

RETARDÂNCIA À CHAMA E ESTABILIDADE TÉRMICA: NO COPOLÍMERO DE ABS COM ADIÇÃO DE TiO₂ E ARGILA¹

Priscila Alves Martins²
Leice Goncalves Amurin³
Ticiane Sanches Valera⁴
Jorge Alberto Soares Tenório⁵

Resumo

Os retardantes de chama são usados em diversos produtos, especialmente na indústria de eletroeletrônico. A irrevogável finalidade dos retardantes é proteger a vida das pessoas, reduzindo ferimentos e a destruição de propriedades. Contudo, devido à percepção dos riscos ambientais e toxicológicos presentes nas composições comerciais halogenados com bromo, o seu uso está sendo proibido. Apesar da comum comercialização, novas pesquisas tem se desenvolvido visando à substituição destes retardantes, acompanhando medidas legais. Este trabalho visa estudar uma alternativa de aditivo antichama livre de halogênio, tendo como matriz polimérica o ABS, combinando cargas de argila organofílica Cloisite 20A e dióxido de titânio (TiO₂), formando assim um compósito. Para a caracterização foram realizados ensaios de TGA e DSC (estabilidade térmica) e ensaio conforme a norma ASTM D635-10 (retardância a chama). Por meio dos resultados foi possível observar efeitos da adição de TiO₂ e argila na obtenção do ABS antichama.

Palavras-chave: ABS; Retardância à chama; TiO₂; Argila.

FLAME RETARDANT AND THERMAL STABILITY: OF THE COPOLYMER THE ABS WITH ADDITION THE TiO₂ AND CLAY

Abstract

The flame retardant are used in several products, specialty for electrical and electronics industry. The irrevocable finality from flame retardant is fires protection to help safeguard of people, reduce injury, reduce destruction of property. However, due the perception of environmental risk and toxicity in composites commercial with halogen and brominates, it has been prohibited. Despite the common commercialization news researches has been developing to substitute this flame retardant, together accompany the new position of law. This work wanted to study a alternative of additive free halogen flame retardant, with polymer matrix the ABS, combinations the load organoclay Cloisite 20A and titanium dioxide (TiO₂), forming that a composite. To characterization was doing the TGA and DSC test for thermal stability and conformable the ASTM D635-10 norm to flame retardant test. Although the result was possible to observe effects about the addition the titanium dioxide and organoclays on obtain the ABS with flame retardant.

Key words: ABS; Flame retardant; Composites; TiO₂; Organoclay.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Bacharelado e Licenciatura Plena em Física. Mestranda. Pesquisadora, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

³ Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos. Doutoranda. Pesquisadora, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Engenharia Química. Pós-doutorado. Professor Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

⁵ Engenharia Metalúrgica. Professor Titular, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Muitos produtos que permeiam o cotidiano das pessoas possuem aditivos retardantes de chama, sendo esta uma forma de proteger e garantir a segurança, pois atuam na diminuição da propagação do fogo em casos de incêndios, evitando mortes e perda de propriedades.^(1, 2)

Os retardantes à chama convencionais apresentam em suas composições componentes halogenados com bromo, estes materiais são tóxicos e podem ser um risco para a saúde humana e para o meio ambiente. Pois permanecem na natureza por um período indeterminado.⁽³⁻⁵⁾ E podem ser associados a doenças que conduzem a morte.⁽⁶⁾

Diante desse cenário na Europa foi criada a diretiva RoHS⁽⁷⁾ que restringe o uso de retardantes de chama bromados. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas visando produzir materiais eficientes, seguros e com baixa ou nenhuma toxicidade.

1.1 O Copolímero de ABS

O ABS é um copolímero termoplástico e tem formulação química $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$. Sua estrutura pode ser vista na Figura 1, a qual apresenta a estrutura química de cada monômero. O copolímero SAN (na cor vermelha) é enxertado no Polibutadieno (na cor azul).

