

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS**

Plínio de Paula Furtat

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE  
POLIESTIRENO COM RETARDÂNCIA À CHAMA**

Florianópolis

2014



Plínio de Paula Furtat

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE  
POLIESTIRENO COM RETARDÂNCIA À CHAMA**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pos Graduação em Engenharia Química  
para a obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Ricardo Antônio Fran-  
cisco Machado

Coorientador: Prof. Dra. Selene Maria  
de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis

2014

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Furtat, Plínio

Processamento e caracterização de blendas de poliestireno com retardância à chama / Plínio Furtat ; orientador, Ricardo Antônio Francisco Machado; coorientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2014

93 p. ; 21 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Estabilidade térmica. 3. Poliestireno. 4. Polímeros híbridos. I. Antônio Francisco Machado, Ricardo. II. Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. IV. Título

Plínio de Paula Furtat

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE  
POLIESTIRENO COM RETARDÂNCIA À CHAMA**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pos Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 28 de fevereiro 2014.

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Coordenador do Curso

---

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Orientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof.  
Presidente

---

Prof.

---

Prof.









## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC);

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA);

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP) pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao professor Ricardo A. F. Machado, pela amizade, orientação e paciência;

À minha família, pelo apoio e confiança;

Aos amigos Diego Machado, Emaoelle Acosta, André Polloni, Viviane Chiardia e Patricia Oliveira pela amizade e apoio durante estes dois anos de trabalho.

A Fábio Baracuchy, pelo companheirismo, carinho e suporte durante toda essa fase;

A Valdete Wronski, pela amizade, apoio e auxílio técnico para que este trabalho fosse desenvolvido;

A todos os colegas do LCP;

E todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.



## RESUMO

Blendas híbridas orgânico-inorgânicas contendo poliestireno (PS) e o precursor inorgânico poli(vinilsilazano) (HTTs), com os retardantes à chama trifenil fosfato (TFF), trifenilfosfano (TFFo) foram obtidos por mistura física direta em uma extrusora mono-rosca. O efeito retardante à chama foi caracterizado utilizando análises de termogravimetria (TGA), a aplicação do teste vertical ASTM D-635 e o teste de inflamabilidade UL94 HB. A interação química dos aditivos na matriz polimérica foi analisada utilizando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a dispersão do precursor inorgânico e dos retardantes foi estudada pela espectroscopia por dispersão de raios X (EDS). As amostras apresentaram boa processabilidade e a adição do precursor alterou o aspecto do PS. Os resultados revelaram que a adição do precursor cerâmico e dos compostos organofosforados aumentaram a estabilidade térmica e a retardância à chama do PS significativamente, de acordo com a concentração de compostos adicionados nas blendas. O efeito sinérgico entre o retardante de fase gasosa trifenilfosfano e a formação de uma camada cerâmica causada pela adição de HTTs foi observada no produto final. Entretanto, a análise de EDS mostrou uma baixa dispersão do HTTs na matriz polimérica, tornando o material mais frágil quando comparado com o poliestireno puro.

**Palavras-chave:** poliestireno. retardante à chama. precursor inorgânico. TFF. estabilidade térmica. blendas híbridas



## ABSTRACT

Organic-inorganic hybrid blends containing polystyrene (PS) and the ceramic precursor vinylpolysilazane (HTTs), with the flame retardant additives triphenyl phosphate (TPP) and triphenylphosphine (TPPo) were obtained by direct melt intercalation in a single screw extruder. The flame retardant effect was characterized using thermogravimetric analysis (TGA), ASTM D-635 vertical flammability test and standard UL 94 HB flammability test. The chemical interaction of the additives in the polymer matrix was analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM), and the dispersion of inorganic precursor and the flame retardants are studied by Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The samples showed a good processability and the addition of inorganic precursor changed the aspect of the PS. The results revealed that the addition of ceramic precursor and organophosphorus compounds enhanced the thermal stability and flame retardancy of PS significantly according with the amount of compounds in the blends. The synergistic effect of gas phase flame retardant triphenylphosphine and the formation of a ceramic protective layer caused by the addition of HTTs was observed in the final product. However, the EDS analysis showed a low dispersion of the HTTs in the polymer matrix, making the material more fragile, compared with the pure polystyrene.

**Keywords:** polystyrene. flame retardant. inorganic precursor. TPP. thermal stability. hybrid blends



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Produção de poliestireno a partir de estireno. ....	27
Figura 2.2	Etapas de combustão de um polímero.....	29
Figura 2.3	Gráfico <i>temperatura x tempo</i> da combustão dos polímeros.....	31
Figura 2.4	Retardantes organofosforados utilizados neste trabalho..	38
Figura 2.5	Polímeros inorgânicos pré-cerâmicos.....	39
Figura 2.6	Extrusoras a) dupla rosca; b) mono-rosca. ....	45
Figura 3.1	Diagrama da realização da pesquisa. ....	47
Figura 3.2	Extrusora mono rosca utilizada na obtenção das blendas.	49
Figura 3.3	Esquema da fixação e posição das amostras. ....	50
Figura 3.4	Teste da queima vertical segundo a norma UL 94.....	52
Figura 3.5	STA modelo 443 F3 <i>Jupiter</i> .....	53
Figura 3.6	Equipamento de análise espectroscópica utilizado.....	54
Figura 4.1	Sistemas de blendas processadas pela extrusora.....	58
Figura 4.2	Amostra PSh08 a) Antes e b) depois da aplicação do teste	59
Figura 4.3	Comparativo da amostra PSh04 antes e depois da aplicação da chama. ....	60
Figura 4.4	Comparativo da amostra PSh18 : a)antes e b) depois da aplicação da chama.....	62
Figura 4.5	Comparativo da amostra PSh14 : a)antes , b) no momento da aplicação e c) depois da aplicação da chama. ....	63
Figura 4.6	a)Aplicação da norma UL 94 na amostra PSh24 e b) resultado da execução do teste. ....	64
Figura 4.7	Aplicação da norma UL 94 na amostra PSh04.....	65
Figura 4.8	Perfis de perda de massa dos constituintes das blendas	66
Figura 4.9	Perfil de degradação das amostras contendo HTTs e TFFo.	68
Figura 4.10	Diferença de massa entre as amostras contendo HTTs/TFFo e o PS puro.....	69
Figura 4.11	Perfil de degradação das amostras contendo HTTs e TFF.	70
Figura 4.12	Diferença de massa entre as amostras contendo HTTs e TFF e o PS puro. ....	71
Figura 4.13	Perfil de degradação das amostras contendo HTTs. ....	72

Figura 4.14	Diferença de massa entre as amostras contendo HTTs e TFF e o PS puro. ....	73
Figura 4.15	análise de FTIR do PS e das blendas processadas .....	74
Figura 4.16	Análise de FTIR do resíduo da queima da amostra PSh04.	75
Figura 4.17	Método de atuação do sistema HTTs/organofosforado. . .	76
Figura 4.18	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras.	77
Figura 4.19	MEV das amostras do sistema PS/HTTs.....	78
Figura 4.20	Micrografias das amostras dos sistemas a) PS/TFF e b) PS/TFFo.....	79
Figura 4.21	Regiões analisadas da amostra PSh04.....	80
Figura 4.22	Percentual de elementos encontrados nos pontos. ....	80
Figura 4.23	Regiões analisadas da amostra PSh14.....	81
Figura 4.24	Contagem dos pontos da amostra PSh14 .....	82
Figura 4.25	Áreas de contagem da amostra PSh08. ....	83
Figura 4.26	Contagem dos pontos da amostra PSh08. ....	83



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos.....	42
Tabela 3.1	Propriedades dos retardantes organofosforados.....	48
Tabela 3.2	Critérios de avaliação para o teste de queima vertical UL94 .....	52
Tabela 4.1	Tabela de preparação das amostras - primeira etapa....	57
Tabela 4.2	Tabela de preparação das amostras - segunda etapa ...	58
Tabela 4.3	Resultado do teste de inflamabilidade horizontal - primeira etapa.....	61
Tabela 4.4	Resultado do teste de inflamabilidade horizontal - segunda etapa .....	62
Tabela 4.5	Aplicação do teste UL 94 vertical no PS e suas blendas .	64
Tabela 4.6	Análise termogravimétrica do poliestireno e suas blendas	67



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
DCP	Dicumile peroxide (peróxido de dicumila)
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
EPS	Poliestireno expansível/expandido
ERE	Elétrons retroespalhados
EVA	Poli (etileno-co-vinil acetato)
FR	Flame retardant (retardante à chama)
FTIR rier	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier
HBCD	Hexabromociclododecano
HIPS	High impact polystyrene (poliestireno de alto impacto)
HRR	Heat release rate (taxa de liberação de calor)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita
Octa-BDE	Octabromodifenileter
PDMS	Polidimetil-siloxane (Dimetilpolisiloxano)
PE	Polietileno
Penta-BDE	Pentabromodifenileter

PEO	Poli(óxido de etileno)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSS	Polissilazano
PU	Poliuretano
SEM	Scanning Electron Microscope
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride (fluoreto de tetrabutilamonio)
TBBP-A	Tetrabromobisfenol A
TFF	Trifenilfosfato
TFFo	Trifenilfosfano
TFFOx	Óxido de trifenilfosfano
TG	Temperatura de transaçã vítrea
TGA	Thermogravimetric analysis (Análise termogravimétrica)
THF	Tetrahidrofurano
UL	Underwriters Laboratories

## LISTA DE SÍMBOLOS

V	Velocidade linear de queima (mm.min)
L	Comprimento de amostra queimada (mm)
t	Tempo de queima (seg)
t <sub>1</sub> vez (seg)	Tempo de queima, após a aplicação da chama pela primeira vez (seg)
t <sub>2</sub>	Tempo de queima, após a aplicação da chama pela segunda vez (seg)
t <sub>3</sub>	Tempo de gotejamento da amostra, após t <sub>2</sub> (seg)
T <sub>onset</sub> cial (°C)	Temperatura em que a amostra perdeu 10% da massa inicial (°C)
M	Resíduo da molécula de retardante à chama
X	Radical halogênio
R	Radical orgânico



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1 OBJETIVOS .....	25
<b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....	25
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	25
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	27
2.1 POLIESTIRENO (PS) .....	27
2.2 O PROCESSO DE COMBUSTÃO DE MATERIAIS POLIMÉRI- COS .....	28
2.3 MÉTODOS DE PROTEÇÃO À QUEIMA DE POLÍMEROS .....	30
2.4 RETARDANTES À CHAMA .....	30
<b>2.4.1 Retardantes de fase gasosa</b> .....	32
<b>2.4.2 Retardantes de fase condensada</b> .....	33
2.4.2.1 Desidratação .....	33
2.4.2.2 Cross-linking .....	34
2.4.2.3 Intumescentes .....	34
<b>2.4.3 Principais retardantes à chama utilizados</b> .....	34
2.4.3.1 Retardantes halogenados .....	34
2.4.3.2 A toxicidade dos compostos halogenados .....	35
2.4.3.3 Argilas organofílicas .....	36
2.4.3.4 Compostos organofosforados .....	37
2.4.3.5 Precursores inorgânicos .....	38
2.5 MODOS DE INCORPORAÇÃO DOS RETARDANTES À CHAMA	41
2.6 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO - INORGÂNICOS .....	42
<b>2.6.1 Classificação dos materiais híbridos</b> .....	43
<b>2.6.2 Obtenção de híbridos orgânico - inorgânicos</b> .....	43
2.6.2.1 Mistura física de componentes .....	44
2.6.2.2 Intercalação por fusão .....	44
2.6.2.3 Exfoliação/adsorção .....	45
2.6.2.4 Utilização de materiais micro e mesoporosos .....	46
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
3.1 DIAGRAMA DA REALIZAÇÃO DA PESQUISA .....	47
3.2 REAGENTES UTILIZADOS .....	48
<b>3.2.1 Obtenção dos compostos inorgânicos</b> .....	48
3.2.1.1 Síntese do precursor inorgânico contendo retardantes à chama organofosforados (TFF e TFFo) .....	48
3.2.1.2 Preparação das blendas .....	49
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	49

<b>3.3.1</b>	<b>Análise de Inflamabilidade ASTM D-635</b> .....	49
3.3.1.1	Aplicação do teste .....	50
<b>3.3.2</b>	<b>Teste de inflamabilidade UL 94 vertical</b> .....	51
<b>3.3.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	53
<b>3.3.4</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	54
<b>3.3.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)</b> .....	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	59
<b>4.2.1</b>	<b>Teste de inflamabilidade</b> .....	59
4.2.1.1	Influência do tamanho das partículas .....	59
4.2.1.2	Influência da adição de cargas .....	61
<b>4.2.2</b>	<b>Teste de Inflamabilidade UL 94 vertical</b> .....	63
<b>4.2.3</b>	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	66
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	73
<b>4.3.1</b>	<b>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	73
4.3.1.1	Análise do resíduo da queima .....	75
<b>4.3.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	76
<b>4.3.3</b>	<b>Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)</b> .....	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	85
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	87



## 1 INTRODUÇÃO

Poliestireno (PS) é um dos polímeros mais utilizados industrialmente, nas mais diferentes áreas e aplicações. Características como transparência, facilidade de coloração e processabilidade o tornam bastante útil em diversos setores industriais, como o da construção civil, o alimentício e a produção de componentes de peças eletro-eletrônicas.

Em seu estado puro, o poliestireno é altamente inflamável, pela facilidade com que o polímero degrada, ocorrendo a despolimerização e a liberação de grandes quantidades de substâncias e oligômeros facilmente inflamáveis.

Existem diversos métodos de se reduzir a inflamabilidade do poliestireno, descobertos através da pesquisa e aplicados com sucesso na indústria. O uso de compostos halogenados é uma das maneiras mais utilizadas na atualidade e de melhor resposta. Dentre os compostos halogenados, os mais utilizados são os bromados, como por exemplo o hexabromociclododecano (HBCD), por possuir altos índices de resistência à chama. Porém a utilização desses compostos tem sido gradualmente proibida, devido à liberação de gases tóxicos nocivos tanto ao meio ambiente como aos seres vivos. Por essa razão, o estudo de desenvolvimento de novos materiais com propriedades de retardância à chama tem crescido com o decorrer dos anos.

A utilização de compostos fosforados, argilas organofílicas e outras substâncias que possuem a capacidade de diminuir a concentração de vapores combustíveis e/ou criar camadas protetoras no polímero vem sendo amplamente estudadas, incrementando os estudos na ciência dos materiais.

Recentemente, compostos contendo silício, incluindo carbonitretos de silício, conhecidos como precursores inorgânicos, estão sendo estudados como retardantes à chama na preparação de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos. Esses materiais atuam como retardantes à chama de fase condensada, e sua ação envolve a criação de camadas protetivas que impedem a queima do material polimérico, acabando por extinguir o processo de combustão.

Os estudos que tratam da preparação de blendas híbridas com propriedades de retardância à chama vem sendo concentrados na inclusão das partículas inorgânicas durante o processo de polimerização, o que acaba dificultando a ampliação do processo para a escala industrial, devido as dificuldades de controle do processo de polimerização com a adição de cargas. Logo, o estudo do processamento de blendas híbri-

das pelos processos físicos, como injeção, extrusão e intercalação no estado fundido, é essencial para viabilizar a aplicação dessa nova classe de materiais no setor industrial, tornando-se uma alternativa ecológica e ambientalmente correta para o uso dos compostos halogenados.

