



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

COMPÓSITOS POLIPROPILENO/ HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.



Maximiliano Miotto¹, Rafael S. Plentz², Sônia M. B. Nachtigall^{3*}

¹Escola de Engenharia, UFRGS - max.miotto@bol.com.br; ²Escola de Engenharia, UFRGS - rschumacherp@bol.com.br; ^{3*}Instituto de Química, UFRGS -nachtiga@if.ufrgs.br

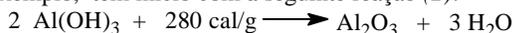
Polipropylene/aluminum hydroxide composites

This work discusses the utilization of PP modified with vinylsilane as coupling agent for PP/aluminum hydroxide composites. Both modified polymers and composites were prepared in a mixer chamber. The degree of PP modification was determined by Infrared Spectroscopy and Rutherford Back-scattering spectrometry and it was observed that this degree increased linearly with silane concentration. PP/aluminum hydroxide composites were prepared, planning to obtain materials with flame retardant properties. Composites were analyzed by scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and melt flow index analysis.

Introdução

Recentemente tem sido observado um crescente interesse no desenvolvimento de polímeros com propriedades retardantes de chamas, considerando-se que a maioria dos polímeros orgânicos convencionais apresentam limitações quanto à sua estabilidade termo-oxidativa e elevada inflamabilidade. Basicamente, a inflamabilidade de um polímero pode ser reduzida de três maneiras diferentes: através do uso de aditivos retardantes de chama, através da modificação química do polímero (retardantes de chama reativos) ou, ainda, através da mistura com outros polímeros que aumentem sua estabilidade termo-oxidativa (blendas poliméricas)(1). O uso de aditivos retardantes de chama tem sido a técnica mais adotada (2). Estes aditivos podem ser constituídos por compostos orgânicos halogenados (geralmente combinados com óxidos de antimônio), compostos de fósforo (ésteres fosfato, por exemplo) ou hidróxidos metálicos (5).

A utilização de hidróxidos metálicos como, por exemplo, o hidróxido de alumínio (AHT) e o hidróxido de magnésio, têm apresentado especial interesse por aliarem boas propriedades retardantes de chama e baixa produção de fumaça na queima, além de apresentarem um custo relativamente baixo (3). A decomposição térmica do hidróxido de alumínio, por exemplo, tem início com a seguinte reação (2):



Segundo a literatura (2,4) a ação retardante de chama dos hidróxidos metálicos está baseada em diferentes mecanismos: a) na decomposição térmica os hidróxidos retiram calor do substrato e assim retardam a degradação térmica do polímero; b) a formação de água resulta em uma absorção adicional de calor do meio; c) o óxido metálico, produto de degradação do aditivo, atua como uma camada protetora refratária para a superfície do polímero; d) o vapor d'água produzido reduz a quantidade de oxigênio presente na zona de queima. Além disso, a ausência de fumaça e de emissão de produtos tóxicos desses aditivos não halogenados favorecem a sua utilização.

Entretanto, uma das maiores limitações do uso de hidróxidos metálicos como aditivos retardantes de chama em polímeros é o grande teor de aditivo necessário para que o material alcance a capacidade retardante de chama e supressora de fumaça exigida pelos padrões internacionais (cerca de 60% em massa) (6). Nessas condições, as propriedades mecânicas das matrizes poliméricas ficam comprometidas, especialmente as propriedades de resistência ao impacto, possivelmente devido às insuficientes interações entre o polímero orgânico e o aditivo mineral. Muitos métodos têm sido utilizados para melhorar essa interação. O tratamento da superfície de cargas minerais com silanos, titanatos, fosfatos, ácidos graxos e outros agentes de acoplamento tem sido

largamente empregado com essa finalidade(7). Entretanto, o uso de cargas minerais com superfície modificada, apesar de melhorar a dispersão das cargas na matriz polimérica, não melhora muito as propriedades mecânicas do material, no caso das poliolefinas (7).