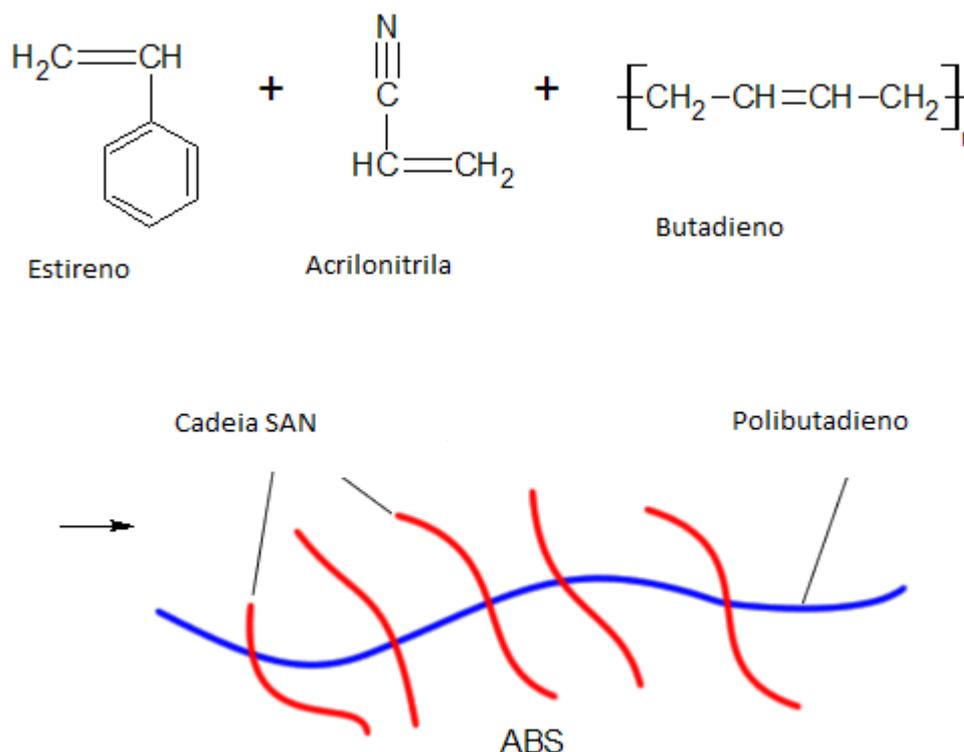


Figura 1. Obtenção de ABS por polimerização em enxerto (Modificado). Fonte: (<http://www.textoscientificos.com/polimeros/abs>).

O copolímero de ABS como a maioria dos polímeros é de fácil combustão e possui classificação da norma UL94 como HB. A sua temperatura de rápida ignição ocorre a 390°C, autoignição a 480°C, e este possui Índice Limite de Oxigênio (LOI) de 19%.⁽⁸⁾

Devido a essas características de alta inflamabilidade é importante o uso de retardantes de chama em ABS, principalmente em aplicações com possíveis riscos de fogo.

1.2 Argila

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, com plasticidade geralmente adquirida depois de umedecido com água, que possibilita o aumento do seu espaçamento basal.⁽⁹⁾ Característica essa que favorece a interação da matriz polimérica com as cargas adicionadas através da formação de compósitos ou nanocompósitos.

Muitos trabalhos científicos utilizam a argila para formação de nanocompósitos, tais como: o Lins,^(10,11) que apresentou um estudo sobre o uso de argila para aplicações em nanocompósito, e utilizando PS e argila para formação de nanocompósito, a Amurin⁽¹²⁾ estudou o processamento, a orientação microestrutural do comportamento reológico em nanocompósitos de copolímeros em bloco.

1.3 Retardância à Chama

Diversas formulações de retardantes de chama não halogenados foram revisadas por Kiliaris e Papsyrides,⁽¹³⁾ nanocompósitos em camadas de silicatos lamelares, portanto, formados com argila receberam especial atenção. Devido ao potencial para produção de materiais caracterizados por melhorar na retardância à chama e melhores propriedades mecânicas. Outros dois exemplos são os trabalhos:

Conforme Laachachi et al.⁽¹⁴⁾ que trabalhou em uma matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) com PMMA com TiO₂ e MMT apresentou aumento no tempo de ignição, redução da taxa de aquecimento e liberação de fumaça, além do aumento no tempo da combustão. Os melhores resultados foram obtidos para TiO₂ e MMT, e observou aumento do tempo de ignição em 12s.