Esse trabalho tem como objetivo a pesquisa a respeito do processamento e da caracterização de blendas híbridas contendo precursores inorgânicos e retardantes organofosforados, já conhecidos no setor industrial. Para tal, no capítulo 2 será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o tema, abrangendo o processo de combustão polimérica, os métodos de proteção térmica de polímeros e os principais estudos realizados sobre a produção de materiais com retardância à chama.

No capítulo 3, estarão relacionados os materiais utilizados e os métodos de análise e caracterização das blendas processadas. No capítulo 4 serão mostrados os resultados obtidos no trabalho, ilustrados por tabelas, gráficos e imagens das análises realizadas e no capítulo 5, esses resultados serão discutidos, levando em conta a proposta do trabalho, com a apresentação de sugestões para trabalhos futuros.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Produzir blendas de poliestireno e compostos retardantes à chama como o precursores inorgânicos e organofosforados, utilizando o método de incorporação por extrusão e analisar a incorporação de diferentes teores desses retardantes na estabilidade térmica do material resultante.

### 1.1.2 Objetivos específicos

a) Caracterizar, pela aplicação de ensaios de inflamabilidade e análise microestrutural as formulações de maior interesse;

b) comparar o desempenho quanto à processabilidade, estrutura e inflamabilidade do poliestireno aditivado com diferentes teores de retardantes à chama convencionais e precursor inorgânico;

c) propor o mecanismo de retardância para os sistemas analisados e avaliar o possível sinergismo entre os compostos, utilizando para isso referências na literatura que tratam sobre o tema.

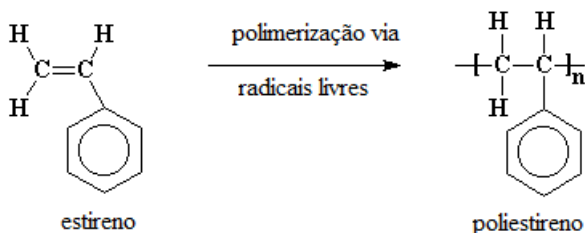


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLIESTIRENO (PS)

O poliestireno é um plástico econômico e resistente muito comum na vida diária. Teve grande importância no início da segunda guerra mundial e na década de 90, graças as suas propriedades, como baixa condutividade elétrica, transparência, baixo custo e resistência a alguns ácidos fortes, e foi um dos termoplásticos mais consumidos (BORELLY, 2002). É um polímero vinílico obtido através da polimerização via radical livre, onde o monômero estireno é transformado em poliestireno. A Figura 2.1 mostra o processo de polimerização do estireno.

Figura 2.1 – Produção de poliestireno a partir de estireno.



A produção comercial de poliestireno foi iniciada em 1930, sendo apresentada sob várias formas:

- a) resina cristal: serve para o uso geral, sendo que suas características principais são a transparência e a fácil coloração (MONTENEGRO et al., 1997);
- b) poliestireno de alto impacto (HIPS) que é um poliestireno modificado pela adição de borracha butadiênica. Como consequência há um aumento de sua resistência ao impacto (MONTENEGRO et al., 1997);
- c) poliestireno expandido ou EPS (mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor, da Basf), é originado da expansão da resina de poliestireno durante a reação de polimerização provocada por um agente químico.

mico. A espuma rígida obtida é utilizada, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico (MONTENEGRO et al., 1997).

Poliestirenos comerciais têm massas moleculares médias numéricas que variam de 50000-150000 e polidispersidades entre 2 e 4. Poliestireno é bom isolante, possui boa resistência a soluções ácidas e básicas e é facilmente transformado em produtos. No entanto, ele é quebradiço, possui baixa resistência ao impacto e baixa resistência ao calor. Copolimerização e blendas poliméricas são usadas extensivamente para aumentar a utilidade dos produtos de estireno (ODIAN, 2004).

Existem alguns tipos de polímeros que se mostram muito resistentes ao calor, entretanto o poliestireno possui elevada inflamabilidade quando exposto a uma fonte de calor. O poliestireno, em todas as suas formas e copolímeros, tende a degradar quando exposto a altas temperaturas, liberando produtos altamente inflamáveis, como monômeros, dímeros e trímeros de estireno, hidrocarbonetos como benzeno e tolueno e ainda compostos aromáticos que contenham oxigênio (SVEC et al., 1990).

O poliestireno possui a maior taxa de liberação de fuligem e materiais voláteis dentre os plásticos, devido a presença de anéis aromáticos na sua estrutura (PANAGIOTOU; LEVENDIS, 1998). O mecanismo de degradação é dominado pelos fenômenos de despolimerização, quebra aleatória de cadeia e transferência intramolecular de átomos de hidrogênio (CULLIS; HIRSCHLER, 1981).

## 2.2 O PROCESSO DE COMBUSTÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

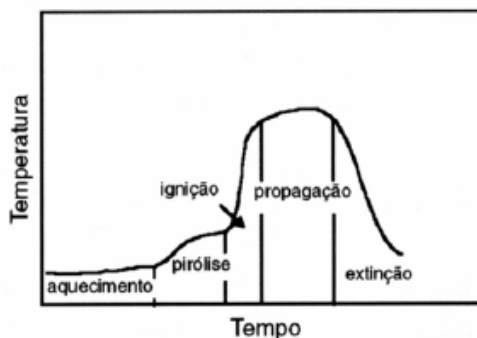
O processo de combustão de um polímero pode ser dividido em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, propagação e extinção da chama, como observado na figura 2.2.

Na primeira etapa, é fornecido calor de uma fonte externa ao material. Essa transferência de calor pode se dar de forma direta (contato com a chama), ou indireta (condução através de um corpo sólido ou contato com gases quentes).

Na etapa de pirólise, inicia-se o desprendimento de substâncias que alcançaram suas temperaturas de decomposição. Essas substâncias podem ser gases combustíveis (alcanos, alcenos, CO), gases não combustíveis (vapor de água, CO<sub>2</sub>), radicais livres, gases corrosivos e fragmentos líquidos das cadeias poliméricas. Na maioria dos casos a pirólise atua pelo mecanismo de radicais livres, iniciadas por impurezas oxidantes incorporadas ao polímero no seu processamento, formando grupos

peróxidos (ROOH) que se decompõe em  $H\cdot$  e  $OH\cdot$ , espécies altamente reativas (GALLO; AGNELLI, 1998; IRVINE; MCCLUSKEY; ROBINSON, 2000).

Figura 2.2 – Etapas de combustão de um polímero.



Fonte: (GALLO; AGNELLI, 1998; IRVINE; MCCLUSKEY; ROBINSON, 2000)

Na medida em que os produtos da pirólise se difundem a partir da superfície do polímero, o oxigênio se difunde no sentido oposto.

A ignição do sistema ocorre quando há uma concentração satisfatória de compostos combustíveis liberados no ambiente e a temperatura ideal para a combustão do polímero é atingida. Essa etapa pode ser acionada por intermédio de uma fonte externa de calor (ignição) ou por autoignição, quando a temperatura dos gases for suficientemente alta para dispensar a presença de uma fonte externa de calor.

Na etapa de propagação, o fogo se alastra pela superfície do material polimérico, atingindo outras áreas e realimentando as etapas de pirólise e ignição. Os radicais livres liberados na pirólise desencadeiam reações altamente exotérmicas, liberando calor e reiniciando o processo de ignição. Conforme a chama se propaga pelo material, a quantidade de gases combustíveis liberados vai diminuindo até que o calor gerado pela combustão não é suficiente para manter a retroalimentação térmica. Com isso o processo de queima entra na etapa de extinção.

## 2.3 MÉTODOS DE PROTEÇÃO À QUEIMA DE POLÍMEROS

Dois métodos são geralmente usados para aumentar a estabilidade térmica de um polímero, seja pela proteção da superfície ou da massa do material. O primeiro consiste na aplicação de tintas e resinas intumescentes no material polimérico em que a ação do calor incha o polímero e cobre a superfície com um tipo de espuma, impedindo o contato do material com o oxigênio. É um processo simples e de baixo custo, porém seu caráter temporário afeta sua eficiência. O segundo é considerado o mais eficiente por deixar o material uniforme e durar mais do que a proteção da superfície. Esse método parte da escolha de aditivos retardantes à chama.

## 2.4 RETARDANTES À CHAMA

Os compostos retardantes à chama são substâncias utilizadas com o intuito de aumentar o tempo que um material polimérico leva para iniciar o seu processo de combustão ou tornar a propagação da chama mais lenta, depois de iniciado o processo de combustão (WILKIE; MORGAN, 2009)

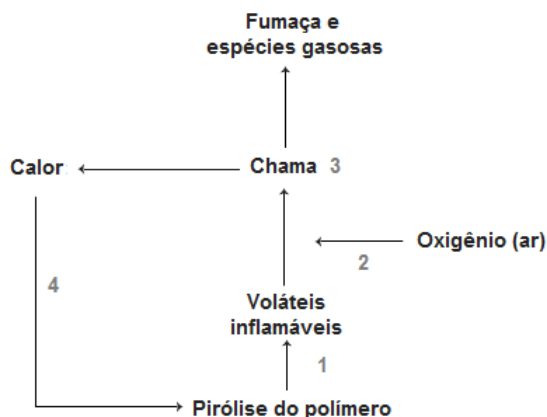
Dependendo da sua natureza, podem possuir uma ação química ou física, e atuar no estado sólido, líquido ou gasoso (TROITZSCH, 1990). O retardante à chama pode atuar de três maneiras: interferindo quimicamente no mecanismo de propagação da chama, produzindo gases que reduzam o suprimento de  $O_2$  ou formando uma camada protetora que iniba a combustão (ABARCA, 2010).

A Figura 2.3 esquematiza o processo de combustão dos polímeros e os potenciais modos de ação dos retardantes à chama, onde:

No modo 1, o retardante modifica o processo de pirólise, produzindo intermediários menos inflamáveis e com isso reduzindo a quantidade de compostos voláteis liberados. Outro modo de ação é o isolamento da chama com o ar (modo 2). O terceiro modo se dá pela introdução de compostos que liberam inibidores em temperaturas próximas a de ignição do polímero (como os compostos halogenados, que serão vistos no item 2.4.3). E, por último, através da formação de barreiras, sejam carbonáceas, cerâmicas ou intumescentes, formadas quando o polímero é exposto à chama (PRICE; ANTONY; CARTY, 2000).



Figura 2.3 – Gráfico *temperatura x tempo* da combustão dos polímeros.



Fonte: Adaptado de (PRICE; ANTONY; CARTY, 2000)

Para que um composto seja considerado antichama, o mesmo deve atender a alguns requisitos legais de níveis de segurança para que assim possa ser incorporado a um material polimérico. O desempenho do retardante à chama depende fortemente da natureza, da origem do composto, da interação com o polímero e em especial do mecanismo de decomposição. Além disso, pode haver sinergia entre a carga e o polímero, resultando em interferência no mecanismo de ação (LEBRAS et al., 2005). Algumas exigências relevantes que podem dizer se a mistura formulada resultou em sucesso ou fracasso, conforme Rabello (2000), são:

- a) fornecer um efeito durável com pequenas quantidades adicionadas;
- b) incorporação fácil;
- c) não ter efeitos corrosivos nos equipamentos de mistura e processamento. A temperatura adequada é essencial no processamento de polímeros com estes aditivos;
- d) não apresentar características de migração;
- e) não alterar a estabilidade do polímero;
- f) não apresentar toxicidade e gerar pouca fumaça.

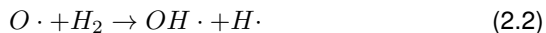
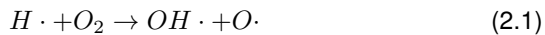
Para a escolha do composto, torna-se necessário o amplo conhecimento das características físicas e químicas dos compostos envolvidos,

assim como a execução de inúmeros experimentos para se alcançar a proporção ideal. No equacionamento desses parâmetros, é comum a utilização de combinações de retardantes com características diferentes. Como por exemplo, combinações de halogenados e não-halogenados, orgânicos e inorgânicos, ou ainda, a combinação de retardantes que agem tanto na fase condensada assim como na fase gasosa, dando a matriz características inéditas para o material.

#### 2.4.1 Retardantes de fase gasosa

Esses compostos são retardantes à chama que atuam como inibidores de radicais livres liberados na fase gasosa pirolisando os gases combustíveis e os transformando em materiais estáveis, ajudando a evitar a liberação dessas substâncias que atuam como combustíveis de queima do processo de combustão (POCHIRAJU; TANDON; SCHOEPNER, 2012). Esses retardantes atuam formando espécies intermediárias estáveis, que liberam menos calor que o radicais livres que iniciam a ignição, diminuindo e até cessando o processo de queima do material.

A liberação de espécies, pelos polímeros, que reagem com o oxigênio atmosférico e produzem substâncias que servem como combustível e propagam a chama se dá como mostrado abaixo pelas reações (2.1) e (2.2):

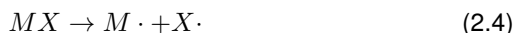


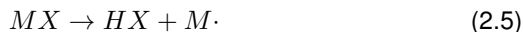
A reação que mais libera calor e mantém a propagação da chama, é a reação (2.3):



A fim de parar ou retardar a combustão, é essencial impedir a ocorrência da reação (2.1). Exemplos de inibidores de fase gasosa são os compostos que contém átomos halogenados, cloretos e brometos, os quais atuam de duas formas: através da liberação do radical halogênio, no caso de compostos sem hidrogênio; ou pela liberação de haletos de hidrogênio (WIT, 2002).

A decomposição dos retardantes halogenados se dá por duas possíveis vias mostradas nas reações (2.4) e (2.5):

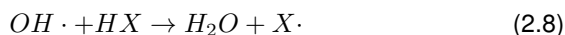
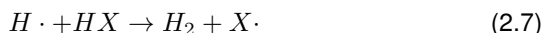




onde  $M\cdot$  é o resíduo da molécula de retardante. O átomo de halogênio reage com o combustível, produzindo haletos de hidrogênio:



No outro caso, o haleto de hidrogênio reage com radical  $OH\cdot$ , formando um composto estável, que libera menos calor:



## 2.4.2 Retardantes de fase condensada

O mecanismo de ação dos retardantes a chama de fase condensada baseia-se na interação química entre o polímero e o agente retardante que é geralmente adicionado em quantidades substanciais. Essas interações se dão em temperaturas menores que as temperaturas de decomposição do polímero puro (BRAS et al., 1998). A principal forma de atuação se dá pela formação de camadas protetoras, seja ela carbonácea ou cerâmica. Essas camadas servem de barreira no transporte de massa e de calor e estabilizam as cadeias carbônicas do polímero, prevenindo sua conversão em gases combustíveis.

Os dois principais modos de interação são a desidratação e o cross-linking.

### 2.4.2.1 Desidratação

Esse mecanismo tem sido amplamente relacionado aos compostos que contêm fósforo em sua constituição. A interação de compostos fosforados em polímeros é mais acentuada naqueles que possuem hidroxilas em sua constituição. Para polímeros de celulose, apenas 2 % de composto fosforado se faz suficiente para a formação de uma camada carbonácea considerável. Já para poliolefinas essa quantidade fica entre 5-15 % (LYONS, 1970). Cerca de 50 a 99 % dos derivados do fósforo devem ser perdidos no processo de evaporação, na forma de óxidos.

#### 2.4.2.2 Cross-linking

O fenômeno de reticulação, também conhecido como *cross-linking*, promove a estabilização das estruturas orgânicas, fornecendo ligações covalentes adicionais entre as cadeias, ligações essas que são mais fortes que as pontes de hidrogênio. Kashiwagi (1994) sugere que a criação de camadas protetoras por reticulação aumenta a viscosidade do polímero derretido na zona de combustão, facilitando a migração do retardante à chama até a superfície do material e diminuindo a taxa de transporte de produtos combustíveis da pirólise até a chama.

