



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO COM CARBONATO DE CÁLCIO NANO E MICROPARTICULADO EM POLIPROPILENO PARTE 2: PROPRIEDADES TÉRMICAS

Juliano M. Barbosa^{1*}(D), Adhemar C. R. Filho²

¹ Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos – SP / Cromex S/A – barbosa_jm@yahoo.com.br
Av. Professor Celestino Bourroul, 273 CEP 02710-000 Bairro do Limão – São Paulo - SP

² Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP – adhemar@power.ufscar.br

Resumo: Neste trabalho foram determinadas e comparadas às propriedades térmicas dos compósitos de polipropileno contendo carbonatos de cálcio microparticulado e nanoparticulado. Os compósitos foram preparados com a incorporação da carga em PP homopolímero, com compatibilizante de PP enxertado com anidrido maleico, em extrusora dupla-rosca, gerando concentrados de CaCO₃. Posteriormente, diluídos em polipropileno homopolímero, em quatro concentrações diferentes. A condição ótima de processamento foi 500rpm de rotação de rosca e 10kg/h de vazão da extrusora, como determinado anteriormente, avaliando-se a influência da concentração da carga nos resultados dos ensaios, bem como o tamanho da partícula. Nesta condição, obteve-se ganhos no HDT de até 12°C com relação ao PP homopolímero e o de 2,9°C sobre o compósito microparticulado. A adição de CaCO₃ reduziu o OOT à medida que sua concentração aumentou e na inflamabilidade, o compósito nanoparticulado apresentou leve redução na velocidade de queima com relação ao PP homopolímero.

Palavras-chave: Polipropileno, carbonato de cálcio, nanocompósito, cargas minerais, propriedades térmicas.

Study of properties of compound with nanoparticulate and microparticulate calcium carbonate in polypropylene – Part 2: Thermal Properties

Abstract: In this paper were determined and compared the thermal properties of polypropylene composites containing microparticulate and nanoparticulate calcium carbonate. To prepare the composites, the filler was incorporated into homopolymer PP, with add of compatibilizer PP grafted with maleic anhydride in a twin-screw extruder, producing concentrates of calcium carbonate. Were subsequently diluted in PP, in four different concentrations. The best condition was screw speed of 500rpm and 10kg/h flow of the extruder, as previously determined, evaluated the influence of the concentration of filler on the test results, as well as the particle size. In this condition, the HDT increase until 12°C with respect to the homopolymer PP and a 2.9 °C on the microparticulate composite. In addition, the OOT reduced as its concentration increased and the flammability, the nanoparticulate compound showed a slight reduction in burning rate with respect to the Polypropylene.

Keywords: Polypropylene, calcium carbonate, nanocomposite, mineral filler, thermal properties.

Introdução

Como apresentado na parte 1 deste artigo, a utilização de cargas minerais para modificação de polímeros é possível pelo Princípio da Ação Combinada [1] [3]. Com isso podemos modificar diferentes propriedades, tais como módulo de tração e flexão resistência ao impacto, bem como excelente propriedade de barreira, retardância a chama e resistência à distorção térmica e deformação [2]. Comumente utiliza-se CaCO₃ com tamanho médio de partícula da ordem de 1 a 50µm, obtendo-se determinadas propriedades. Atualmente, encontra-se CaCO₃ precipitados (*nano precipitated calcium carbonate* – NPCC), com tamanhos de partícula da ordem de 20 a 100nm. A

utilização destas nanopartículas confere propriedades diferenciadas e superiores, quando comparadas à mesma carga com tamanho de partícula micrométrica. Isso se deve aos fenômenos de superfície, isto é, quanto menor o tamanho de partícula, maior será sua área superficial, o que possibilita uma maior interação entre a carga e a matriz polimérica, gerando assim propriedades superiores. [3]. O objetivo deste estudo é determinar e comparar as propriedades térmicas dos compósitos de polipropileno e carbonatos de cálcio com diferentes tamanhos de partícula e concentrações, complementando o estudo das propriedades mecânicas, publicado anteriormente.

Experimental

Preparação dos concentrados

Na preparação dos concentrados foram utilizados dois tipos de CaCO_3 com tamanhos de partícula diferentes, isto é, um com tamanho micrométrico, da ordem de $1,7\mu\text{m}$ e outro nanométrico, com tamanho médio de 40nm . O veículo utilizado foi um PP homopolímero e a compatibilização foi realizada por PP-g-MA. As composições do microcompósito (MC) e do nanocompósito (NC) são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos concentrados

	PPh	CaCO_3 micro	CaCO_3 nano	PP-g-Ma
MC	70%	20%	-	10%
NC	70%	-	20%	10%
Branco	100%	-	-	-

O processamento foi realizado em extrusora dupla-rosca co-rotacional com $L/D = 40$ e 25mm de diâmetro, com rotação (ω) de 500rpm e vazão de alimentação (ϕ) de 10kg/h . O perfil de temperatura da extrusora foi $140-160-180-180$ e 200 no cabeçote.