Este trabalho tem por objetivo a modificação química de polipropileno com viniltrióxido de silano, e sua utilização como agente de acoplamento macromolecular em sistemas de polipropileno e hidróxido de alumínio, visando a obtenção de materiais com resistência a chamas e boas propriedades mecânicas.

Experimental

Reações de modificação do PP

As reações de incorporação de VTES foram feitas em câmara de mistura Haake, modelo Rheomix 600p, saturada com argônio, a 170 °C, 50 rpm, 10 minutos, na presença de peróxido de dicumila (DCP), com monitoramento contínuo do torque do sistema. O VTES excedente foi retirado submetendo-se o produto a uma temperatura de 60 °C, durante 16h, sob pressão reduzida.

Os PP modificados foram analisados por FTIR na forma de filmes e o grau absoluto de incorporação de VTES foi determinado de acordo com curva de calibração previamente obtida (8).

Obtenção dos compósitos PP/AHT

Os compósitos foram preparados na câmara de mistura Haake, a 170 °C, 50 rpm, com tempos de processamento variando de 5 a 20 minutos. Os materiais foram analisados por termogravimetria utilizando-se o equipamento TGA 2050, TA Instruments, com uma rampa de aquecimento de 20 °C por minuto, desde a temperatura ambiente até 600 °C, sob atmosfera inerte. Foi determinado o índice de fluidez dos compósitos em um plastômetro Ceast, modelo Júnior, com uma carga de 2,16g/10 min, a 230 °C. Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de alguns compósitos utilizando-se um microscópio Jeol, modelo JSM 5800.

Resultados e Discussão

Tabela 1 – Modificação do PP com VTES

VTES (g%)	DCP (g%)	F (g%)	Conversão (%)	Torque final (N.m)
4	0	1,2	30	1,9
1	0,1	0,6	59	0,9
3	0,1	1,5	50	0,8
4	0,1	2,2	54	0,7
5	0,1	2,5	49	0,4
7	0,1	4,4	63	0,8

Condições: 170 °C, 50 rpm, 10 min.

Os resultados experimentais das reações de modificação do PP com VTES estão mostrados na Tabela 1. Pode-se observar que, na presença de 0,1% de DCP, a conversão ficou em torno de 50 a 60%. Na ausência de peróxido verificou-se um significativo grau de incorporação de VTES, a qual se deve provavelmente à formação de radicais livres na cadeia polimérica por ação do calor e de cisalhamento. Aumentando-se a concentração de VTES utilizado, ocorre um aumento no teor de VTES incorporado (Figura 1).

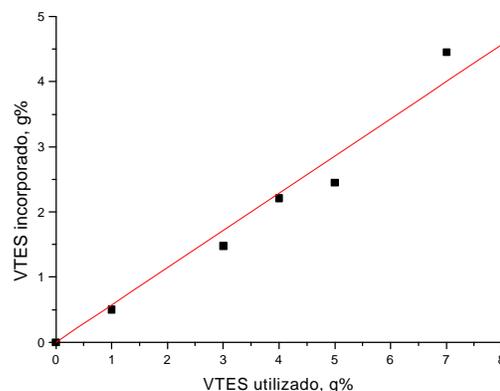


Figura 1 – Grau de incorporação de VTES no PP

Verifica-se que nos sistemas em que foi utilizado 0,1% de peróxido os valores de torque final foram muito próximos entre si. Entretanto, na ausência de peróxido, o torque final do sistema foi superior. Esses resultados confirmam a ocorrência de uma esperada redução no peso molecular dos polímeros, como consequência de reações de quebra de cadeia.