#### 2.4.2.3 Intumescentes

Os retardantes à chama intumescentes são uma classe especial de retardantes de fase condensada. A atividade desses compostos ocorre na fase condensada com um mecanismo de captura de radicais na fase gasosa. Em um material intumescente, a quantidade de gases combustíveis liberados é diminuída e ocorre a formação de uma camada espumosa. Essa camada possui um papel importante no processo de retardância. Ela cria uma barreira dupla, impedindo a passagem de gases combustíveis para a chama bem como cria uma barreira entre o polímero e o calor da chama.

Vários sistemas de retardantes intumescentes vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos (ENESCU et al., 2013; LI et al., 2012; LU; WILKIE, 2010), utilizando basicamente a mesma composição: catalisador (fonte ácida), um agente promotor de carvão e um agente de expansão (espumante). A combinação desses compostos com aditivos vem tornando a produção dos mesmos cada vez mais viável economicamente.

### 2.4.3 Principais retardantes à chama utilizados

#### 2.4.3.1 Retardantes halogenados

São compostos carbohalogenados de fórmula geral  $RX$ , onde R é um radical orgânico e X um halogênio, que interferem no mecanismo de radicais livres em fase gasosa que dá origem ao processo de combustão (GALLO; AGNELLI, 1998). A eficácia dos retardantes de chama halogenados

umenta na ordem proposta na equação (2.9):

$$F < Cl < Br < I \quad (2.9)$$

Isso ocorre devido a forte ligação química que ele tem ao carbono (R-F) O flúor não consegue se tornar um interceptor de radical, não se dissociando para formar o radical F.

Os compostos contendo bromo são os mais efetivos dentre os halogenados, permitindo a "soldagem" do carbono através da captura do H da ligação, gerando ácido bromídrico e interferindo no ponto mais favorável no processo de combustão, ou seja, no momento do ponto de fusão do polímero. Considera-se como mecanismo, a liberação de brometo de hidrogênio através de uma estreita faixa de temperatura, que possibilita altas concentrações da substância na zona de chama (GACHTER; KLEMCHUK; MÜLLER, 1991; BILLMEYER, 1984).

Nos retardantes que contém cloro, este é liberado na forma de cloreto de hidrogênio durante o processo ignição, porém, ao contrário dos compostos bromados, esse fato ocorre em uma ampla faixa de temperaturas, tornando a sua concentração baixa ao longo do tempo e, por conseguinte, tornando o agente menos eficaz para combater a chama. Os compostos contendo iodo não são utilizados, já que seu elevado raio atômico o torna muito estável (GACHTER; KLEMCHUK; MÜLLER, 1991; BILLMEYER, 1984).

#### 2.4.3.2 A toxicidade dos compostos halogenados

Nos últimos anos têm sido crescente a preocupação devido ao impacto ambiental causado por agentes químicos na biosfera assim como a destinação correta de materiais potencialmente tóxicos.

As pesquisas desencadeadas pelas universidades e indústrias vêm buscando cada vez mais produzir materiais que atendam às legislações nacionais e internacionais. Diversas avaliações de riscos a respeito da produção continuada e o uso de retardantes halogenados tem sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos, tanto pelas indústrias de manufatura e universidades assim como por autoridades governamentais responsáveis pela proteção da população e meio ambiente. Tradicionalmente, as autoridades governamentais centram suas pesquisas na avaliação de aspectos, incluindo ocorrência, persistência, toxicologia e possíveis rotas de exposição aos agentes químicos. As avaliações de riscos têm sido focadas em determinadas classes de substâncias, tais como; pentabromodi-

fenileter (Penta-BDE), formulações de octabromodifenileter (Octa-BDE), hexabromociclododecano (HBCD) e tetrabromobisfenol A (TBBP-A), entre outros compostos que ainda estão em fase de investigação (KEMMLEIN; HERZKE; LAW, 2009).

As substâncias liberadas durante a queima de compostos halogenados são, em geral, as organohalogenadas, particularmente as organocloradas e as organobromadas que são conhecidas pela sua alta toxicidade. Algumas destas substâncias apresentam caráter carcinogênico (GALLO; AGNELLI, 1998). Novas legislações e normas estão influenciando fortemente no sentido de desenvolver novas tecnologias, que sejam economicamente viáveis e tecnologicamente limpas, sem agredir ao meio ambiente.

#### 2.4.3.3 Argilas organofílicas

A incorporação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas vem sendo estudada desde a década de 50, por empresas como a Toyota, descrita por Cho e Paul (2001). As argilas mais comumente estudadas como retardante à chama são as do grupo das esmectíticas, como a montmorilonita (MMT) (FELIX, 2010). Esses compostos atuam predominantemente na fase condensada, criando uma camada carbonácea que impede a transferência de calor e massa.

Araújo et al. (2007) observaram a diminuição da taxa de queima do nanocompósito polietileno-MMT, com a adição de somente 3 % de argila, em relação ao peso total, sem ocorrer perdas nas propriedades mecânicas do polímero. Kaynak e Sipahioglu (2013), analisaram os efeitos da adição de nanoargilas no poliestireno puro e no PS com o retardante trifenilfosfato (TFF), via intercalação por ultrassom. As análises indicaram que a adição de 5 % de argila resultou em um aumento significativo da retardância a chama do poliestireno, e ainda apontou um sinergismo proveniente da combinação da ação na fase condensada das argilas e da ação na fase gasosa própria do composto fosforado. Além desses, outros materiais poliméricos foram testados, como o polimetilmetacrilato (PMMA) (LAACHACI et al., 2005), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (WANGA et al., 2004) e poliuretana (PU) (HUANG et al., 2010).

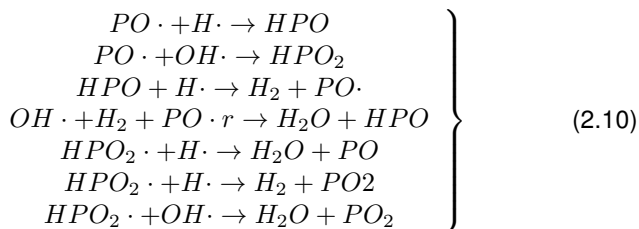
#### 2.4.3.4 Compostos organofosforados

Diferentes tipos de compostos contendo fósforo tem sido utilizados, com sucesso, como uma alternativa aos retardantes à chama halogenados, seja pelo método aditivo ou reativo.

Em tese, o fósforo pode atuar na fase condensada, pela criação de uma camada protetora, como visto por Lewin e Weil (2001), Levchick (2007), pela formação de compostos inorgânicos (KUNZE et al., 2002), e na fase gasosa por meio da inibição da chama. Em muitos casos, esses compostos atuam tanto na fase gasosa quanto na condensada (BRAUMAN, 1977). A eficiência no uso de compostos fosforados dependem da estrutura do composto em si e da interação do mesmo com o ambiente durante a pirólise, com o polímero e ainda com outros aditivos. De fato, o uso de compostos fosforados aliados com outros retardantes à chama é bastante comum, afim de se alcançar efeitos sinérgicos que aumentem a eficiência no retardo à chama (ABARCA, 2010).

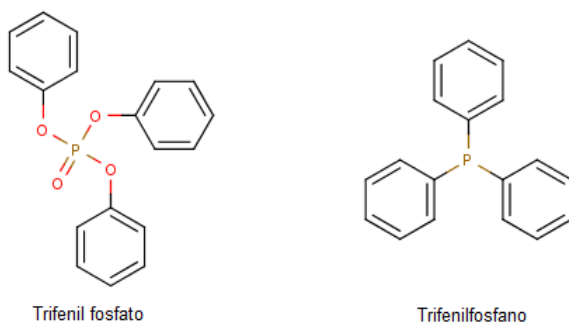
Os compostos organofosforados são conhecidos pela sua capacidade de inibição da chama, decorrente da liberação de substâncias voláteis (ROSSER; INAMI; WISE, 1996; MCHALE, 1969). Hastie e Bonnell (1980), Hastie (1973), Hastie e McBee (1975) observaram que trifenilfosfato (TFF), óxido de trifenilfosfina (TFFOx) e a trifenilfosfano (TFFo) se degradam com o aquecimento, liberando espécies como  $P_2$ ,  $PO\cdot$ ,  $PO_2$  e  $HPO_2$ . Esses compostos causam a diminuição da concentração de combustíveis de chama, como hidrogênio e hidroxilas, pois reagem com essas substâncias formando  $HPO_3$  (FENIMORE; JONES, 1964).

Das centenas de reações possíveis do desprendimento de materiais que contém fósforo, algumas são consideradas as mais importantes. Ramificações e reações de cadeia decorrentes da oxidação de hidrocarbonetos na fase gasosa são desaceleradas e até mesmo interrompidas, causando a chamada inibição da chama e, conseqüentemente, reduzindo a produção de calor. A eficiência dos compostos organofosforados na fase gasosa é considerada similar ou até mesmo superior a de compostos halogenados como HBr (BABUSHOK; TSANG, 2000). Acredita-se que o principal mecanismo de atuação se dá pela reação com o radical liberado  $PO\cdot$ , como visto nas reações (2.10), abaixo:



A utilização de compostos fosforados e organofosforados pelo método aditivo apresenta-se como a mais eficiente, segundo estudos de Stackman (1980, 1982). A facilidade de processamento e o baixo custo para incorporação contribuem para o elevado uso desse material como carga nas matrizes poliméricas. Nesse trabalho serão utilizados os organofosforados trifenilfosfato e trifenilfosfano, com estruturas ilustradas na Figura 2.4

Figura 2.4 – Retardantes organofosforados utilizados neste trabalho.



Fonte: Próprio autor, elaborado no *software MarvinSketch*®

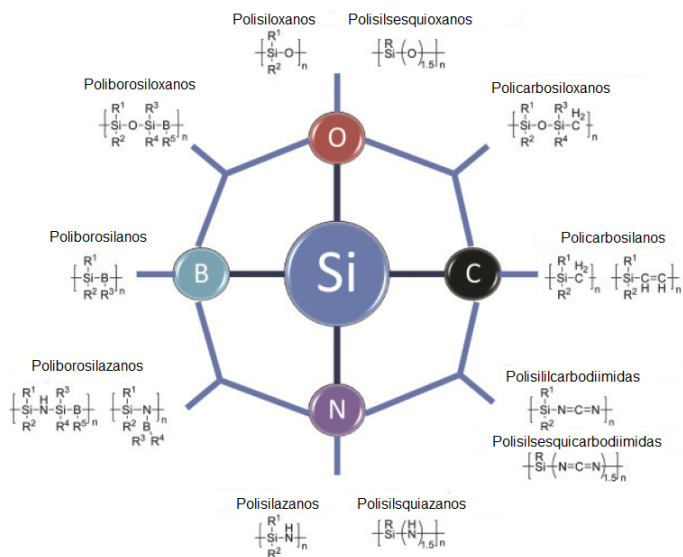
#### 2.4.3.5 Precursores inorgânicos

Com o crescente aumento da demanda por materiais retardantes à chama ambientalmente corretos, surgiu recentemente o interesse na



incorporação de precursores inorgânicos em matrizes poliméricas, com o intuito de aliar as características térmicas dos polímeros inorgânicos com a facilidade de processamento dos polímeros orgânicos. Precursores inorgânicos são polímeros e oligômeros que, quando pirrolisados resultam em materiais cerâmicos. Na Figura 2.5 são mostrados os principais precursores inorgânicos.

Figura 2.5 – Polímeros inorgânicos pré-cerâmicos.



Fonte: (COLOMBO, 2010)

O mecanismo de retardância proposto por Fina, Tabuani e Camino (2010) para compósitos com precursores inorgânicos mostra que, em temperaturas próximas às de decomposição dos polímeros (250-300 °C), esses compostos produzem camadas cerâmicas superficiais que impedem a transferência de calor da chama para o polímero e dificultam a difusão de oxigênio e compostos voláteis do material queimado para a chama, contribuindo para a extinção da frente de queima.

Estudos sobre a estabilidade térmica de blendas de polipropileno (PP) e diferentes polisilsesquioxanos (PSS) foram realizados por Fina, Tabuani e Camino (2010). As misturas PP/PSS polisilsesquioxano mostraram uma maior estabilidade termo-oxidativa e resistência à combustão,

aumentando com a adição de precursor.

Marosi et al. (2002) combinaram PP, boroxo siloxanos e um composto intumescente, verificando a formação de uma camada cerâmica que diminuiu a taxa de liberação de calor (HRR) e alcançou a classificação V0 no teste de inflamabilidade UL94 vertical, com concentrações de 15 % em massa do precursor.

Ye et al. (2013) analisaram o efeito sinérgico da síntese de ( $\alpha,\omega$ -dihidroxi-oligodimetilsiloxano) com ácido bórico e o supressor de fumaça hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), incorporado em etileno-acetato de vinila (EVA), causando a redução do HRR do compósito em 23 %, em comparação com o sistema EVA/ $Mg(OH)_2$ .

Asuke, Chien-Hua e West (1994) descreveram o estudo de misturas de polissilanos com PS ou PP, verificando o aumento da condutividade elétrica, da dureza e da estabilidade à luz ultravioleta, em relação aos polímeros puros. As diversas contribuições dos precursores inorgânicos demonstram as grandes possibilidades de estudos sobre a incorporação desses materiais em polímeros orgânicos.

Não estão disponíveis muitos trabalhos na literatura técnico-científica que abordem a produção de compósitos de polímeros orgânicos e precursores inorgânicos que apresentam propriedades de retardância à chama. No Brasil, trabalhos pioneiros estão sendo realizados no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA - UFSC). Abarca et al. (2013), estudaram a incorporação do precursor inorgânico polivinilssilazano pelos métodos de polimerização em massa e por solvente, em atmosfera de argônio, alcançando um compósito com características híbridas da parte orgânica e da parte inorgânica, como o aumento da estabilidade térmica e, conseqüentemente, da retardância à chama do material.

Coan et al. (2012) avaliaram e compararam a estabilidade térmica e a proteção de um substrato de cobre revestido por compósitos híbridos de Poli(metil metacrilato), (PMMA) e polivinilssilazano e metais recobertos apenas por PMMA, aplicando, em ambos os casos, a técnica de *dip coating*. Os resultados mostraram um material 43 % mais estável termicamente em comparação com o polímero puro, além de uma forte adesão do compósito ao substrato metálico.

## 2.5 MODOS DE INCORPORAÇÃO DOS RETARDANTES À CHAMA

Existem duas maneiras de atingir a retardância à chama em polímeros, geralmente conhecidas como método aditivo e método reativo. No método aditivo, o qual é geralmente utilizado, o retardante à chama é incorporado no polímero através de meios físicos. Apesar de este método ser mais barato, ele apresenta muitas desvantagens como baixa compatibilidade do polímero com o retardante à chama, redução das propriedades mecânicas, baixa força de atração, entre outros.

A aplicação do método reativo envolve tanto o design de novos retardantes à chama ou modificação dos existentes pela copolimerização com um retardante à chama na cadeia ou como um grupo pendente (ramificação) (CAMINO; COSTA; CORTEMIGLIA, 1991). A modificação de polímeros existentes, adicionando retardantes à chama tem se mostrado mais favorável, devido ao fato dessa retardância tornar-se permanente e devido a manutenção das propriedades físicas e mecânicas. Pesquisas sobre este assunto mostram que mesmo pequenas quantidades de retardante à chama na cadeia polimérica podem levar a avanços consideráveis na retardância à chama do polímero (SHUIYU; HAMERTON, 2002).

