas.

Uma outra forma de obtenção de espumas, consiste em misturar com o polímero aditivos sólidos, que se decompõem por acção do calor presente no processo de transformação, libertando gases (geralmente  $N_2$ ) que provocam a expansão do polímero, e, consequentemente, a redução da sua densidade.

Estes aditivos são compostos orgânicos, com intervalos de decomposição bem definidos, pelo que a sua selecção deverá ser feita tomando-se em conta o tipo de poliolefina a ser expandida, dado que este facto determina a respectiva temperatura de transformação.

Como exemplos de agentes expansores, citam-se:

- Azodicarbonamida: intervalo de decomposição — 160 a 200°C
- Paratoluenosulfonil semicarbazida: intervalo de decomposição — 210 a 270°C

#### 2.5. Aditivos ignífugos

Os plásticos, são geralmente termicamente instáveis, ou seja, quando aquecidos sofrem quebra das ligações químicas, dando origem à formação de compostos voláteis.

Se a temperatura atingir valores determinados, e na presença de oxigénio, os compostos voláteis podem-se inflamar, originando portanto o aparecimento de chama.

O material diz-se inflamável, caso o calor gerado pela sua combustão seja suficiente para manter a continuidade das reacções de decomposição e a produção de compostos voláteis. Caso contrário, denomina-se auto-extinguível. A temperatura à qual os compostos voláteis são inflamados, e a velocidade de combustão, dependem da constituição química do material, e das proporções relativas dos produtos voláteis e do oxigénio presente. A inflamação não acontece, nem a chama persistirá, se estas proporções estiverem fora de certos limites.

De uma maneira geral as poliolefinas não se podem tornar incombustíveis. No entanto, à custa de certos aditivos, elas poder-se-ão tornar auto-extinguíveis ou dificilmente inflamáveis. Os agentes capazes de reduzir a possibilidade de inflamação de um material, e a velocidade de propagação da chama, são designados por aditivos ignífugos ou retardantes de chama.

A tendência à inflamação, e a facilidade de propaga-

ção da chama, estão ligadas à velocidade de formação do radical OH.

Entre os vários processos de efectuar a retardação da chama em plásticos, o mais utilizado em poliolefinas, é aquele em que, através de um produto captador de radicais, se procede à desactivação daquele radical.

Os produtos capazes desta acção, são normalmente brometos e cloretos orgânicos.

Acções sinérgicas destes compostos são conseguidas com a junção de óxido de antimónio, o qual, ao fundir-se por acção da chama, forma sobre o plástico uma camada que o isola do oxigénio, para além de, em mistura com aqueles compostos halogéneos, originar por acção do calor produtos gasosos, tais como o cloreto de antimónio, que provocam a diluição dos gases combustíveis e o afastamento dos seus limites de inflamabilidade.

A adição de talco aos sistemas retardadores de chama halogéneo-óxido de antimónio, é também utilizada, já que este produto evita a formação e o desprendimento de gotas inflamadas, as quais poderão funcionar como fonte de propagação de fogo.

### 2.6. Cargas

As cargas são produtos de natureza orgânica ou inorgânica, utilizados normalmente na composição de poliolefinas, isto é, numa fase posterior à da sua produção, com o fim de reduzir os custos unitários dos artigos fabricados, ou de lhes conferir uma variação específica das suas propriedades.

De um modo geral, a incorporação de cargas promove modificações ao nível das propriedades físicas dos polímeros, e consequentemente nas dos artigos a partir destes fabricados, considerando-se que, dependentemente do tipo de carga utilizada, poder-se-ão registar basicamente as seguintes variações:

- a) Aumento da condutividade térmica do polímero, nomeadamente no caso de utilização de cargas inorgânicas, o que promove um mais rápido arrefecimento da peça fabricada, e, implicitamente, o aumento da cadência produtiva.
- b) Redução da resistência à tracção.
- c) Aumento do módulo de elasticidade em flexão, e consequentemente da rigidez do produto.
- d) Aumento da estabilidade dimensional, traduzido por uma menor contracção da peça após desmoldagem, e redução do risco de empeno.

- e) Aumento da temperatura de distorção sob carga (HDT), o que permite que as peças fabricadas possam ser utilizadas a temperaturas mais elevadas.

As cargas inorgânicas mais utilizadas na composição de poliolefinas são, essencialmente, o carbonato de cálcio, o talco, a mica, e o silício, e entre as orgânicas citam-se como exemplos, entre outras, as farinhas de cortiça e de madeira.

### 3. Conclusões

A presente exposição teve por fim tecer considerações genéricas qualitativas sobre alguns dos grupos de aditivos mais utilizados em poliolefinas, e com influência mais determinante nas suas propriedades físico-químicas.

Os pigmentos e os corantes, embora a sua utilização requiera certos cuidados quanto à compatibilidade com o polímero, e possa, quando incorrecta, provocar o aceleramento de fenómenos de envelhecimento ou empenos das peças injectadas, nomeadamente no caso da injeção de polietileno de alta densidade, têm contudo um efeito basicamente estético, pelo que não foram aqui abordados.

Por outro lado, certos aditivos, tais como os fotodegradáveis, os fungicidas e os bactericidas, muito embora registem já uma tendência evolutiva, possuem no entanto um campo de aplicação ainda bastante restrito. As poliolefinas para atingirem as exigências requeridas pelas diversas aplicações, e para resistirem às acções degradativas durante um período determinado, necessitam de aditivação apropriada, presente normalmente desde as fases iniciais da sua produção, e que deverá ser mantida ou incrementada nas etapas posteriores de transformação.

Os produtores deverão assegurar a boa qualidade dos seus polímeros, aditivando-os convenientemente, tendo em vista um conjunto de exigências médias a juzante. Compete aos transformadores um conhecimento perfeito da aplicação que pretendem atribuir aos polímeros, intervindo quando necessário em complemento da sua aditivação básica.

A eficiência neste campo, do binómio produção-transformação, determinará o crescente êxito da indústria de poliolefinas e o alargamento dos seus mercados, por implementação de melhores níveis de qualidade e de versatilidade dos artigos finais fabricados.

COLABORE  
COM A  
SOCIEDADE

NÃO ATRASE  
O PAGAMENTO  
DAS  
SUAS QUOTAS