Wang et al.⁽¹⁵⁾ mostrou uma aplicação de revestimento de nanopartículas de TiO₂ em nanoLDHs (camadas duplas de hidróxidos nanométricos) em teste de proteção de fogo segundo a norma ISO834, com aumento de 20 mm a camada de carvão, que atua na proteção do fogo.

2 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: o copolímero de ABS fornecido pela Activas, a argila montmorilonita Cloisite 20A (MMT) adquirida da Southern clay, o dióxido de titânio (TiO₂) fornecido pela Cristal global, hidróxido de alumínio (ATH) foi fornecido pela Alcoa, o trióxido de antimônio (AO) e FR-245 (bromado halogendo) que foram fornecidos pela Chemtra.

3 MÉTODO

O método utilizado no processamento dos compósitos foi através do preparo de um *masterbatch*. Foram misturados 50% copolímero de ABS e 50% de cargas (os aditivos retardantes a chama sem ou com argila), para melhor dispersão das cargas. O *master*, posteriormente, foi diluído no ABS, durante o processamento em extrusora dupla rosca, de forma a obter compósitos com 80% de matriz polimérica de ABS e 20% de cargas. Foram preparadas cinco diferentes composições, exibidas

na Tabela 1. As composições estudadas foram baseadas no artigo do Laachachi et al.⁽¹⁶⁾

Tabela 1. Composição das amostras

Composições	ABS (%)	AO (%)	TiO ₂ (%)	ATH (%)	MMT (%)
ABS puro	100	-	-	-	-
ABS/AO/ATH	80	5	-	15	-
ABS/AO/ATH/MMT	80	5	-	8	7
ABS/AO/TiO ₂	80	5	15	-	-
ABS/AO/TiO ₂ /MMT	80	5	8	-	7

Trióxido de antimônio (AO), dióxido de titânio (TiO₂), hidróxido de alumínio (ATH) e argila montmorilonita (MMT).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesta seção são referentes aos ensaios térmicos de TGA, DSC e de retardância à chama, conforme a norma da ASTM D635-10.⁽¹⁷⁾

4.1 Ensaios de TG

As análises termogravimétricas (TG) das amostras foram realizadas com temperatura inicial de 50°C até a temperatura final de 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 20 ml/min. Foi utilizado o equipamento da Netzsch, modelo STA 449 F1 Júpiter.

A Figura 2 apresenta a curva da derivada da TG, ou seja, a DTG para o copolímero de ABS puro. Pode-se observar que o início da temperatura de decomposição do ABS ocorre a 346°C, com pico em 395°C, e temperatura final de decomposição térmica a 452°C.

