

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



ADITIVOS ANTI-CHAMA FOSFORADOS DERIVADOS DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM ESPUMAS DE POLIURETANOS

Melissa Heinen¹, R. K. Menger¹, A. E. Gerbase¹, C. L. Petzhold^{1*},

¹ Instituto de Química – UFRGS, Caixa Postal 15003, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre – RS-
petzhold@iq.ufrgs.br

Resumo: Poliuretanos (PU) são materiais versáteis e são aplicados principalmente como espumas (rígidas e flexíveis), mas também como revestimentos, adesivos, elastômeros, etc. Seu consumo destaca-se no segmento automobilístico, coureiro-calçadista, construção civil, tintas entre outros. Uma das desvantagens do uso de espumas de PU é sua alta inflamabilidade, por isso foi investigada a utilização de aditivos anti-chama na formulação das mesmas, a base de compostos de fósforo, devido aos problemas ambientais que envolvem os halogenados. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar aditivos anti-chama fosforados a partir de óleo de soja epoxidado para posterior aplicação em espumas poliuretanas e estas deverão apresentar principalmente propriedades anti-chama, além de resistência mecânica, leveza, estabilidade dimensional e custo inferior aos de mercado.

Palavras-chave: poliuretanos, aditivo anti-chamas, óleo de soja epoxidado, fósforo.

Retardant Flame Phosphorus Additives from Epoxidized Soy Oil for Polyurethane Foams.

Abstract: Polyurethane (PU) are versatile materials and are mainly used as foam (rigid or flexible), but also as coatings, adhesives, elastomers, etc. Its consumption stands in the automotive sector, leather-footwear, construction, paints and more. One of the disadvantages of PU foams is their high flammability, and the use of flame retardant additives in the foam formulation is mandatory. Phosphorous compounds are more used than halogenated additives, due to environmental reasons. The objective of this work was to synthesize and characterize flame retardant phosphorus additives from epoxidized soybean oil for use in polyurethane foams, which should present better flame retardant properties, mechanical strength, lightness, dimensional stability and lower cost than the commercial one.

Keywords: polyurethane, flame-retardant additive, epoxidized soybean oil, phosphorus.

Introdução

A preparação de polímeros a partir de fontes renováveis é de significativa importância econômica e científica. Os óleos vegetais têm um número excelente de propriedades que podem ser utilizadas na produção de materiais poliméricos [1].

Os óleos e as gorduras são triacilgliceróis (triglicerídeos), isto é, ésteres da glicerina e diferentes ácidos graxos. Os triacilgliceróis são matérias-primas renováveis excelentes para a escala de produtos que incluem polímeros. Fatores determinantes para a aplicabilidade dos óleos são a composição e o preço. Os sítios reativos em todos os óleos são o éster e as ligações duplas, e em alguns óleos outros grupos tais como a hidroxila ou epóxido podem estar disponíveis [2]. Estes óleos têm sido utilizados para a obtenção de poliuretanos através da reação das hidroxilas com isocianatos.

A reação de um isocianato com um álcool gera o grupamento chamado uretano ou carbamato. As reações de poliisocianatos com polióis dão origem aos poliuretanos (PU's), que são polímeros com alto teor de ligações cruzadas, possuindo características particulares para aplicação em diversos

materiais. É possível obter infinitas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos.

Os retardantes à chama mais antigos são os compostos halogenados à base de cloro ou bromo, quase sempre enriquecidos com trióxido de antimônio. Os halogenados apresentam excelente desempenho contra a propagação de chamas e têm fórmulas adaptáveis a quase todos os polímeros. Por outro lado, trazem efeitos colaterais indesejáveis. Eles têm em suas fórmulas componentes poluentes, além de produzirem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos nos incêndios – as mortes provocadas por intoxicação pela fumaça são, em vários casos, mais numerosas do que as provocadas por queimaduras. Por questões ambientais e de segurança, se popularizaram na Europa e Estados Unidos às famílias de retardantes não halogenados, como os derivados de fósforo, cargas inorgânicas ou melaminas, entre outros, que geram menos fumaça e não produzem gases tóxicos [3]. Diferentes tipos de materiais poliuretanos têm sido investigados com relação à emissão de retardantes de chama voláteis e produtos de degradação [4].