Uma distinção é consensual entre os autores sobre a classificação dos retardantes de chama, os quais podem ser reativos ou aditivos. Na prática, combinações de retardantes de chama podem produzir um efeito sinérgico de grande importância podendo reduzir as quantidades requeridas para atingir UL 94 V-0 ou ainda propiciar melhores características para a matriz polimérica tornando-a mais dúctil. Os retardantes de chama reativos atuando como o componente reativo são estruturados quimicamente dentro das moléculas poliméricas, juntamente com os outros componentes iniciais, formando barreiras que impedem o escoamento do polímero fundido para fora do material e obstruindo a volatilização dos gases e, desta maneira, o retardante de chama é expelido ao invés do polímero em estado não sólido (BRYDSON, 2000; RABELLO, 2000).

Na adição, não há efeito plastificante e também não se observa a alteração da estabilidade térmica do polímero. Eles são usados, na maioria das vezes, em plásticos termofixos (*thermosets*), especialmente em poliésteres, resinas epóxi e poliuretanos, nos quais, eles podem ser incorporados com facilidade através de processos de extrusões ou similares (BILLMEYER, 1984). Aditivos antichama podem ser incorporados nos plásticos antes, durante ou, mais comumente, após a polimerização por processos de extrusão, injeção ou por *casting*, que por sua vez não é recomendado para processos industriais por demandarem longos períodos de evaporação do solvente e demandam maiores ciclos de processos. Os

agentes antichama são usados especialmente em termoplásticos, caso sejam compatíveis com o plástico, eles agem como plastificantes, de outras formas são considerados reforços ou cargas (*fillers*) do material polimérico (BILLMEYER, 1984; BRYDSON, 2000).

## 2.6 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO - INORGÂNICOS

Atualmente existe um grande número de pesquisas sobre copolímeros que tem em sua estrutura uma parte inorgânica, conhecidos como copolímeros híbridos orgânico-inorgânicos, aumentando ainda mais a variedade de produtos e aplicabilidades. Apesar de não se conhecer ao certo quando teve lugar o nascimento dos materiais híbridos, sabe-se que essa invenção não é recente, tendo em vista que um dos mais antigos materiais constituído de componentes orgânicos e inorgânicos é a tinta, produzida há milhares de anos pela adição de pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996; MAMEDE; PRADO, 2005). Porém, somente no final do século XX, com o avanço da tecnologia e das novas técnicas de análise físico-químicas que a pesquisa sobre a produção de novos compostos híbridos vem se desenvolvendo, criando uma nova área na ciência dos materiais.

Por definição, compostos híbridos orgânicos -inorgânicos são materiais que possuem partes inorgânicas, também conhecidas como cargas, dentro de uma matriz polimérica (LAGALY, 1999). As propriedades apresentadas pelo composto híbrido formado não são apenas a soma das propriedades de cada, e sim da sinergia dessas características. Na Tabela 2.1 estão relacionadas as propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos(MAMMERI et al., 2005).

Tabela 2.1 – Propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos.

Propriedades	Polímeros Orgânicos	Polímeros Inorgânicos
Natureza das ligações	covalentes	iônico-covalentes
Temp. de transição vítrea (TG)	baixa	alta
Estabilidade térmica	baixa	alta
Processabilidade	elevada	baixa
Densidade	0,9-1,2	Elevada para sol-gel 2,0-4,0
Permeabilidade a gases	permeável	pouco permeável
Hidrofobicidade	hidrofóbica	hidrofílica

Essa sinergia, que decorre das contribuições de cada parte do material e são dadas pela natureza, morfologia, tamanho dos segmentos, possibilitam o desenvolvimento de um número ilimitado de materiais, com as mais diversas propriedades. Com isso, na preparação de um bom material híbrido, deve-se analisar a natureza, extensão e a acessibilidade da interface dos componentes (MAMMERI et al., 2005).

### **2.6.1 Classificação dos materiais híbridos**

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente pelo que não existe ainda uma classificação inequívoca para os diferentes materiais híbridos e respectivos métodos de síntese. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se:

- a) Classe I para os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas);
- b) Classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes).

A fronteira entre essas duas classes é no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TTRINDADE, 2004).

### **2.6.2 Obtenção de híbridos orgânico - inorgânicos**

Esses materiais podem ser preparados de diferentes formas, seja pela incorporação física dos constituintes, pela ligação química através de ligações covalentes entre os componentes orgânicos e inorgânicos e ainda pela interação física e química entre os mesmos. Frequentemente os materiais preparados pela incorporação física são classificados como classe I, por possuírem ligações fracas entre seus constituintes (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TTRINDADE, 2004).

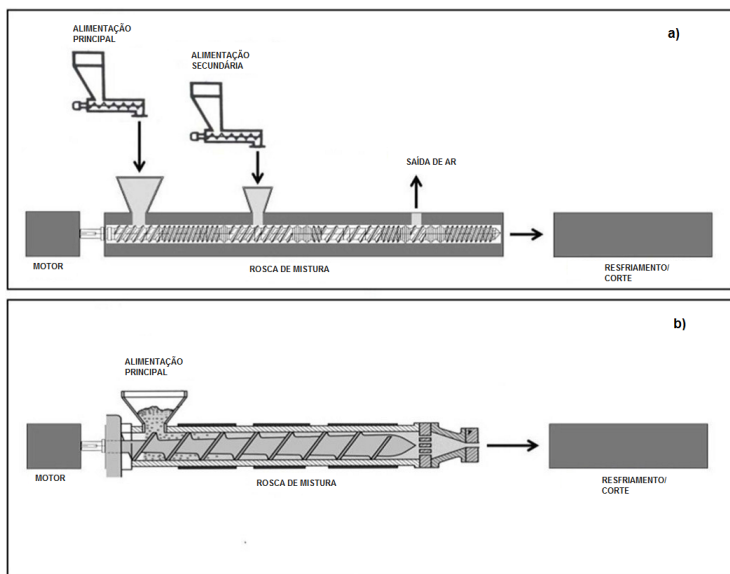
### 2.6.2.1 Mistura física de componentes

Em nível industrial, o método de mistura física tem sido até agora o mais utilizado na produção de compósitos, especialmente naqueles em que as cargas são estruturas lamelares ou em camadas, pois apresentam maior flexibilidade quando comparadas com estruturas tridimensionais. Suh, Lim e Park (2000) prepararam um nanocompósito do tipo MMT/poliéster insaturado (PE) por mistura dos componentes. Estes autores relatam que as características do híbrido dependem do processo de síntese, das reações químicas e das interações físicas envolvidas no processo. A preparação de compósitos híbridos por mistura simples vem sendo amplamente utilizada, principalmente com matrizes poliméricas do tipo poli(estireno), poli(vinilideno), poli(propileno), poli(éster) ou poli(amidas) do tipo nylon 6 e 6,6 (ORIAKHI, 2000).

### 2.6.2.2 Intercalação por fusão

A intercalação no estado fundido é a técnica mais atrativa, devido aos baixos custos, alta produtividade, compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos e é ecologicamente favorável uma vez que não é necessário utilizar solventes orgânicos voláteis (CARDOSO, 2006). O procedimento consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e das cargas inorgânicas, a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou acima da  $T_g$  para os polímeros amorfos. Para esse processo, geralmente utiliza-se uma extrusora (Figura 2.6), que vai aquecer o polímero e as cargas, e com o movimento que a rosca do equipamento efetua, ocorre a mistura desses componentes.

Figura 2.6 – Extrusoras a) dupla rosca; b) mono-rosca.



Fonte: adaptado de (BESCO; MODESTI; LORENZETTI, 2013)

Ruan et al. (2004) prepararam um nanocompósito constituído de  $\text{SiO}_2$ /poli(propileno), partindo de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  previamente tratadas com poliestireno. As cargas modificadas foram misturadas com o polipropileno numa extrusora. Os investigadores obtiveram assim um nanocompósito com propriedades mecânicas melhoradas.

### 2.6.2.3 Exfoliação/adsorção

Alguns materiais lamelares, como as argilas e certos dicalcogenetos de metais de transição, podem ser parcial ou totalmente delaminados. Normalmente, a delaminação ocorre pela introdução de espécies químicas entre as camadas inorgânicas, como por exemplo sais de amônio. A exfoliação/adsorção é um método viável para a preparação de nanocompósitos se o polímero em questão for solúvel num determinado solvente, no qual a parte inorgânica possa ser delaminada.

Certos materiais inorgânicos tais como o  $\text{MoO}_3$  e o  $\text{MoS}_2$  podem ser pré-intercalados com íons  $\text{Li}^+$ , através de reações químicas/ eletroquímicas para aumentar a delaminação. O processo é normalmente completado por agitação mecânica e/ou aplicação de ultrassons.

Quando é adicionada uma solução do polímero, as folhas delaminadas organizam-se espontaneamente para formar nanocompósitos ordenados, com o polímero inserido entre as lamelas. Em alguns casos o polímero intercalado pode ser posteriormente removido de uma forma quantitativa, tal como descrito por para nanocompósitos do tipo  $\text{MoS}_2/\text{PEO}$  e  $\text{MoO}_3/\text{PEO}$  (ORIAKHI, 2000). Os nanocompósitos deste tipo podem ser usados por exemplo como eletrólitos sólidos em baterias de lítio recarregáveis, devido à sua condutividade iônica, e estabilidade interfacial e mecânica. Uma grande parte dos polímeros existentes são no entanto pouco solúveis nos solventes orgânicos comuns, o que limita a sua utilização na presença de nanocompósitos através deste método.

#### 2.6.2.4 Utilização de materiais micro e mesoporosos

Materiais micro e mesoporosos são aqueles que possuem poros ou canais estáveis definidos e com dimensões que variam entre 2 a 500 Å. Um dos métodos de preparar nanocompósitos com estes materiais é inserir diretamente a molécula do polímero nos poros ou canais dos sólidos inorgânicos. Assim como no caso anterior, esta técnica somente é bem sucedida se utilizada com polímeros solúveis ou que depois de fundidos, possam difundir facilmente para o interior dos poros da estrutura inorgânica.

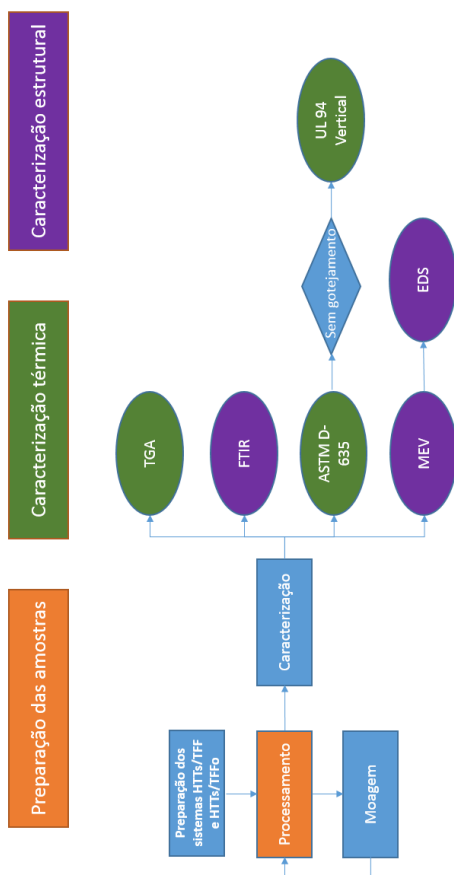
Com materiais poliméricos de elevado peso molecular, podem ainda surgir limitações adicionais devido ao tamanho das macromoléculas, às diferentes conformações ou à fraca mobilidade. Frisch e Mark (1996) sintetizaram nanocompósitos pela mistura de dois materiais microporosos (zeólitas 3A e 13X) com poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Os autores constataram, para ambos os compósitos, uma melhoria das propriedades mecânicas do elastômero (PDMS), em particular para o nanocompósito contendo a zeólita 13X, que continha poros de maior dimensão.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DIAGRAMA DA REALIZAÇÃO DA PESQUISA

Figura 3.1 – Diagrama da realização da pesquisa.



### 3.2 REAGENTES UTILIZADOS

Poliestireno (PS, N2650, Innova S.A, Brasil), Vinilpolissilazano (HTTs, Clariant, Alemanha), Trifenilfosfato (TFF), trifetilfosfano (TFFo), fluoreto de tetrabutilamonio (TBAF) em THF e peróxido de dicumila (DCP), fornecidos pela Sigma Aldrich (Alemanha), foram utilizados nessa pesquisa.

Peróxido de dicumila, fornecido pela Sigma Aldrich, foi utilizado como agente de reticulação do precursor inorgânico na preparação de todas as amostras. Os retardantes organofosforados trifenilfosfato (TFF) e trifetilfosfano (TFFo) foram adicionados às blendas a fim de observar o sinergismo entre esses e o precursor cerâmico. Na Tabela 3.1, encontram-se as principais características desses compostos.

Tabela 3.1 – Propriedades dos retardantes organofosforados.

	TFF	TFFo
Fórmula	$C_{16}H_{15}O_4P$	$C_{18}H_{15}P$
Massa molar	326,28 g/mol	262,29 g/mol
Ponto de ebulição	244 °C	347°C

#### 3.2.1 Obtenção dos compostos inorgânicos

##### 3.2.1.1 Síntese do precursor inorgânico contendo retardantes à chama organofosforados (TFF e TFFo)

O sistema precursor/retardante foi sintetizado no Lehrstuhl Keramische Werkstoffe - na Universität Bayreuth (Alemanha). Sua preparação consistiu na mistura de HTT em estado aquoso, THF e o retardante organofosforado (TFF ou TFFo) em um agitador magnético em temperatura ambiente por 10 minutos, em atmosfera de argônio. Em seguida foi adicionado o catalisador de transferência de fase TBAF, gota a gota, deixando a mistura reagir por mais 60 minutos. O solvente foi retirado sob pressão reduzida na temperatura de 40 °C.

### 3.2.1.2 Preparação das blendas

As blendas de PS, precursor inorgânico e aditivos foram processadas em uma extrusora mono rosca modelo 14LD30, marca AX Plásticos, conforme Figura 3.2, no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. A extrusora referida possui três zonas de aquecimento: a de entrada de material, a zona da rosca de mistura e por fim a zona de saída. Para a obtenção das blendas, diversas temperaturas foram testadas para cada zona, chegando-se a uma faixa ideal, situada entre 147 a 159 °C e 42 rpm da rosca de mistura. Após o processamento, as blendas foram trituradas e reprocessadas, a fim de se alcançar um material mais homogêneo.

Figura 3.2 – Extrusora mono rosca utilizada na obtenção das blendas.



Fonte: Próprio autor

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.3.1 Análise de Inflamabilidade ASTM D-635

Para a análise da inflamabilidade das blendas poliméricas, foi utilizada a norma internacional *American Society for Testing and Materials* ASTM D-635. Esse teste compara a taxa relativa de queima e o tempo de queima de plásticos, moldados em placas, painéis ou chapas planas, testados na posição horizontal. Este método de ensaio foi desenvolvido

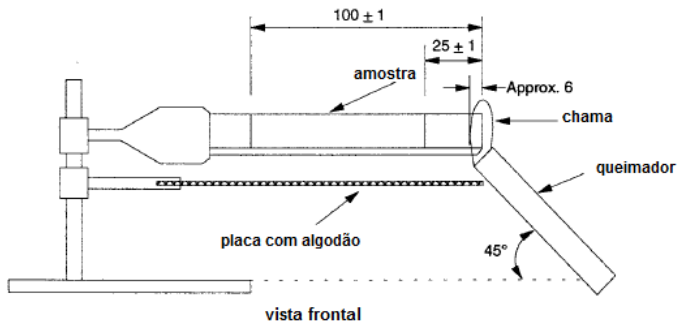
para materiais poliméricos usados para peças em dispositivos e aparelhos. Os resultados destinam-se como uma indicação preliminar da sua aceitabilidade no que diz respeito à inflamabilidade para uma aplicação particular.