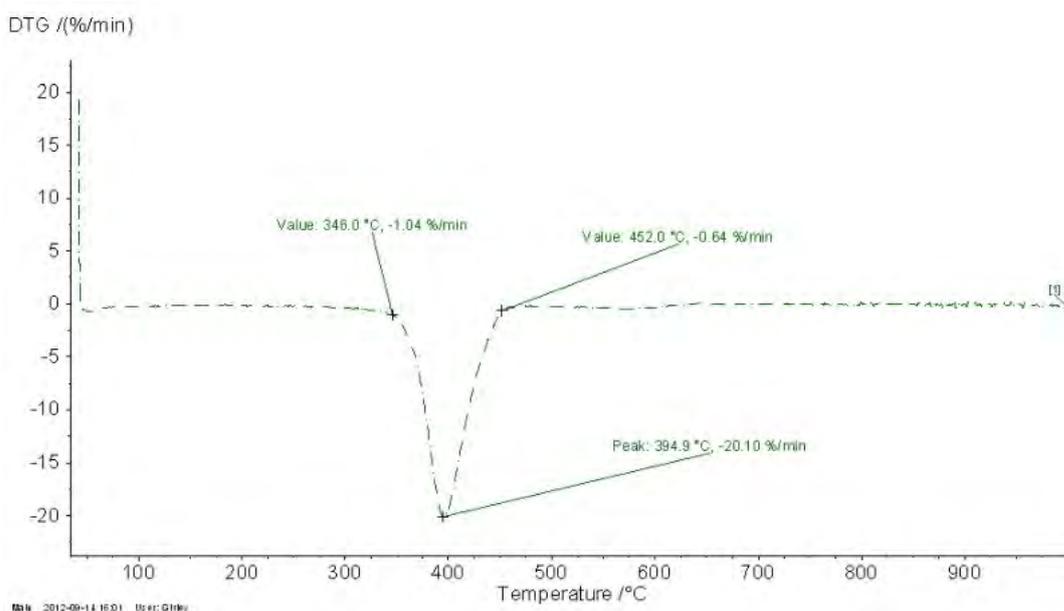


Figura 2. DTG da amostra de ABS puro.

Os resultados encontrados para o copolímero de ABS puro estão de acordo com a literatura.⁽¹⁸⁾

A Figura 3 apresenta a curva DTG para as amostras de ABS com trióxido de antimônio e hidróxido de alumínio.

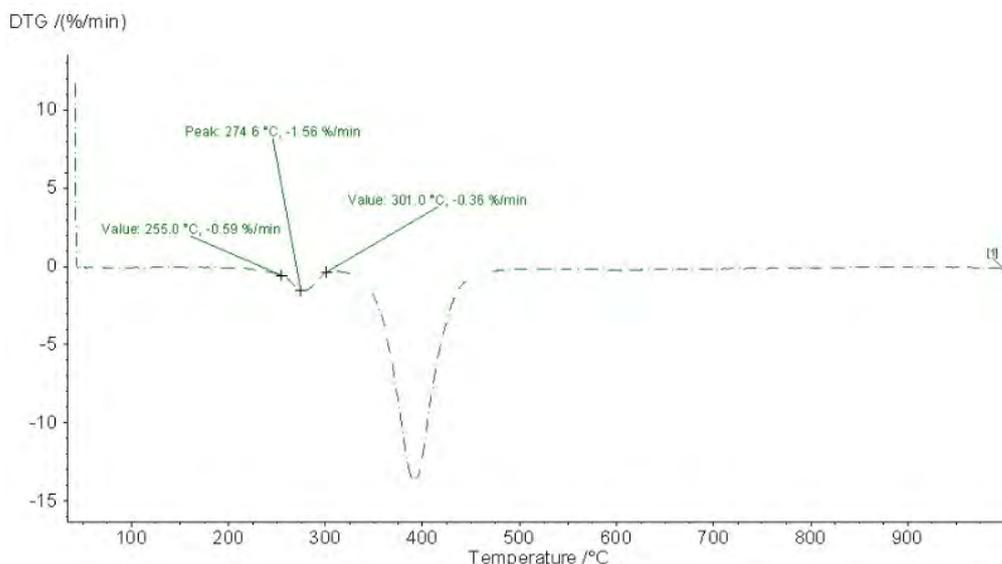


Figura 3. DTG da amostra de ABS/AO/ATH.

As amostras com hidróxido de alumínio apresentaram dois picos, devido à decomposição do ATH e do ABS. Portanto, o gráfico sugere que a temperatura inicial de decomposição do hidróxido de alumínio inicia-se a 255°C, com pico em 275°C e temperatura final de decomposição a 300°C. Os resultados foram semelhantes para as amostras processadas com argila.

A Figura 4 apresenta a curva DTG para a amostra com dióxido de titânio, trióxido de antimônio e argila, ou seja, o compósito: ABS/AO/TiO₂/MMT.