Diluição dos concentrados

Após a preparação dos concentrados, os mesmos foram diluídos em polipropileno homopolímero com índice de fluidez de $10\text{g}/10\text{minutos}$ ($230^\circ\text{C} / 2,16\text{kg}$), conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos diluídos

Amostras	PP Homo (%)	MC (%)	NC (%)	Branco (%)
M_500_10_0,5	97,5	2,5	-	-
M_500_10_1,5	92,5	7,5	-	-
M_500_10_5,0	75,0	25,0	-	-
M_500_10_10,0	50,0	50,0	-	-
N_500_10_0,5	97,5	-	2,5	-
N_500_10_1,5	92,5	-	7,5	-
N_500_10_5,0	75,0	-	25,0	-
N_500_10_10,0	50,0	-	50,0	-
B_500_10_0,5	97,78	-	-	2,22
B_500_10_1,5	93,33	-	-	6,67
B_500_10_5,0	77,78	-	-	22,22
B_500_10_10,0	55,56	-	-	44,44

Com base no teor de CaCO₃ dos concentrados e de cada diluição, o teor final de CaCO₃ é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Teor Final de CaCO₃

Teor de Concentrado adicionado (%)	Teor de CaCO ₃ no concentrado (%)	Teor de CaCO ₃ nos compósitos (%)
2,5	20,0	0,5
7,5	20,0	1,5
25,0	20,0	5,0
50,0	20,0	10,0

A diluição do Branco foi calculada de forma a manter a mesma proporção de PP-g-Ma e PP homopolímero presente em cada respectiva diluição dos compósitos.

O processamento foi realizado na mesma extrusora dupla-rosca, mantendo-se os mesmos parâmetros.

Cada compósito foi injetado para preparação dos respectivos corpos de prova.

Resultados e Discussão

Determinação das propriedades Térmicas

Determinou-se o HDT (*Heat Deflection Temperature*) de cada compósito segundo a ASTM D638-06 [5], utilizando-se como base de comparação o PPh, para o qual foi medido 95,7°C, pode-se observar que o compósito nanoparticulado apresentou valores superiores ao microparticulado em todas as concentrações, com destaque para a concentração de 5,00% onde o ganho foi de 12°C entre o PP homopolímero e o compósito nanoparticulado (12,5%) e de 2,9°C entre o compósito microparticulado e o nanoparticulado (3,0%). Os resultados são observados na Fig.1.

Quanto ao OOT (*Onset Oxidation Temperature*) foi realizado conforme ASTM D2009-08 [6] e os resultados obtidos para os compósitos podem ser observado na Fig. 2. O PP homopolímero apresentou OOT de 223°C e o B_500_10 manteve o mesmo perfil de temperatura, independente da concentração de agente compatibilizante, isto é, em torno de 225°C. Já para os compósitos, o OOT diminui com o aumento da concentração de carga mineral e a queda para o nanoparticulado é mais acentuada que no microparticulado. Este resultado foi obtido mediante medição no *onset*, sendo expresso por uma temperatura pontual.