Os retardantes de chama aumentam o tempo que um material polimérico leva para iniciar o processo de combustão ou tornam a propagação da chama mais lenta após o início da combustão. Os compostos halogenados atuam na fase gasosa, interrompendo o processo de combustão por radicais livres. Eles atuam tanto como moléculas quanto como átomos de halogênio formados durante a queima, interrompendo as reações em cadeia. Já os compostos fosforados apresentam um efeito catalítico de quebra da PU e, através de reações de desidrogenação e de desidratação, conduzem à formação de uma superfície carbonizada protetora [5].

Os retardantes de chama devem atender exigências, tais como ser compatíveis com a mistura de matérias-primas e aditivos, e não migrar para a superfície dos produtos acabados. Além disso, as propriedades mecânicas dos produtos devem ser afetadas o mínimo possível e, no caso de queima, devem formar pouca fumaça e nenhum produto tóxico. Qualquer retardante de chama novo deve atender aos seguintes critérios: ter baixa volatilidade; não ser halogenado; ser atóxico; ter porcentagem de fósforo tão alta quanto possível; ter um processo de fabricação ambientalmente correto; ter baixo custo; ser compatível com as temperaturas de processamento da aplicação pretendida e não deve reagir involuntariamente na aplicação ou comprometer as propriedades físicas [6].

O objetivo deste trabalho foi sintetizar aditivos anti-chama fosforados a partir de óleo de soja epoxidado (OSE) e sua posterior aplicação em espumas de poliuretanas.

Experimental

Síntese do aditivo anti-chama

Ácido fosfórico e *terc*-butanol foram misturados em um balão. OSE foi dissolvido em *terc*-butanol e foi adicionado gota a gota por 45 min no balão com o ácido e o solvente. Após o término da adição a mistura reacional foi colocada em refluxo com agitação por 6h. O solvente foi removido no evaporador rotatório e purificado para remover o ácido não reagido por extração líquido-líquido utilizando éter etílico e água numa proporção 1:1. A fase orgânica foi separada e seca em sulfato de sódio anidro e o solvente removido sob vácuo.

Caracterização do aditivo fosforado

O índice de acidez e o valor de hidroxilas do aditivo foram obtidos através de análises titulométricas segundo os métodos AOCS Ca 3^a-63 e AOCS Tx 1^a-66 [7].

O produto também foi caracterizado por: RMN de ¹H e ¹³C, espectroscopia no infravermelho, cromatografia de permeação em gel (GPC). As análises de RMN ¹H e ¹³C foram realizadas no equipamento Varian VNMRS de 300MHZ. As amostras foram preparadas em CDCl₃ utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como referência. A análise de GPC foi realizada num equipamento Viscotek modelo TDA 302, onde a amostra foi solubilizada em THF e após filtrada com filtro de tamanho de poro de 0,45 µm. As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas num aparelho Shimadzu modelo IR Prestige - 21, na forma de filme sobre KBr. A quantidade de fósforo foi determinada por espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP-OES). Para as análises de ICP foi utilizado o equipamento Perkin Elmer Instruments modelo Optima 2000 DV, onde a amostra foi submetida à mineralização com ácido nítrico, chapa de aquecimento e mufla. Após o resíduo foi solubilizado, diluído em 100 vezes e analisado.

Preparação da poliuretana.

As espumas foram preparadas a partir um polioliol comercial (Voranol) e a mistura deste com outro polioliol fosforado e MDI (Difenilmetano Diisocianato) polimérico. A densidade das espumas obtidas foi conforme a quantidade utilizada de agente expensor (n-pentano). O polioliol fosforado foi neutralizado com trietanolamina, após adicionado o voranol e estes foram misturados com agitador mecânico em vasilhas de plástico por 60 segundos e após os demais componentes da fórmula foram adicionados, misturados e vazados em um caixote de aço inox com volume aproximado de 30 cm³ revestido internamente com papel. Após as espumas foram colocadas em estufa a 50°C por 1 hora para cura total. As formulações utilizadas para as espumas foram: uma somente com 20 g de polioliol comercial (PU-V), surfactante, água, catalisador, agente expensor e isocianato e a outra com 15g do polioliol comercial, 5g do aditivo fosforado sintetizado (PU-R) e os demais componentes da fórmula anterior, exceto o catalisador.