Os compósitos de PP e AHT foram preparados com e sem a utilização de PP modificado com VTES. A composição dos sistemas e os valores dos torques finais dos mesmos estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Compósitos PP/AHT

PP (g%)	AHT (g%)	PP-VTES A (g%)	PP-VTES B (g%)	Torque final (N.m)
100,0	-	-	-	2,6
95,0	5	-	-	4,0
91,6	5	3,4	-	4,3*
91,6	5	-	3,4	4,0
90,0	10	-	-	4,4
86,6	10	3,4	-	4,0
86,6	10	-	3,4	4,2
83,2	10	6,8	-	4,3
83,2	10	-	6,8	4,3
85,0	15	-	-	4,5
81,6	15	3,4	-	5,0*
81,6	15	-	3,4	4,4
80,0	20	-	-	5,3
76,6	20	-	3,4	4,6
73,2	20	-	6,8	4,6

Condições: 170 °C, 10 min, 50 rpm.; PP-VTES A = 1,5% VTES incorporado; PP-VTES B = 4,4% VTES incorporado.

* Processamento durante 5 minutos.

Como se pode verificar, o torque final dos sistemas não se alterou significativamente com a utilização do PP modificado. Somente no sistema com 20% de AHT foi possível observar uma redução no torque mais pronunciada. Este fato pode estar relacionado com o menor peso molecular do polímero modificado, em consequência da quebra de cadeia durante a reação de modificação. Concentrações crescentes de AHT resultam em um pequeno aumento no torque final (Figura 2). Pode-se verificar, também, que o torque dos sistemas se altera muito pouco a partir de 3 minutos de mistura. Por isso alguns compósitos foram preparados com 5 minutos de mistura, visando a comparação das propriedades.

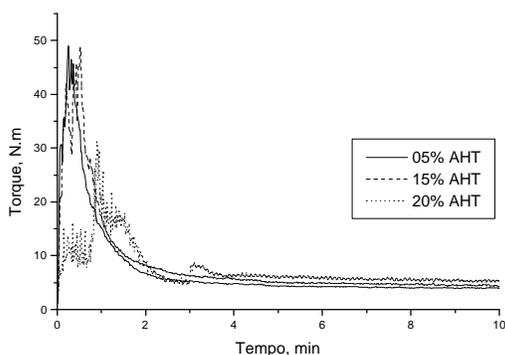


Figura 2: Curvas de torque dos compósitos PP/AHT

A análise por termogravimetria mostra um aumento na temperatura de decomposição dos sistemas quando se utiliza AHT (Tabela 3), ou seja, a presença de AHT retarda a decomposição do polímero. Enquanto que o PP puro se decompõe em torno de 390 °C, em atmosfera inerte, os compósitos contendo AHT se decompõem em torno de 480 °C. A adição de PP modificado, em diferentes concentrações e graus de modificação, mostrou uma redução no intervalo de temperatura de decomposição do material. A Figura 3 mostra curvas de decomposição representativas desses sistemas.

Tabela 3 – Temperaturas de decomposição dos compósitos

PP (g%)	AHT (g%)	PP-VTES A (g%)	PP-VTES B (g%)	T (°C)
100,0	-	-	-	388,7
95,0	5	-	-	486,3
91,6	5	-	3,4	483,5
90,0	10	-	-	478,4
86,6	10	-	3,4	482,0
83,2	10	6,8	-	478,7
85,0	15	-	-	486,1
81,6	15	-	3,4	479,1
80,0	20	-	-	485,1
76,6	20	-	3,4	485,3
73,2	20	-	6,8	484,4

Aquecimento: 20 °C/min, atm. inerte.

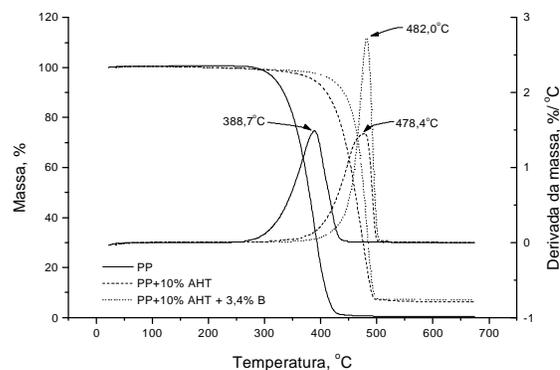


Figura 3: Curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos PP/AHT

A análise dos índices de fluidez dos compósitos indica um decréscimo no seu valor quando se aumenta a concentração de AHT presente (Tabela 4). A presença de PP-VTES não altera significativamente a fluidez dos materiais.