O método gera os resultados a partir de dados como o tempo em que a chama permanece sobre o corpo de prova, incandescência, se ocorre gotejamento do material e se esse gotejamento em combustão pode promover a ignição para um novo incêndio (ABARCA, 2010).

### 3.3.1.1 Aplicação do teste

O teste é aplicado em três amostras de material, em formas de barras de 125 mm de comprimento x 13 mm de largura e espessura de até 13 mm, possuindo duas marcas: a primeira em 25 mm da extremidade da amostra, e a segunda em 100 mm. Os materiais são fixados em um suporte distantes 20 mm da chama, conforme figura 3.3. O queimador, inclinado a 45 graus é aceso, permanecendo em contato com a amostra por 30 segundos. Após esse tempo o queimador é retirado e o tempo de queima começa a ser contado.

Figura 3.3 – Esquema da fixação e posição das amostras.



Fonte: Adaptado da norma ASTM D-635

Para o cálculo da velocidade de queima linear ( $V$ ), em milímetros por minuto, para cada amostra utiliza-se a equação:

$$V = 60.L/t \quad 9$$

onde:

$L$  = o comprimento da amostra onde ocorreu a queima, e

$t$  = o tempo, em segundos, em que a amostra permaneceu queimando

O teste classifica os materiais em HB (horizontal burning, em inglês), quando:

a) não há sinais visíveis de combustão após a fonte de ignição ser retirada; ou

b) o material não apresenta uma taxa de queima acima de 40 mm.min, para espécimes de espessura entre 3 e 13 mm; ou

c) o material não apresenta uma taxa de queima acima de 75 mm.min, para espécimes de espessura menor que 3 mm; ou

d) a queima cessar antes da marca de 100 mm.

### 3.3.2 Teste de inflamabilidade UL 94 vertical

Para as amostras que não sofreram gotejamento durante a aplicação da norma ASTM D-635, foi aplicado também o teste de inflamabilidade vertical UL 94. Os corpos de prova foram obtidos através de moldagem por extrusão, nas mesmas dimensões dos corpos de prova do teste de inflamabilidade horizontal ASTM D-635. Foram caracterizadas em quintuplicata para cada formulação segundo critério da norma ASTM D-3801.

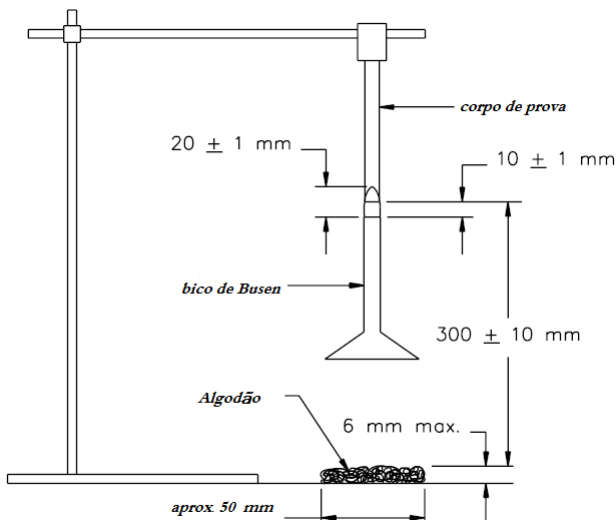
O procedimento foi seguido de acordo com a norma UL 94. Os corpos de prova foram fixados em garras na posição vertical alocados em capela para exaustão dos gases e fumaças liberadas durante o teste de queima. O bico de bunsen foi posicionado em ângulo de 45° em relação ao corpo de prova. Sob a matriz polimérica foi alocado um chumaço de algodão conforme determina a norma, então foi aproximado o fogo por 10 segundos e observado a formação de chamas no corpo de ensaio, quando o corpo de prova parou de queimar (tempo  $t_1$ ), a chama foi aproximada por mais 10 segundos, então retirou-se fonte de chama e analisou-se o comportamento da queima das amostras (tempos  $t_2$  e  $t_3$ ) e classificadas com base na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Critérios de avaliação para o teste de queima vertical UL94

Critérios	V-0	V-1	V-2
Valores de $t_1$ e $t_2$	< 10 s	< 30 s	< 30 s
Somatório de $t_1$ e $t_2$	< 50 s	< 250 s	< 250 s
Queima até o prendedor	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotejamento	Não	Não	Sim

O mesmo procedimento foi aplicado para cinco corpos de prova, seguindo a orientação da norma. O esquema da montagem do aparato esta apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Teste da queima vertical segundo a norma UL 94.

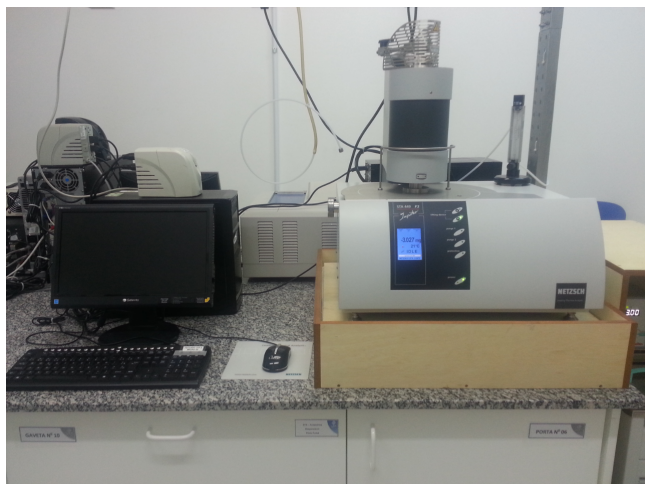


Fonte: Adaptado da norma UL 94

### 3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, no equipamento STA modelo 443 F3 *Jupiter*, marca Netsh, mostrado na Figura 3.5. A análise termogravimétrica é definida como um processo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma taxa selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. Geralmente, para a análise de materiais poliméricos é utilizado o programa de aquecimento, com taxas que variam entre 5 a 10 °C.min<sup>-1</sup>. Nesta análise foram avaliados os produtos obtidos com a adição dos retardantes à chama e do poliestireno puro para que fosse possível assim ser feita a comparação entre a curva de degradação versus a temperatura de ambos os produtos. O experimento foi conduzido em amostras de peso entre 7 e 9 mg, com taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura compreendido entre 50 a 600 °C. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, com um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

Figura 3.5 – STA modelo 443 F3 *Jupiter*.



Fonte: Próprio autor

### 3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier é útil para descrever a possível interação das cargas na estrutura do polímero. As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química da UFSC. O equipamento utilizado foi o FTIR marca Shimadzu, modelo IRPrestige 2. A espectroscopia de infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias tem frequências de vibração específicas que correspondem aos níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Essas frequências dependem de fatores como a energia potencial superficial da molécula e a geometria da estrutura. Se a molécula receber luz com a mesma energia de uma dessas vibrações, então essa luz será absorvida.

Para que uma vibração apareça no espectro infravermelho, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. As frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela.

Figura 3.6 – Equipamento de análise espectroscópica utilizado.



Fonte: Próprio autor



### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Para a avaliação da morfologia das blendas obtidas por extrusão, amostras de material foram analisadas por intermédio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscope (SEM)* permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras. Seu funcionamento consiste basicamente de um feixe eletrônico de alta energia que incide na superfície da amostra e interage com os átomos da amostra. O feixe de elétrons perde energia no seu caminho através do material. Essa energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

As análises foram conduzidas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Para isso foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL modelo JSM6400, operando com filamento de tungstênio de 15 kV. Para a condução das análises, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro devido à natureza não condutora do poliestireno.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em uma primeira etapa, foram analisadas a incorporação das cargas no polímero em diferentes granulometrias, para observar a influência do tamanho das partículas na incorporação das blendas e na eficiência da retardância à chama do material. Para tal, cada blenda foi preparada em misturas com 3 faixas de granulometria, sendo que todos os componentes da blenda possuem o mesmo tamanho, para se obter um material o mais homogêneo possível.

A separação das misturas em granulometrias foi realizada em uma série de peneiras circulares padrão Tyler, marca Bertel, utilizando-se as malhas 16 (abertura de 1m), 24 (0,71 m) e o fundo (menor que 0,71m). Na Tabela 4.1 estão identificadas as amostras preparadas nessa etapa.

Tabela 4.1 – Tabela de preparação das amostras - primeira etapa

Amostra	PS (%)	HTTs (%)	TFF (%)	TFFo (%)	Tamanho (%)
PS/TFF	90	0	10	0	entre 0,71 e 1 $\mu\text{m}$
PS/TFFo	90	0	0	10	entre 0,71 e 1 $\mu\text{m}$
PSh01	90	9	1	0	> 1 $\mu\text{m}$
PSh02	90	9	0	1	> 1 $\mu\text{m}$
PSh03	90	9	1	0	entre 0,71 e 1 $\mu\text{m}$
PSh04	90	9	0	1	entre 0,71 e 1 $\mu\text{m}$
PSh05	90	9	0	0	> 1 $\mu\text{m}$
PSh06	90	9	1	0	< 0,71 $\mu\text{m}$
PSh07	90	9	0	1	< 0,71 $\mu\text{m}$
PSh08	90	9	0	0	entre 0,71 e 1 $\mu\text{m}$
PSh09	90	9	0	0	< 0,71 $\mu\text{m}$

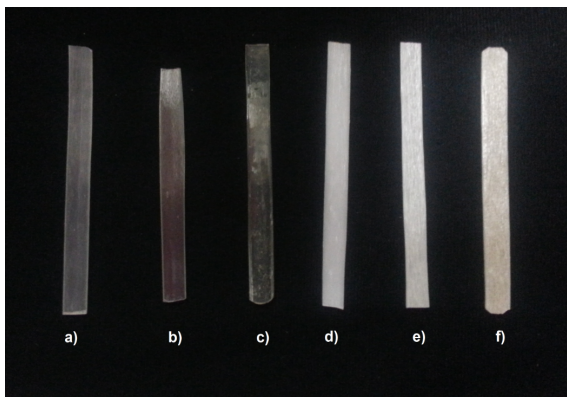
Após a análise da influência da granulometria das amostras, outras foram preparadas, modificando os percentuais em massa de precursor inorgânico e organofosforados dos sistemas diferentes de blendas processadas com granulometria intermediária (entre 0,71 e 1  $\mu\text{m}$ ), como visto na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Tabela de preparação das amostras - segunda etapa

Amostra	PS (%)	HTTs (%)	TFF (%)	TFFo (%)
PSh14	80	18	0	2
PSh16	80	18	2	0
PSh18	80	18	0	0
PSh24	80	10	0	10
PSh26	80	10	10	0
PSh28	80	10	0	0

Todas as amostras apresentaram uma boa processabilidade, além de um aspecto uniforme. A adição do precursor inorgânico altera a cor da blenda, tornando-a opaca e esbranquiçada, e a adição de TFF deixa a blenda levemente amarelada, além de um aspecto áspero na superfície dos corpos de prova. Por outro lado, a adição de TFFo no PS não altera a cor das amostras. Na Figura 4.1, estão ilustrados o aspecto dos tipos de blendas processadas, onde tem-se o polímero puro na figura (a), e os sistemas PS/TFFo, PS/TFF, PS/HTTs, PS/HTTs/TFFo e PS/HTTs/TFF nas Figuras (b), (c), (d), (e) e (f), respectivamente .

Figura 4.1 – Sistemas de blendas processadas pela extrusora.



Fonte: Próprio autor

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

### 4.2.1 Teste de inflamabilidade

#### 4.2.1.1 Influência do tamanho das partículas

A aplicação do teste na amostra contendo apenas poliestireno apresentou um comportamento de queima análogo ao descrito pela literatura (YANG; SHIBASAKI, 1998), com corpo de prova queimando até o prendedor da amostra, e ocorrendo o gotejamento de material.

Na realização do teste com as amostras contendo somente os retardantes organofosforados (amostras PS/TFF e PS/TFFo), foi observado que o processo de queima do corpo de prova cessa rapidamente, porém ocorre gotejamento semelhante ao polímero puro. Nessas amostras não ocorreu a formação de camadas protetoras, apenas a extinção da chama.

Pela realização do teste de inflamabilidade, observa-se que não há grande influência no tamanho das partículas da mistura na retardância à chama. Apesar da amostra PSh08 (contendo apenas PS e HTTs) ter queimado até a marca fina, como visto na figura 4.2, a taxa de queima para cada tipo de mistura permaneceu próxima das taxas das amostras PSh05 e PSh09, processadas com PS e HTTs.

Figura 4.2 – Amostra PSh08 a) Antes e b) depois da aplicação do teste

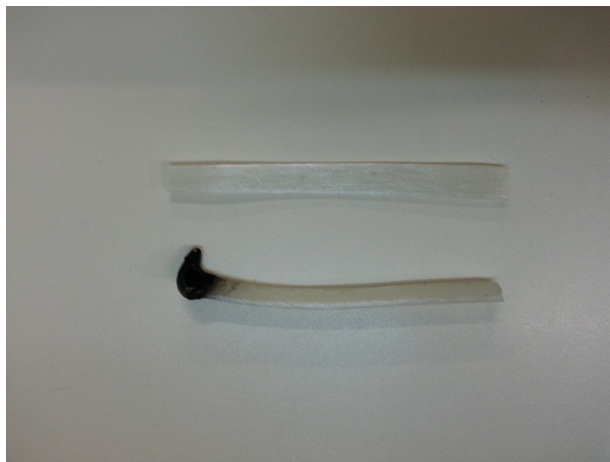


Fonte: Próprio autor

As blendas compostas por HTTs e TFFo apresentaram o melhor resultado no teste de inflamabilidade, com a chama se extinguido instantaneamente após a retirada fonte de calor. Na figura 4.3 observa-se a

amostra antes e depois da aplicação do teste.

Figura 4.3 – Comparativo da amostra PSh04 antes e depois da aplicação da chama.



Fonte: Próprio autor

Já as amostras contendo HTTs e TFF apresentaram uma redução de aproximadamente 50 % na taxa de queima, em relação ao PS puro, contudo, antes da queima cessar houve gotejamento de material. Na Tabela 4.3 encontram-se os resultados da aplicação do teste na primeira etapa.

Tabela 4.3 – Resultado do teste de inflamabilidade horizontal - primeira etapa

Amostra	L [mm]	t [s]	V [mm/min]	Gotejamento	Critério classif.
PSp	75,00	51,04	88,24	Sim	-
PS/TFF	9	8,24	65,53	Sim	7.1.2 c)
PS/TFFo	6	5,72	62,99	Sim	7.1.2 c)
PSh01	20,00	28,60	42,86	Sim	7.1.2 c)
PSh02	*	*	*	Não	7.1.2 c)
PSh03	20,00	25,47	48,00	Sim	7.1.2 c)
PSh04	*	*	*	Não	7.1.2 c)
PSh05	29,50	32,20	55,90	Sim	7.1.2 c)
PSh06	28,00	41,86	40,13	Sim	7.1.2 c)
PSh07	*	*	*	Não	7.1.2 c)
PSh08	75,00	83,17	54,22	Sim	7.1.2 b)
PSh09	41,40	32,31	51,25	Sim	7.1.2 c)

Todas as blendas são classificadas como retardantes à chama HB, segundo a norma ASTM D-635 , já que todas as amostras apresentaram uma taxa de queima inferior a 75 mm/min, com blendas apresentando reduções entre 36,7 a 54,5% em comparação com o PS puro, excluindo-se os materiais que não queimaram na ausência da chama, resultado esse que possibilita a realização de um segundo teste, mais rígido, de inflamabilidade, o UL94 vertical (item 4.2.2).