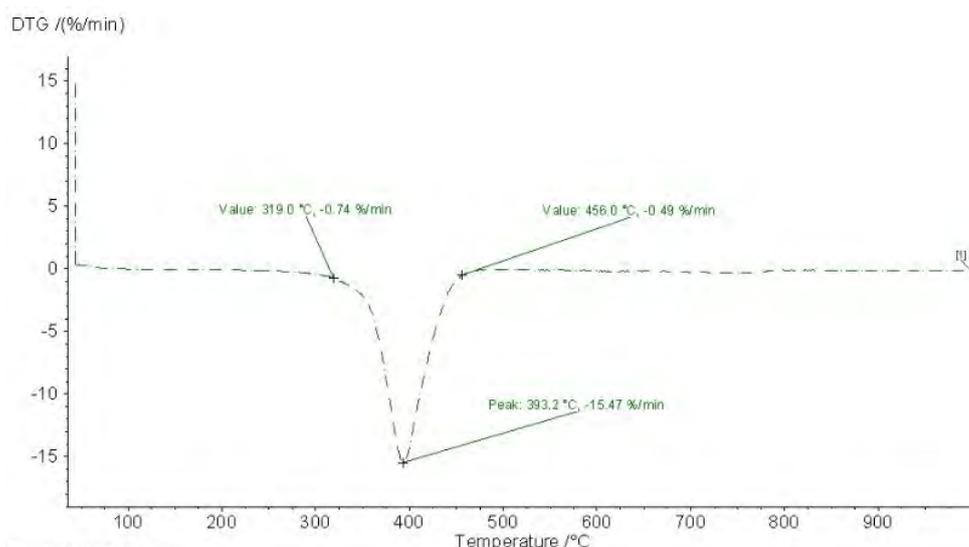


Figura 4. DTG da amostra de ABS/AO/TiO₂/MMT.

Para o compósito com dióxido de titânio foi observado, temperatura inicial de decomposição a 319°C, com pico em 393°C e temperatura final de decomposição a 456°C.

Comparando esses valores aos observados para o copolímero puro (Figura 2), percebe que a decomposição do material inicia 27°C antes do material puro. Este resultado sugere que a adição de dióxido de titânio pode antecipar a temperatura de decomposição do compósito.

4.2 Ensaios de DSC

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados em máquina da Netzsch modelo DSC 200 F3 Maia. Em uma atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, rampa de aquecimento de 30°C até 220°C, resfriamento até -150°C, aquecimento até 400°C e em seguida resfriamento até a temperatura ambiente.

A Tabela 2 apresenta os valores de Temperatura de Transição Vítreia (Tg) dos compósitos e do ABS puro, obtidos através dos ensaios de DSC. Os valores exibidos estão de acordo com a literatura.^(18,19)

Tabela 2. Tg dos compósitos

Amostras	Tg (°C)
ABS puro	108 ± 5
ABS/AO/ATH	110 ± 5
ABS/AO/ATH/MMT	125 ± 5
ABS/AO/TiO ₂ /MMT	125 ± 5

Os ensaios de DSC sugerem que a adição de trióxido de antimônio e hidróxido de alumínio não alterou o valor da Tg nos compósitos, com relação ao valor do copolímero de ABS puro. Contudo, nas amostras com argila foi visto um aumento de 10°C no valor da Tg, esse comportamento pode ser resultado do confinamento das macromoléculas nas galerias da argila, indicando a formação de nanocompósito, comportamento observado em outros trabalhos.^(20,21)

4.3 Ensaio de Retardância à Chama

Os resultados do ensaio de retardância à chama estão exibidos na Tabela 3. Apresenta-se a velocidade de propagação de chama, a presença ou não de gotejamento durante a queima das amostras e se ocorreu queima total dos compósitos obtidos.

Tabela 3. Ensaio de retardância à chama

Composições	Gotejamento	Queima total	V (mm/min)
ABS puro	Sim	Sim	45
ABS/AO/ATH	Sim	Sim	41
ABS/AO/ATH/MMT	Não	Sim	38
ABS/AO/TiO ₂ /MMT	Não	Sim	37

Dos resultados do ensaio de retardância à chama é interessante notar que a adição de cargas diminuiu a velocidade de propagação da chama. E nas amostras com adição de argila os resultados foram mais expressivos, uma vez que, além da diminuição da velocidade de propagação da chama as amostras não exibiram gotejamento. Resultado importante, como indicação para a produção de formulações de retardantes de chama eficientes.