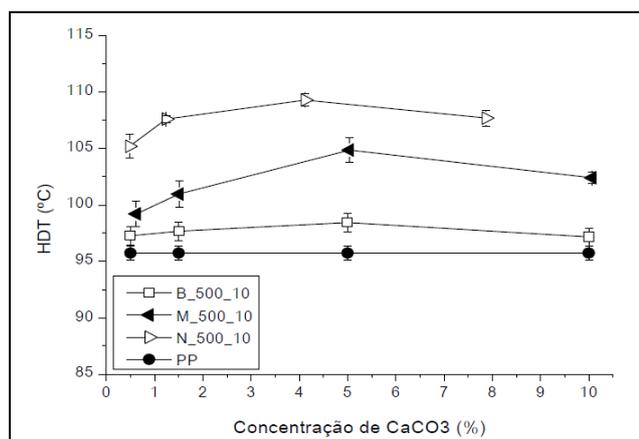


Figura 1 – Resultados de HDT

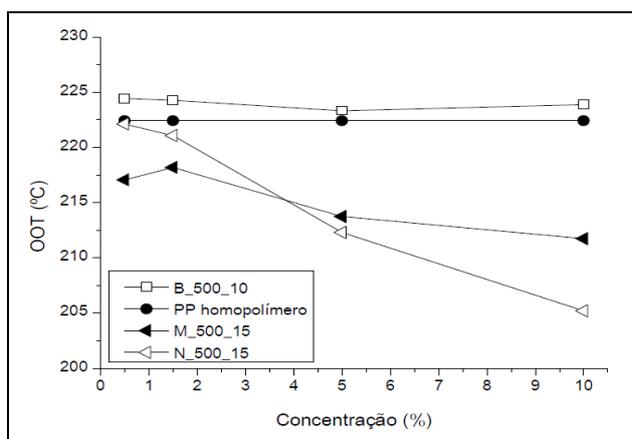


Figura 2 – Resultados de OOT

Também foi realizado o ensaio de inflamabilidade nas amostras conforme UL94 classificação HB [7]. Todas as amostras apresentaram classificação HB, contudo, não foi possível

detectar a influencia do tamanho da partícula da carga mineral ou do carregamento da mesma na velocidade de queima, pois os valores determinados são muito próximos, como observado na Fig. 3.

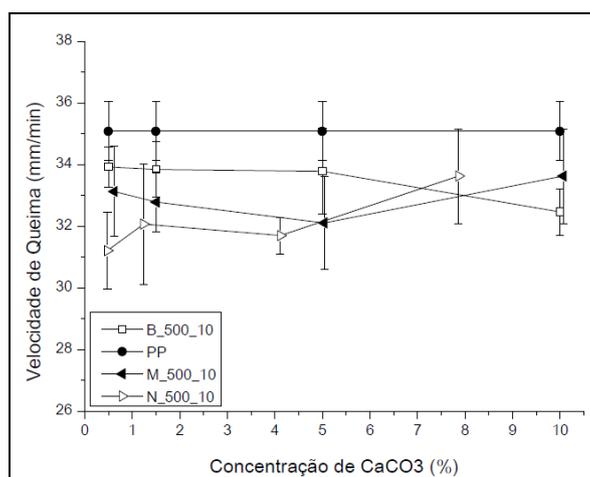


Figura 3 – Resultados de inflamabilidade UL94 HB

O estudo das propriedades térmicas dos compósitos, preparados com carbonato de cálcio nano e microparticulado em polipropileno, mostraram resultados interessantes na condição de processamento de 10kg/h de vazão da extrusora com uma rotação de 500rpm.

O HDT apresentou bons resultados para a concentração de 5,0% de nanoparticulado onde o ganho foi de 12,0°C com relação ao PP homopolímero e 2,9°C sobre o compósito microparticulado;

A adição de CaCO₃ reduziu o OOT à medida que sua concentração aumentou, e este efeito é mais fortemente observado para o nanoparticulado, principalmente para as concentrações de 5,0% e 10,0%;

Na inflamabilidade, detectou-se algumas tendências. O compósito nanoparticulado com 0,5% de CaCO₃ apresentou leve redução na velocidade de queima com relação ao PP homopolímero, o mesmo efeito foi detectado para o microparticulado na concentração de 5,0%. O PP homopolímero apresentou a maior velocidade, contudo, levando-se em consideração o desvio padrão dos resultados obtidos, praticamente não existe distinção entre os resultados encontrados, mas é importante destacar que adição de CaCO₃ ao polímero não influenciou negativamente na propriedade de inflamabilidade do compósito, com leve destaque para o nanoparticulado.

Conclusões

Comparando-se os resultados encontrados pode-se concluir que o compósito nanoparticulado possui propriedades interessantes e superiores ao microparticulado, dependendo da concentração de carbonato de cálcio, como observado no aumento de HDT, a redução na Temperatura Onset de Oxidação (OOT) e não influenciou negativamente nas propriedades de inflamabilidade dos compósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da empresa Cromex S.A. e da Universidade Federal de São Carlos.

Referências Bibliográficas

1. W. D. Callister; *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*; Editora LTC; Rio de Janeiro, 2002.
2. G. Wypych; “Handbook of Fillers”; Plastics Design Library; New York, 1999.
3. C. M. Cham; J. Wu; J. X. Li; Y. H. Cheung; Propylene/Calcium carbonate nanocomposites; *Polymer* 2002, 43, 2981
4. J. M. Barbosa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do São Carlos, 2011.
5. ASTM D648-06 – “Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position” ; West Conshohocken, 2006.
6. ASTM E2009-08 – “Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry”; West Conshohocken, 2008
7. UL 94– “Tests for Flammability of Plastics Materials for Parts and Devices and Appliances” ,5 ed; Northbrook, 2006