Dada a não influência do tamanho de partículas na preparação das blendas, os resultados das análises serão mostrados apenas para três das nove blendas testadas anteriormente, além das amostras com variação da quantidade de precursor e aditivos.

#### 4.2.1.2 Influência da adição de cargas

Pela análise da Tabela 4.4, observa-se que o aumento da quantidade de precursor inorgânico e retardante organofosforado adicionado na matriz polimérica diminui a taxa de queima do material, podendo agir de dois modos distintos, seja pela extinção da combustão em um tempo menor ou pelo retardo da propagação da chama na blenda. Porém não houve nenhuma alteração significativa no comportamento das mesmas.

Tabela 4.4 – Resultado do teste de inflamabilidade horizontal - segunda etapa

Amostra	L [mm]	t [s]	V [mm/min]	Gotejamento	Critério classif.
PSp	75,00	51,04	88,24	Sim	-
PSh04	*	*	*	Não	7.1.2 c)
PSh06	28,00	41,86	40,13	Sim	7.1.2 c)
PSh08	75,00	83,17	54,22	Sim	7.1.2 b)
PSh14	*	*	*	Não	7.1.2 c)
PSh16	4,0	5,57	21,54	Sim	7.1.2 c)
PSh18	16,0	32,21	29,80	Sim	7.1.2 c)
PSh24	*	*	*	Não	7.1.2 c)
PSh26	2,0	4,63	38,88	Sim	7.1.2 c)
PSh28	10,0	17,63	34,03	Sim	7.1.2 c)

Mais uma vez, os compósitos de PS/HTTs e TFFo apresentaram a extinção instantânea da queima, com a retirada do contato da chama com a amostra.

A figura 4.4 mostra a diminuição da superfície queimada da amostra PSh18, em comparação com a amostra PSh8 analisada anteriormente, que possui a metade da quantidade, em massa, de precursor inorgânico e polímero orgânico.

Figura 4.4 – Comparativo da amostra PSh18 : a) antes e b) depois da aplicação da chama.

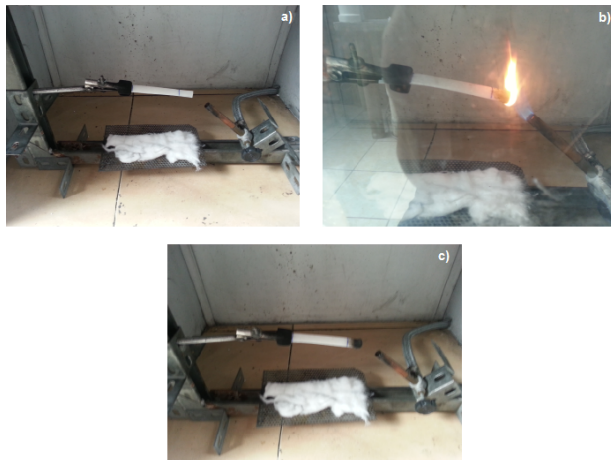


Fonte: Próprio autor



As blendas contendo o retardante TFFo apresentaram o mesmo comportamento em todas as amostras, ou seja, a extinção completa da combustão com a retirada da chama, como observado na figura 4.5.

Figura 4.5 – Comparativo da amostra PSh14 : a) antes , b) no momento da aplicação e c) depois da aplicação da chama.



Fonte: Próprio autor

#### 4.2.2 Teste de Inflamabilidade UL 94 vertical

Para as amostras que não apresentaram gotejamento na norma ASTM D-635, foi também aplicado o teste de inflamabilidade UL 94 vertical. Na aplicação desse teste, foi observado que o aumento da quantidade de TFFo aumentou a estabilidade térmica e a extinção da chama das blendas. A amostra PSh24, que apresenta um percentual de TFFo de 10 %, foi a única a receber a classificação V-0, a melhor classificação possível pela realização do teste. A Figura 4.6 mostra os momentos anterior e imediatamente posterior à aplicação do teste. A aplicação do teste também foi realizada na amostra de PS puro, a fim de se comparar o comportamento com as blendas.

Na aplicação para o PS puro, o corpo de prova queimou até o prendedor, o que isoladamente já o faz não receber classificação pelo

teste. Ocorreu também o gotejamento até o final da queima, e a não extinção da chama em nenhum momento, o que forneceu para a amostra apenas o tempo  $t_1$ .

Figura 4.6 – a) Aplicação da norma UL 94 na amostra PSh24 e b) resultado da execução do teste.



Fonte: Próprio autor

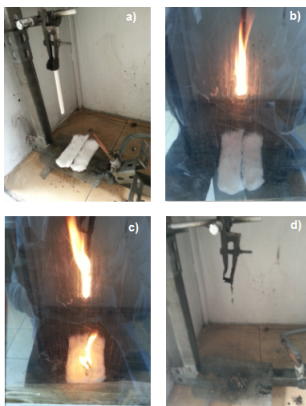
A amostra PSh14 obteve a classificação V-2, já que apesar do baixo tempo de queima, ocorreu a queda de material e por conseguinte, a queima da camada de algodão. Já a amostra PSh04 não foi classificável, pois o corpo de prova foi queimado por inteiro, como visto na Figura 4.7. Esse fator entra em desacordo com as classificações da referida norma, que dispõe que o material não pode queimar até o prendedor da amostra.

Na Tabela 4.5, estão dispostos os resultados da aplicação do teste UL 94 vertical nas amostras contendo o retardante TFFo.

Tabela 4.5 – Aplicação do teste UL 94 vertical no PS e suas blendas

Amostra	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	$t_1 + t_2$ (s)	Gote- jamento	Queima até o fim	Classif.
PSp	53	–	–	Sim	Sim	NC
PSh04	18,41	31,62	50,03	Sim	Sim	NC
PSh14	7,58	12,90	20,48	Sim	Não	V-2
PSh24	4,52	8,33	12,85	Não	Não	V-0

Figura 4.7 – Aplicação da norma UL 94 na amostra PSh04.

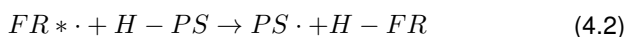


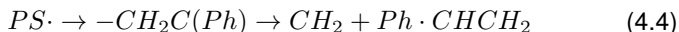
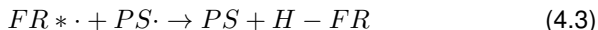
Fonte: Próprio autor

Com os resultados da análise de inflamabilidade foi possível concluir que o melhor composto retardante à chama para o PS foi o sistema HTTs/TFFo. Como já discutidos anteriormente, muitos compostos fosforados fornecem atividade protetora (retardante à chama) tanto em fase gasosa quanto em fase condensada. Esse fato decorre da redução da concentração de radicais OH que se encontram presentes na chama, através do sequestro destes radicais por espécies provenientes do composto retardante.

Segundo Beach et al. (2008), os organofosforados podem reduzir em até 40 % a concentração de radicais OH presentes na chama, fato esse que comprova a elevada atividade em fase gasosa.

Um mecanismo bastante estudado e aceito para explicar a inibição do poliestireno é o da degradação acelerada do polímero. Este mecanismo envolve a formação de radicais livres iniciadores (Equação 4.1) que tem como função abstrair hidrogênio da molécula de poliestireno (Equação 4.2 e 4.3), formando radicais PS. Este radical PS sofreria uma quebra homolítica na posição beta (ligação C-C) (Equação 4.4) (BEACH et al., 2008):





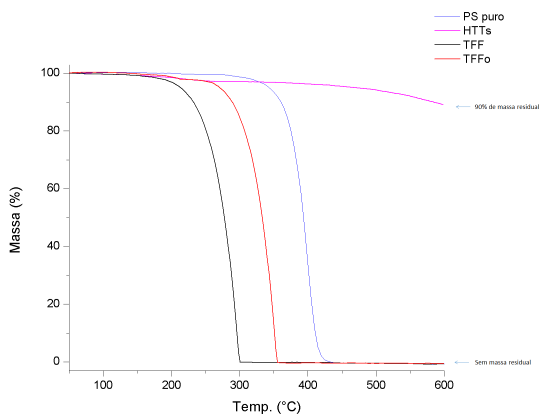
onde FR é a representação de retardante à chama (*Flame retardant*, em inglês.)

Estudos que apresentam a falta de formações significativas de espécies de degradação do retardante levam a acreditar que o mecanismo principal de atuação dos retardantes à chama organofosforados é a vaporização destes compostos. Portanto, a pouca atividade dos retardantes organofosforados em fase condensada é atribuída às fortes ligações que estas moléculas possuem.

### 4.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada nas blendas, no polímero puro processado, no precursor e nos retardantes, a fim de se investigar o efeito da inclusão das partículas de precursores e retardantes organofosforados na matriz polimérica. Os perfis de perda de massa do poliestireno, HTTs TFF e TFFo são mostradas na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Perfis de perda de massa dos constituintes das blendas



Fonte: Próprio autor

Para o polímero puro, um estágio de degradação é observado, em aproximadamente 350 °C. Esse fenômeno é atribuído ao processo de despolimerização e quebras aleatórias na cadeia do poliestireno (GUPTA; NAMBIAR, 1983). No processo de combustão do PS puro não foi observada a formação de resíduos de queima. Para o precursor inorgânico puro, não é observada uma perda de massa significativa até a temperatura analisada. Em cerca de 280 °C ocorre o início da pirólise do precursor, transformando-o em uma cerâmica amorfa. Essa transformação do material persiste até a temperatura de 800 °C, segundo Arora, Kumar e Kumar (2013).

Já os retardantes organofosforados apresentam perfis de perda de massa semelhantes, porém deslocados um do outro. Para o trifenilfosfato, o início da perda de massa se dá na temperatura de 232,1 °C e para o trifenilfosfano esse início se dá em 302,7 °C, indicando o início de perda de massa pela volatilização dos compostos (BROOKE et al., 2009).

Os dados de TGA das amostras processadas na primeira etapa na tabela encontram-se na Tabela 4.6

Tabela 4.6 – Análise termogravimétrica do poliestireno e suas blendas

Amostra	Pico [°C]	T onset [°C]	Massa residual [%]
PSp	399,2	357,0	0
PS/TFF	392,2	325,3	0,32
PS/TFFo	397,5	299,5	0,11
PSh04	399,6	326,6	5,17
PSh06	396,0	344,2	4,11
PSh08	399,8	358,3	4,74
PSh14	397,0	311,2	11,03
PSh16	396,2	341,2	3,21
PSh18	396,8	358,0	10,50
PSh24	394,5	280,8	7,26
PSh26	396,5	332,4	1,45
PSh28	395,4	353,3	5,49

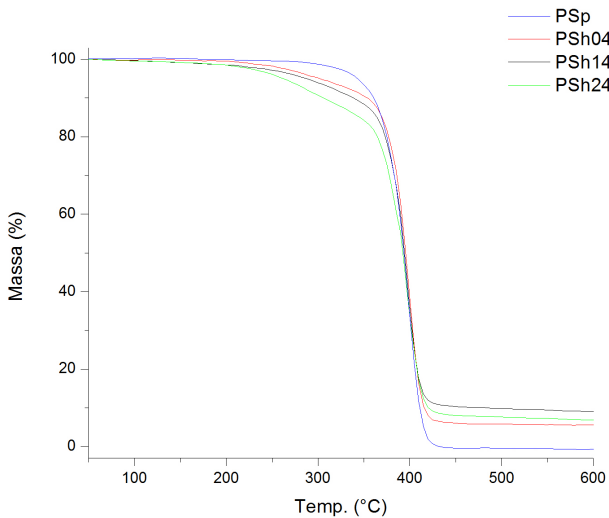
Em todas as amostras não foram observados deslocamentos significativos no perfil de perda de massa, fato esse que indica que os retardantes à chama atuam preponderantemente na fase gasosa, por meio de um mecanismo de vaporização (ABARCA, 2010).

O efeito da adição dos compostos investigados nesse estudo na estabilidade térmica do PS é claramente demonstrado plotando o percentual de diferença de massa entre o PS e as blendas processadas, em função da temperatura.

As amostras com adição de HTTs e TFFo (Figuras 4.9 e 4.10) apresentaram uma desestabilização do térmica na faixa compreendida entre 300 a 400 °C, levando a uma significativa redução da temperatura de início da degradação (*T<sub>onset</sub>*). Essa desestabilização é causada pela volatilização dos compostos organofosforados, que atuam predominantemente na fase gasosa e ainda facilitam a locomoção do HTT até a superfície do material, auxiliando na criação de uma camada cerâmica protetora na blenda que dificulta a degradação do polímero.

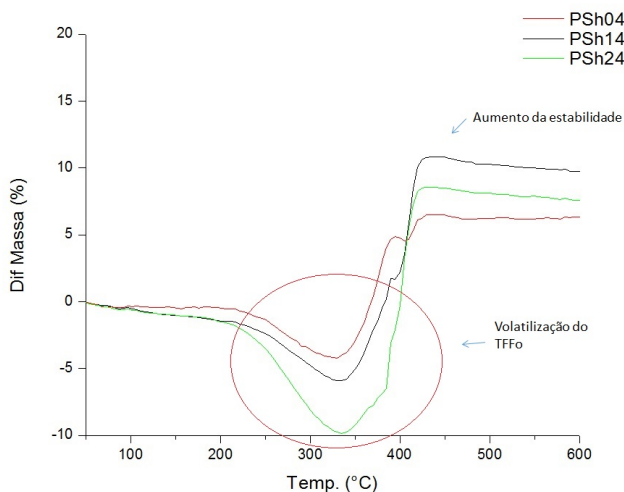
Na temperatura de 400 °C a estabilidade térmica aumenta aproximadamente entre 7 % e 13 % em comparação com o poliestireno puro. Esse comportamento do retardante organofosforado foi também observado nas pesquisas de Kaynak e Melike (2013) e Li. et al. (2007).

Figura 4.9 – Perfil de degradação das amostras contendo HTTs e TFFo.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.10 – Diferença de massa entre as amostras contendo HTTs/TFFo e o PS puro.

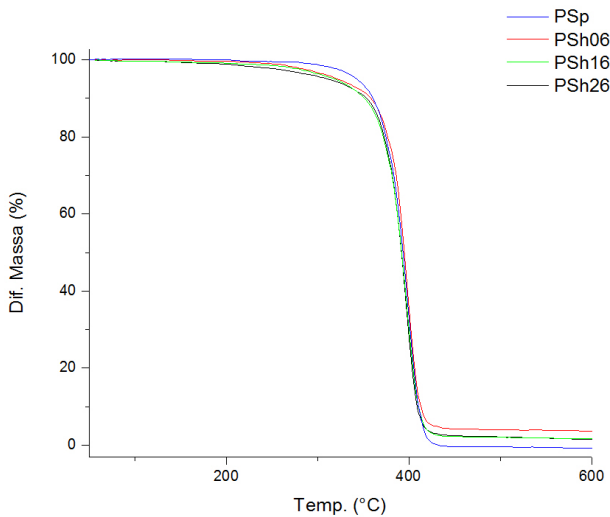


Fonte: Próprio autor

Essa desestabilização também é atribuída ao fenômeno de degradação acelerada do poliestireno, já mencionado anteriormente, o qual é responsável pela perda de massa do material em quantidades superiores à quantidade se TFFo adicionado na blenda.