Tabela 4 – Índices de fluidez dos compósitos

PP (g%)	AHT (g%)	PP-VTES A (g%)	PP-VTES B (g%)	IF (g/10 min)	Desvio padrão
100,0	-	-	-	15,4	0,91
95,0	5	-	-	14,1	0,47
95,0	5	3,4	-	15,6	0,54
91,6	5	-	3,4	16,1	0,65
85,0	15	-	-	10,5	0,39
80,0	20	-	-	10,7	0,56
76,6	20	-	3,4	9,7	0,16
73,2	20	-	6,8	10,3	0,28

As fotomicrografias dos compósitos binários e ternários mostram sistemas bastante homogêneos, como está exemplificado na Figura 4. Essa homogeneidade provavelmente se deve à granulometria muito fina do AHT utilizado.

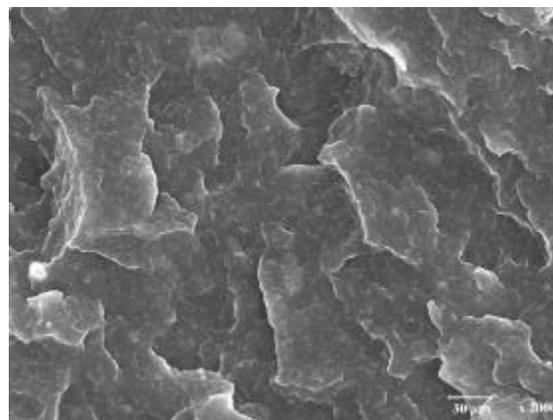


Figura 4 – Fotomicrografia do compósito binário PP/AHT 80:20.

Conclusões

O viniltrióxissilano incorpora-se facilmente às cadeias de PP na presença de radicais livres, sendo que esta incorporação é proporcional à concentração de VTES utilizada.

O AHT aumenta a temperatura de decomposição do PP nos compósitos PP/AHT. A presença de PP-VTES nos compósitos diminui o intervalo de temperatura entre o início e o fim da decomposição, mas não altera significativamente a temperatura média de decomposição. A morfologia dos compósitos, determinada por microscopia eletrônica de varredura, não mostra diferença significativa entre os compósitos binários e os compósitos contendo PP-VTES. A presença de PP-VTES nos compósitos mantém os índices de fluidez dos produtos nos mesmos valores que os compósitos binários com razões PP/AHT.

Ensaio mecânicos deverão ser realizados para avaliar a ação interfacial do PP modificado.

Agradecimentos:

Os autores agradecem à OPP Petroquímica pela doação da matéria prima e à FAPERGS pela concessão de bolsa e apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. S. Reed; J. P. Taylor, K. S. Guigley; M. M. Coleman; H. R. Alcock *Polym. Eng. and Sci.* 2000, 40(2), 465.
2. J. B. Gallo; J. A. M. Agnelli *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1998, VIII(1), 23.
3. J. T. Yeh. H. M. Yang; S. S. Huang *Polym. Degrad. and Stability* 1995, 50, 229.
4. P. R. Hornsby; C. L. Watson *Plast. Rubber Proc. Appl.* 1989, 11, 45.
5. M. Kesner; W. de Vos *J. Chem. Educ.* 2001, 78(1), 41.
6. V. Khunova; C. M. Liauw; P. Alexy; M. M. Sain *Die Angew. Makromol. Chem.* 1999, 269, 78.
7. Ph. Dubois; M. Alexandre; F. Hindryckx; R. Jérôme *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1998, C38(3), 193.
8. Nachtigall, S.M.B.; Felix, A.H.O.; Stedile, F. Mauler, R.S.M. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 1313.
9. E. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.