Caracterização da poliuretana

Nos ensaios mecânicos das PU's, os corpos de prova foram cortados em cubos com 50 mm de lado segundo a norma ASTM D1621-10 para testes de compressão uniaxial. Os testes foram realizados numa máquina de ensaios universal EMIC DL10000 com taxa de deslocamento de 5,0 mm/min na direção paralela ao crescimento da espuma até 10% de deformação a temperatura ambiente. Para cada amostra foram realizados 4 ensaios e considerou-se 3 curvas tensão-deformação para os cálculos das médias e desvios-padrão da tensão de escoamento, tensão de escoamento à deformação de 10%, deformação de escoamento e módulos de elasticidade.

Para o teste de inflamabilidade, que mede a concentração mínima de oxigênio necessária para um corpo de prova queimar, foi utilizado o método ASTM D-2863 e um aparelho Fire Testing Technology (FTT).

E a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para comparar os tamanhos e formas das células. Foram realizadas fraturas criogênicas com as amostras em nitrogênio líquido. Em seguida as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro e as micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060. O tamanho médio das células foram medidos utilizando o software Image Tool 3.0 considerando áreas de 50 células por amostra.

Resultados e Discussão

O polioli fosforado (Poliol-R) apresentou um índice de acidez de 107 mg de KOH/g e o valor de hidroxilas encontrado foi de 186 mg de KOH/g. O conteúdo de fósforo obtido foi de $0,31 \pm 0,06$ %. Pela comparação do espectro de IV do OSE com o do Polioli R, observou-se o desaparecimento de duas bandas em 823 e 843 cm^{-1} características da vibração do anel epóxido, e o aparecimento de uma banda da vibração de deformação axial OH em 3500 cm^{-1} no polioli R e na região de 1000-1500 cm^{-1} a sobreposição das bandas referentes à deformação axial assimétrica do C-C(=O)-O do éster, da ligação P=O e as vibrações das ligações C-O-C e das P-O-C e P-OH.

No espectro de RMN ^1H do polioli R observou-se o desaparecimento do hidrogênio do anel oxirano [CH(O)CH] em 3.0 ppm, dos hidrogênios metilênicos CH(O)CH-CH₂- CH(O)CH em 1.7 ppm e do CH₂- CH(O)CH em 1.5 ppm. Observou-se o aparecimento de um sinal em 3.8 ppm atribuído ao CH-OH que surgiu da abertura do anel oxirano no espectro do polioli.

Na comparação dos espectros de RMN ^{13}C do OSE e polioli R verificou-se o desaparecimento dos sinais dos carbonos referentes ao anel oxirânico em 50 ppm no espectro do polioli [8].

O cromatograma do OSE apresentou três fragmentos de diferentes massas molares, tendo o maior fragmento a massa molar média de 7.000 g/mol e o polioli R apresentou oito fragmentos e o maior com massa molar média de 90.000 g/mol. O polioli R apresenta maior número de fragmento devido

à quebra da cadeia em função da utilização de um ácido forte na reação e a maior massa devido a possibilidade de formação de cadeias com ligações cruzadas [9].

Nos ensaios mecânicos todas as curvas apresentaram um comportamento inicial elástico até atingir a tensão de escoamento. Na Tabela 1 constam os valores obtidos.