5 CONCLUSÃO

Pode-se observar que a adição de cargas no copolímero de ABS reduz o valor da temperatura inicial de decomposição dos compósitos em $27\pm 5^{\circ}\text{C}$, apenas na presença de dióxido de titânio. Para demais amostras não houve variação da decomposição do copolímero.

A presença de argila alterou o valor da Tg dos compósitos, pois apresentaram Tg de 125°C , enquanto o copolímero puro exibiu Tg de 108°C .

A adição das cargas implica em redução na velocidade de propagação da chama. Em especial os compósitos com argila não exibiram gotejamento durante a queima, este é um resultado importante.

Compósitos com TiO_2 e argila, apresentam melhorias na propriedade de retardância à chama, sendo estes resultados promissores para estudos que envolvem o uso de novos retardantes de chama.

Agradecimentos

A Capes pelo financiamento do estudo através da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- 1 Dawson & Landry. Recyclability of flame retardant HIPS, PC/ABS, and PPO/HIPS used in electrical and electronic equipment. *Ieee International Symposium On Electronics & The Environment, Conference Record, Book Series: IEEE Intenartional Symposium On Electronics & The Environment, Conference Record, Book Series: IEEE*. 2005, pp. 77-82.
- 2 —. Electrical & Electronic Equipment: Flame Retardant Issues. 2007, pp. 73-78.
- 3 Ali et al. Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust. *Anal Bioanal Chem*. 2011, Vol. 400, P. 3073–3083.
- 4 Skinner, Lawrence C. Distributions of polyhalogenated compounds in Hudson River (New York, USA). *Environmental Pollution*. 2011, Vol. 159, p. 2565-2574.
- 5 Takigami et al. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere*. 2009, Vol. 76, P. 270–277.
- 6 Schecter et al. Hexabromocyclododecane (HBCD) Stereoisomers in U.S. Food from Dallas, Texas. *Environmental Health Perspectives*. junho 05, 2012, p. 1-26.
- 7 Diretiva, 2002/95/CE. DIRECTIVA 2002/95/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. s.l., União Européia : Jornal Oficial da União Europeia, Jan 27, 2003.
- 8 Laoutid et al. New prospects in flame retardant polymer materials - from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*. 2008, Vol. 63, p. 100–125.
- 9 SANTOS. *Tecnologia de argilas*. São Paulo : s.n., 1975.
- 10 LINS, P. G. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de PS/argila esmectítica. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo : Dissertação (Mestrado), 2010.

- 11 Lins, P. G. Obtenção e caracterização de argilas esmectíticas e organofílicas para aplicação em nanocompósitos. São Paulo : Trabalho de Conclusão de Curso. EPUSP, Universidade de São Paulo, 2007. Vol. 1.
- 12 AMURIN, leice Gonçalvez. Estudo o processamento, a orientação microestrutural, do comportamento reológico em nanocompósitos de copolímeros em bloco. Tese de doutorado São Paulo : Tese de doutorado, 2010.
- 13 KILIARIS & PAPSYPYRIDES. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardant. *Progress in Polymer Science*. 2010, Vol. 35, p.902-958.
- 14 Laachachi et al. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*. 2005, Vol. 89, p. 344-352.
- 15 WANG, Z. et al. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface & Coatings Technology*. 2006, Vol. 200, p. 5706–5716.
- 16 LAACHACHI et al. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate) - Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, Vol. 92, p. 61-69.
- 17 ASTM D635-10. Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position. Pennsylvania - United States : s.n., 2010.
- 18 Polli et al. Degradation Behavior and Kinetic Study of ABS Polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009, Vol. 95, p. 131-134.
- 19 BOLDIZARA, A., MOLLERB, K. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. *Journal of Polymer Degradation and Stability*. 2003, Vol. 81, p. 359-366.
- 20 Uthirakumar et al. Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator-montmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization. *European Polymer Journal*. 2004, Vol. 40, p. 2437–2444.
- 21 Periyayya Uthirakumar, Yoon Bong Hahn, Kee Suk Nahm, Youn-Sik Lee. Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator–MMT hybrid . *European Polymer Journal* . 2005, Vol. 41, p. 1582–1588.