A estabilidade térmica das amostras contendo HTTs e TFF apresentaram o mesmo comportamento dos compósitos citados anteriormente, contudo, apresentaram mudanças mais sutis no percentual de massa residual na desestabilização proporcionada pelo retardante organofosforado, como mostrado na figura 4.11

Figura 4.11 – Perfil de degradação das amostras contendo HTT e TFF.



Fonte: Próprio autor

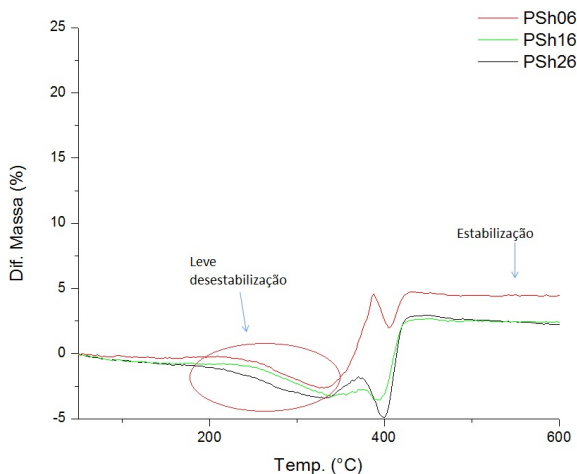
Essa diferença de atuação dos compostos organofosforados se dá por duas principais razões: O composto TFFo possui uma menor massa molar, fato que aumenta a sua mobilidade dentro da amostra e facilita a locomoção do precursor inorgânico para a superfície do corpo de prova, formando assim a camada cerâmica protetiva que impede a continuação do processo de combustão.

Outro fator é a proximidade da temperatura de volatilização do trifenilfosfano com a temperatura em que o poliestireno entra em combustão, liberando os gases voláteis que diminuem a concentração de substâncias combustíveis liberadas pelo polímero na mesma temperatura. Visto que o retardante TFF tem uma temperatura de volatilização aproximadamente 100 graus menor do que o TFFo, a liberação dos gases ocorre em um momento em que o polímero ainda não iniciou seu processo de combustão, restando pouco retardante na temperatura em que o PS começa a degradar.



A ausência de átomos de oxigênio é o responsável pela elevação da temperatura de volatilização do TFFo, já que a presença de oxigênio catalisa a degradação do composto (SHANKWALKAR; ; CRUZ, 1994). A diminuição desse nível de desestabilização pode ser vista na Figura 4.12.

Figura 4.12 – Diferença de massa entre as amostras contendo HTTs e TFF e o PS puro.

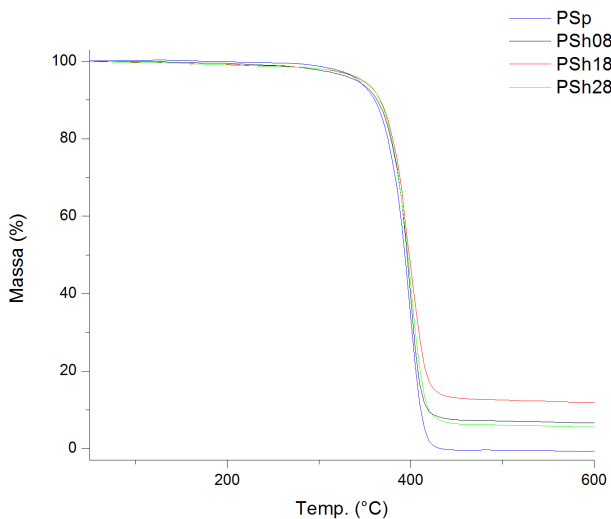


Fonte: Próprio autor

As amostras contendo apenas o polímero e o precursor inorgânico não apresentaram essa desestabilização, mas sim um leve deslocamento do perfil de degradação em comparação com o PS puro, como se pode observar na 4.13.

Esse fenômeno corrobora os resultados obtidos nos ensaios de inflamabilidade, onde os corpos de prova que não possuíam os retardantes obtiveram tempos maiores de queima antes de a combustão extinguir, comportamento típico de retardantes à chama que atuam na fase condensada.

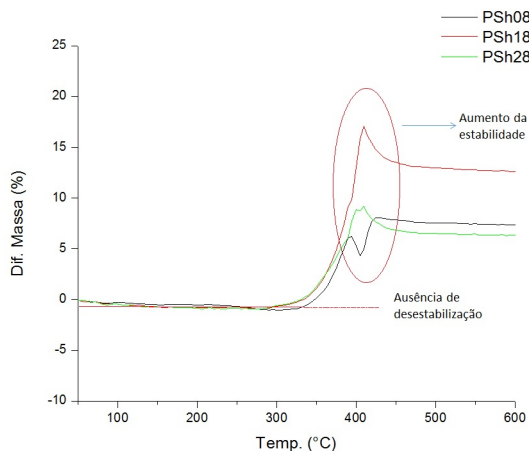
Figura 4.13 – Perfil de degradação das amostras contendo HTTs.



Fonte: Próprio autor

Plotando o gráfico da diferença de massa pela temperatura figura (4.14), pode-se observar que a estabilidade térmica aumenta em torno de 15 % na amostra contendo um maior percentual de precursor inorgânico, e não houveram diferenças significativas entre os perfis de degradação das amostras PSh08 e Psh28, uma vez que a concentração de precursor nas blendas foi próxima.

Figura 4.14 – Diferença de massa entre as amostras contendo HTTs e TFF e o PS puro.



Fonte: Próprio autor

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.15 relaciona o espectro do PS puro e as três amostras com a mesma razão de fases. Todos os espectros apresentam uma série de semelhanças decorrentes precisamente do fato de que são produzidos com a mesma fração do precursor inorgânico. Assim, os espectros apresentam picos associados principalmente com o polímero, entre os quais são ressaltados a presença de picos relativos à fase inorgânica.

No espectro do polímero puro, quando o grupo lateral na cadeia de metileno é um anel aromático, o espectro de infravermelho torna-se uma combinação de metileno e picos de anel aromático mono-substituído. O espectro de poliestireno tem picos dominantes em  $2926$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos picos de metileno. As ligações C-H fora do plano do anel aromático são intensas em  $698$  e  $756\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ .

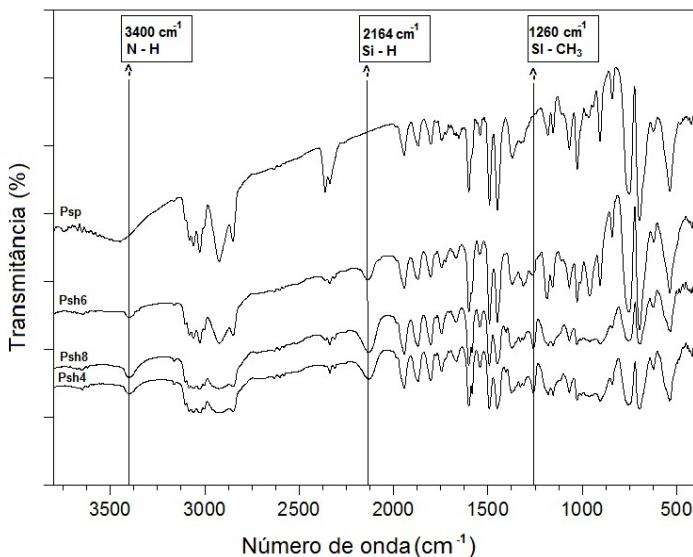
Os modos de relaxamento do anel aromático aparecem em 1601, 1493 e 1452  $[\text{cm}^{-1}]$ . Os picos a 3082, 3061 e 3027  $[\text{cm}^{-1}]$  são relativos as faixas de absorção da ligação C-H no anel aromático.

Nas blendas, notou-se a presença de picos relativos à fase inorgânica. Esses picos de fase inorgânicos são mais evidentes nos comprimentos de 1260, 2164 e 3400  $[\text{cm}^{-1}]$ , que caracterizam, respectivamente, a região de absorção da ligação Si-CH<sub>3</sub> ( modo vibracional de ângulo de deformação ), ligação Si-H e N-H.

Não foram observados picos relativos aos retardantes organofosforados. Uma razão possível é a baixa proporção dos mesmos nas blendas e a falta de homogeneidade das amostras resultantes de extrusão. Também deve se considerar uma sobreposição dos picos do PS, uma vez que os retardantes organofosforados possuem uma estrutura que contém praticamente apenas um átomo de fósforo ligado a anéis aromáticos.

A ausência de alterações dos picos do espectro de poliestireno mostra que a fase inorgânica se comporta apenas como um aditivo, não havendo interações significativas entre as fases.

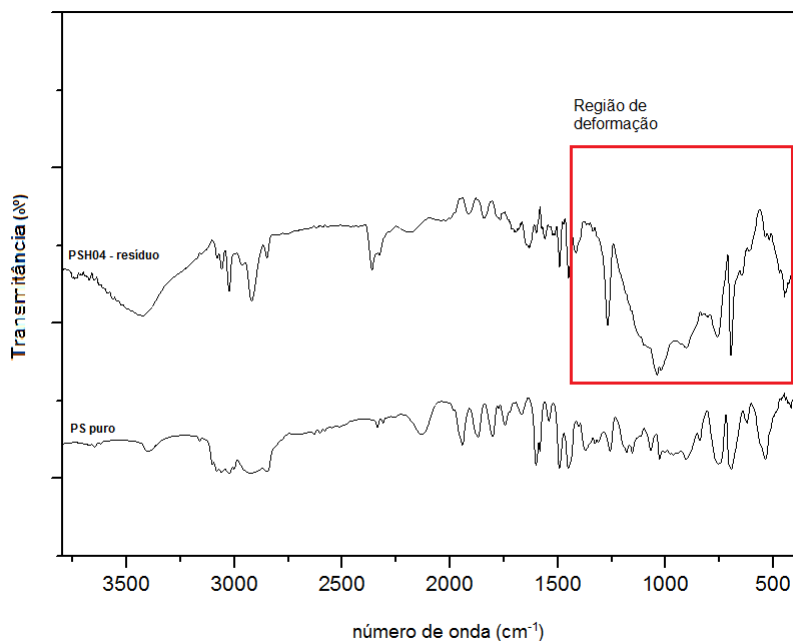
Figura 4.15 – análise de FTIR do PS e das blendas processadas



#### 4.3.1.1 Análise do resíduo da queima

Para a realização dessa análise foi utilizado o resíduo da queima da amostra PSh04 que é composta por PS/HTTs/TFFo, após a aplicação do teste de inflamabilidade ASTM D-635 em comparação com a amostra composta por poliestireno puro, como pode ser observado na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Análise de FTIR do resíduo da queima da amostra PSh04.



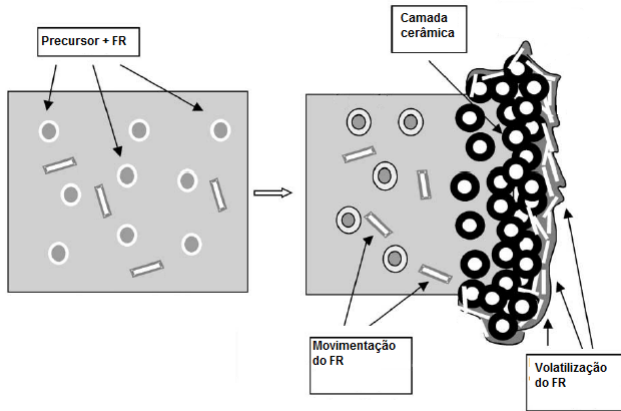
Fonte: Próprio autor

Observa-se que o resíduo da queima possui os picos característicos do polímero orgânico e do precursor inorgânico, com uma alteração significativa na região situada entre 500 e 1200 [cm<sup>-1</sup>].

Esse comportamento demonstra que além da camada cerâmica criada, ainda existe PS dentro do carvão, confirmando as pesquisas sobre o comportamento dos precursores inorgânicos como retardante à chama realizada por Marosi et al. (2002), que observa a ocorrência volatilização

do retardante e a movimentação do precursor cerâmico até a superfície do material, protegendo polímero que fica em seu interior. Esse comportamento é idealizado na Figura 4.17

Figura 4.17 – Método de atuação do sistema HTTs/organofosforado.

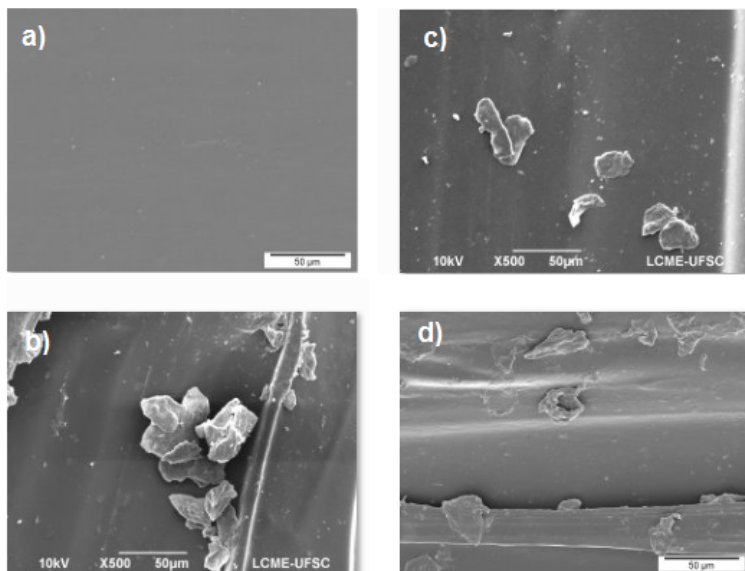


Fonte: Próprio autor

### 4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com a finalidade de avaliar a morfologia das blendas obtidas pela extrusão do polímero juntamente com as cargas. A análise de MEV e EDS das amostras que apresentam o precursor inorgânico HTTs em sua composição comprova que, mesmo após a moagem e o reprocessamento das blendas, ainda existem regiões que apresentam uma alta concentração do mesmo, o que torna a as blendas heterogêneas. A figura 4.18 apresenta as imagens da estrutura do poliestireno puro (a) e das amostras PSh4, PSh6 e PSh8 (b,c e d, respectivamente).

Figura 4.18 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras.



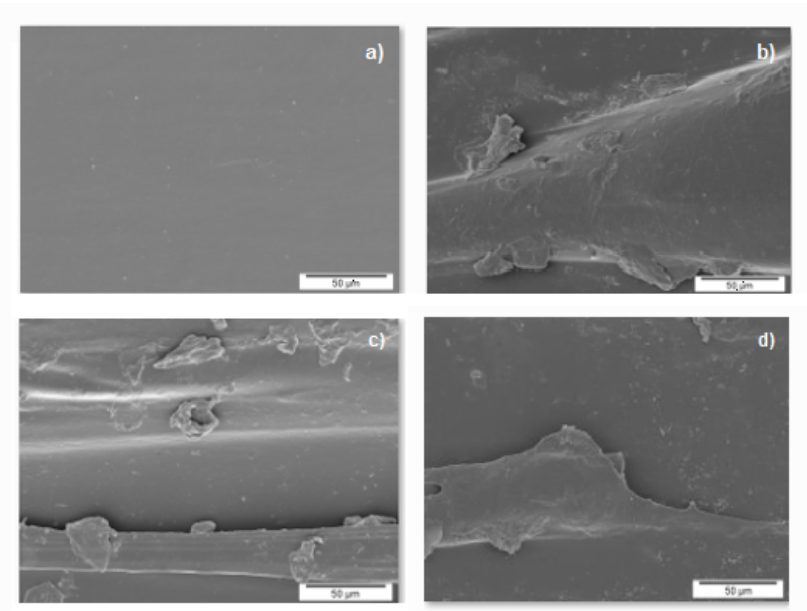
Fonte: Próprio autor

Também foi observado que a inclusão do precursor inorgânico diminui a resistência do poliestireno, tornando-o mais frágil. Essa mudança se deve ao processamento da blenda, uma vez que o poliestireno se funde e o precursor reticula, transformando-se em um polímero pré-cerâmico. Esses pontos de aglomeração de precursor reticulado acabam dando um aspecto fibroso ao polímero, pela ação da unidade de tração da extrusora.