Tabela 1: Propriedades mecânicas das poliuretanas

	PU-V	PU-R
Densidade Aparente (Kg/m^3)	27,15	25,31
Módulo de Young sp (MPa)	$3,7 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
Tensão de Escoamento sp (kPa)	123 ± 8	84 ± 4
Tensão de Escoamento sp à deformação de 10% (kPa)*	123 ± 5	82 ± 4
Deformação de Escoamento sp (%)	$4,40 \pm 0,61$	$5,84 \pm 0,25$

sp – sentido paralelo

* Como vários corpos de prova não apresentaram um limite de tensão ao escoamento nítido, deve-se utilizar os valores de tensão de escoamento à 10% de deformação.

Pôde-se observar que ambas PU's apresentaram valores aproximados de resistência à compressão. A PU-V teve maior módulo de Young provavelmente por apresentar arquitetura linear das cadeias poliméricas do polioli.

Na figura 1 são apresentadas as microfotografias das poliuretanas. As células das espumas apresentaram forma esférica. Analisando-se as estruturas internas resultantes, observam-se células abertas e fechadas. As paredes das células fechadas são membranas finas geralmente alongadas na direção do crescimento da espuma. A célula da PU-R possui um raio médio de 235,04 μm e a PU-V de 136,15 μm .

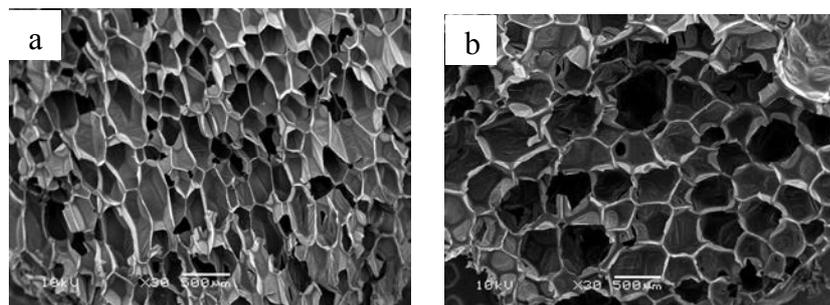


Figura 1: Microfotografias das espumas de poliuretano na direção perpendicular ao crescimento (a) PU-V e (b) PU-R

A flamabilidade das PU's foi avaliada através do índice de oxigênio. Observou-se que a PU-V necessitou de uma concentração mínima de oxigênio de 18,7 % para a queima do corpo de prova e a

PU-R uma concentração mínima de 19,3%, indicando o efeito retardante de chama do poliol fosforado. A PU-R apresentou um valor de índice de oxigênio semelhante ao observado em uma PU contendo 5% em peso do óxido de bis (hidroxi metil)-N-morfolino metil fosfina (MPO) [10]. O efeito retardante de chama do poliol fosforado é mais eficiente que o MPO, já que a PU-R contém um teor de fósforo dez vezes menor que o da PU com 5% de MPO.

Conclusões

Das caracterizações do poliol R obtido concluiu-se que o ácido fosfórico reagiu com o anel oxirano e que houve a incorporação de fósforo na cadeia do OSE.

O poliol fosforado atua como retardante de chama na formulação das poliuretanas tendo a vantagem de ser obtido a partir de fontes renováveis. O emprego deste poliol nas PU's não afeta as propriedades mecânicas.

Agradecimentos

FINEP, CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. A.Guo, Y. Cho, Z. S. Petrović. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 3900.
2. Z. S. Petrović. *Polym. Rev.* 2008, 48, 109.
3. S. V. Levchik, E. D. Weil. *J.Fire Sci.* 2006, 24, 345.
4. T. Salthammer, F. Fuhrmann, E. Uhde. *Indoor Air.* 2003, 13, 49.
5. site <http://www.poliuretanos.com.br/Cap2/25Cargas.htm>, acessado em maio de 2011.
6. G. Woodward, C. Harris. J. Manku. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1999,144, 25.
7. AOCS; *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*; Walker, R. C. : Champaign, 1980.
8. Silverstein, Robert M.. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* 7. ed. Rio de Janeiro : LTC, 2007. xiv, 490 p.
9. Canevarolo Jr, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Editora: Artliber, São Paulo, 2004, 448p.
10. C. Sivriev, L. Zabski , G. Borissov. *Eur. Polym. J.* 1992, 28, 9.