Outro fator que contribui para a diminuição da resistência das blends é a falta de homogeneidade das mesmas, favorecendo o surgimento de regiões de aglomeração de precursor (mais resistentes) e regiões de concentração de polímero (mais frágeis).

A Figura 4.19 mostra imagens das superfícies das amostras contendo somente o polímero e precursor inorgânico, nas amostras do polímero puro e as blendas PSh08, Psh18 e PSh28 (figuras (a), (b), (c) e (d), respectivamente).

Figura 4.19 – MEV das amostras do sistema PS/HTTs.



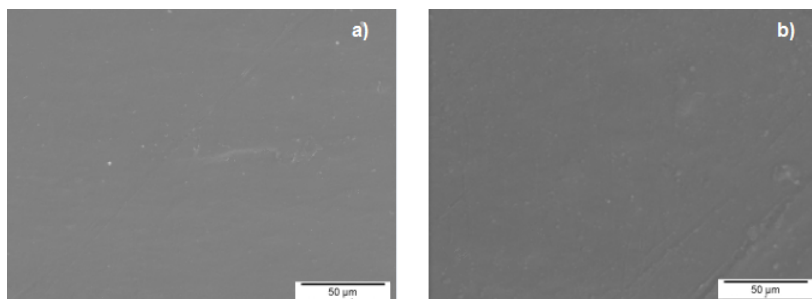
Fonte: Próprio autor

Para as amostras do sistema PS/organofosforado (Figura 4.20), não se observa grande diferença na morfologia das blendas em comparação com o polímero puro.

Essa afirmação é explicada pelas baixas temperaturas de fusão dos compostos organofosforados (60 e 89 °C, para o TFF e TFFo respectivamente) e pela miscibilidade entre o retardante e o polímero. Ao ser adicionada na extrusora, a mistura imediatamente se funde e se torna homogênea, apresentando apenas uma fase quando processada.



Figura 4.20 – Micrografias das amostras dos sistemas a) PS/TFF e b) PS/TFFo.



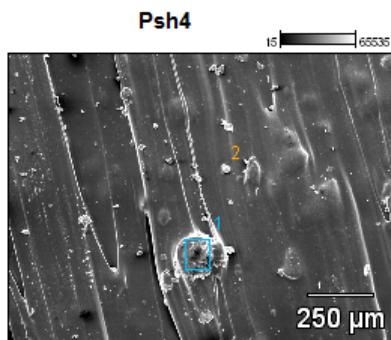
Fonte: Próprio autor

### 4.3.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A fim de se confirmar a baixa dispersão do precursor nas blendas processadas foi utilizada a análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Para a correta interpretação dos resultados, os picos referentes ao átomo de nitrogênio foram suprimidos, uma vez que a análise é realizada em atmosfera inerte de  $N_2$  e essa pode vir a interferir na contagem do material.

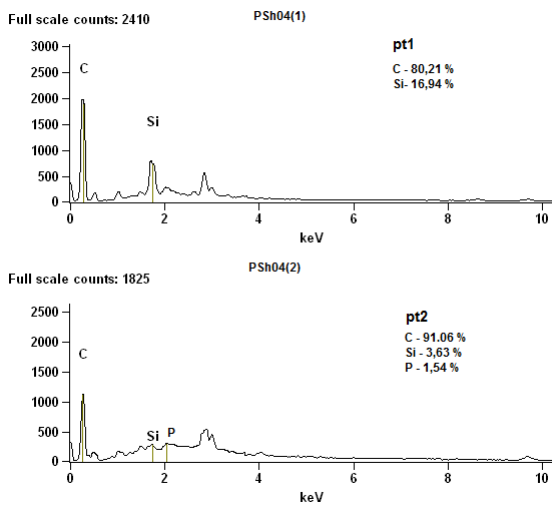
A análise das blendas contendo precursor e retardante mostra que existem regiões de concentração do precursor e confirma a miscibilidade dos compostos organofosforados pelos percentuais de fósforo e silício nas Figuras 4.21 e 4.22, referentes a análise da blenda PSh04. Pela contagem dos átomos, fica evidente que o ponto 1 da figura refere-se a uma partícula do HTTs, visto que a concentração de átomos de silício no ponto é alta, superior a quantidade de precursor adicionada com o polímero na extrusora.

Figura 4.21 – Regiões analisadas da amostra PSh04.



Fonte: Próprio autor

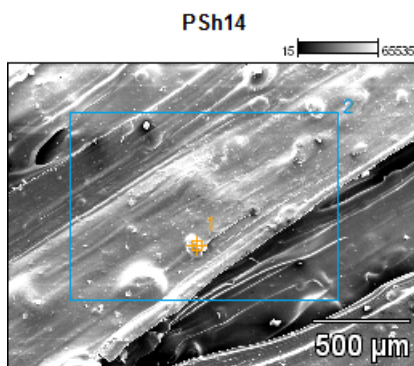
Figura 4.22 – Percentual de elementos encontrados nos pontos.



Fonte: Próprio autor

O comportamento relativo à adição do precursor e do retardante na matriz polimérica é confirmado pela análise da amostra PSh14 (Figura 4.23), que contém quantidades dobradas de precursor e TFFo. Como pode ser observado na figura 4.24, a contagem no ponto 1, mostra um percentual de silício de 25,3 %, o que comprova que essa região pertence a uma partícula do precursor.

Figura 4.23 – Regiões analisadas da amostra PSh14.

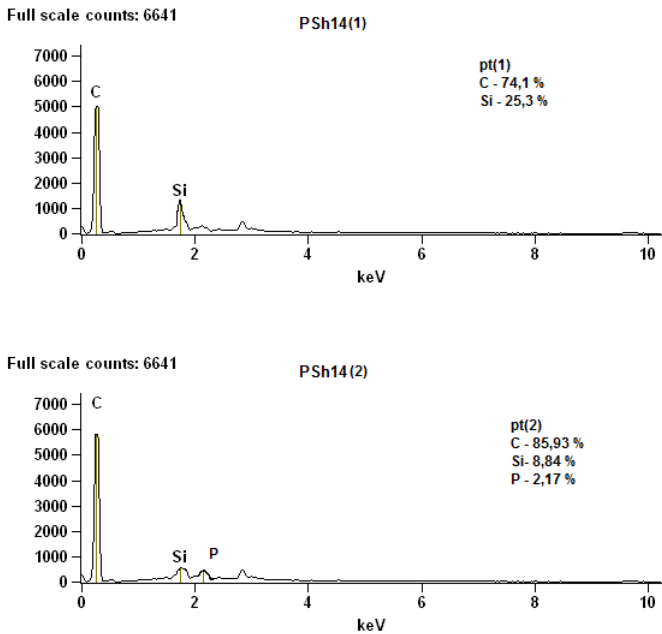


Fonte: Próprio autor

Quando a região de análise é expandida (ponto 2), a concentração de silício diminui para 8,84 %, a metade da concentração que seria observada se o precursor tivesse uma boa dispersão no polímero, já que a respectiva blenda possui 16 % de precursor em sua composição.

No mesmo ponto observa-se a contagem de átomos de fósforo, correspondente ao retardante à chamas, em quantidade compatível com a adicionada na mistura que foi processada.

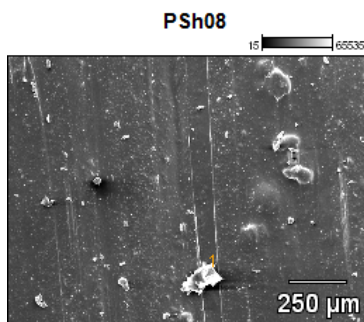
Figura 4.24 – Contagem dos pontos da amostra PSh14



Esse comportamento é também observado para as amostras do sistema HTTs/TFF, onde existe a concentração de partículas de HTTs em algumas regiões da amostra, e a distribuição uniforme do componente organofosforado dentro da matriz polimérica.

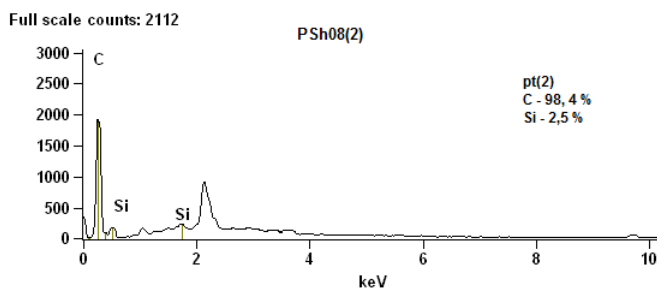
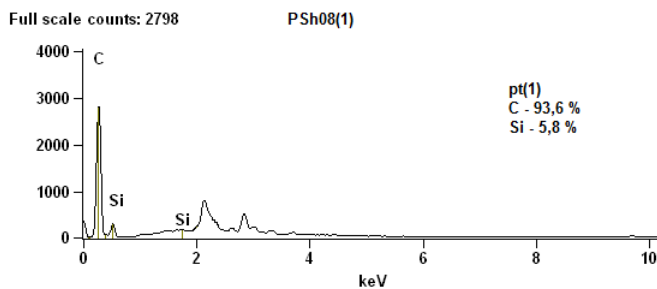
Nas blendas processadas com PS/HTTs, a diferença dos resultados das análises de EDS se encontra na ausência da contagem de átomos de fósforo, causada obviamente pela não adição de compostos organofosforados na amostra. As figuras 4.25 e 4.26 ilustram essa situação

Figura 4.25 – Áreas de contagem da amostra PSh08.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.26 – Contagem dos pontos da amostra PSh08.



Fonte: Próprio autor



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A proposta deste trabalho esteve centrada no desenvolvimento de novas blendas híbridas de poliestireno juntamente com o precursor inorgânico policarbossilazano, e com adição de retardantes à chama organofosforados, com o intuito de se analisar o sinergismo entre esses compostos no aumento da estabilidade térmica do polímero orgânico.

De forma geral, as blendas apresentaram uma boa processabilidade. A adição do precursor inorgânico causa a modificação da aparência do poliestireno, fato esse que pode ser indesejável já que a transparência desse polímero é uma das características que o torna amplamente utilizado. Soma-se a isso a diminuição da resistência mecânica da blenda, outra característica importante alterada pela adição do composto.

Verificou-se que o HTTs atua na fase condensa da combustão do PS, criando uma camada cerâmica que protege a superfície do polímero e atrasa a queima do mesmo. Para se alcançar melhores resultados desse sistema, seria necessário um aumento na concentração de HTTs, o que causaria perdas elevadas nas propriedades do polímero.

Fica visível o sinergismo entre o precursor HTTs e o retardante à chama TFFo, uma vez que a adição de ambos no polímero evitou a ocorrência de gotejamento de material e causou a extinção instantânea da chama no corpo de prova, de acordo com a norma ASTM-635. Para o material alcançar a melhor classificação no teste de inflamabilidade UL94 vertical, foi necessário uma concentração de 10 % de retardante e 10 % de precursor na amostra.

Devido às suas características estruturais e de composição, o uso do retardante TFF proporciona resultados semelhantes, porém inferiores aos resultados das blendas contendo TFFo, sendo aconselhado e sugerido a adição, via mistura física, desse composto em polímeros que possuem uma temperatura de perda de massa mais baixa do que o PS.

Como sugestão para futuros trabalhos, indica-se a realização de testes mecânicos nas blendas, com o intuito de se comprovar a perda de propriedades mecânicas decorrentes da adição do precursor inorgânico.

Outra análise sugerida é a de cone calorimetria, indicada para o estudo da atuação do HTTs na fase condensada, pela diminuição de calor liberado quando ocorre a aplicação de uma fonte de calor constante na amostra.

Para uma melhor compreensão das alterações que ocorreram na estrutura das blendas após a queima, é sugerida a realização da análise de MEV no resíduo das amostras, a fim de se verificar transformação do precursor em uma estrutura cerâmica amorfa.



## REFERÊNCIAS

ABARCA, S. A. C. *Obtenção de poliestireno expansível com retardância a chama via produção in situ*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2010.

ABARCA, S. A. C. et al. Synthesis and thermal characterization of silicon-based hybrid polymer. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 1621–1626, 2013.

ARAÚJO, E. M. et al. Processing and characterization of polyethylene/brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, v. 445, p. 141 – 147, 2007.

ARORA, S.; KUMAR, M.; KUMAR, M. Preparation and thermal stability of poly(methyl methacrylate)/rice husk silica/triphenylphosphine nanocomposites: assessment of degradation mechanism using model-free kinetics. *Journal of Composite Materials*, v. 47, n. 16, p. 2027–2038, 2013. <<http://jcm.sagepub.com/content/47/16/2027.abstract>>.

ASUKE, T.; CHIEN-HUA, Y.; WEST, R. Polymer blends of a polysilane with polystyrene and polypropylene. *Macromolecules*, v. 27, n. 11, p. 3023–3026, 1994.

BABUSHOK, V.; TSANG, W. Inhibitor rankings for alkane combustion. *Combustion and Flame*, v. 123, p. 488–506, 2000.

BEACH, M. W. et al. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 9, p. 1664–1673, 2008.

BESCO, S.; MODESTI, M.; LORENZETTI, A. Influence of processing parameters on the structure of melt blended polyethylene/organoclay nanocomposites produced by a masterbatch route. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 53, n. 4, p. 689–698, 2013.

BILLMEYER, F. W. *Textbook of polymer science*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984. 578-579 p.

BORELLY, D. F. *Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

BRAS, M. L. et al. *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence [papers presented at the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials at the University of Lille (France) on 24-26th September 1997]*. [S.I.]: The Royal Society of Chemistry, 1998.

BRAUMAN, S. K. Phosphorus fire retardance in polymers. 1. general mode of action. *Journal of Fire Retardant Chemistry*, v. 4, p. 18–37, 1977.

BROOKE, D. N. et al. *Environmental risk evaluation report: Triphenyl phosphate*. [S.I.], 2009.

BRYDSON, J. *Plastics Materials*. 7. ed. [S.I.]: Butterworth Heireman, 2000. 104-109 p.

CAMINO, G.; COSTA, L.; CORTEMIGLIA, M. L. di. Overview of fire retardant mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, v. 33, n. 2, p. 131 – 154, 1991.

CARDOSO, L. P. *Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo (USP), 2006.

CHO, J.; PAUL, D. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, v. 42, n. 3, p. 1083 – 1094, 2001.

COAN, T. et al. Preparation of pmma/polysilazane coatings for metal surface protection. In: *Polymer Processing Society 28th Annual Meeting*. [S.I.: s.n.], 2012.

COLOMBO, P. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 93, p. 1805–1837, 2010.

CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. *The Combustion of Organic Polymers*. 1. ed. [S.I.]: Oxford University Press, 1981. 117 p.

ENESCU, D. et al. Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system and its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 1, p. 297 – 305, 2013.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TTRINDADE. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, sciELO, v. 27, p. 798 – 806, 10 2004.

- FELIX, T. *Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2010.
- FENIMORE, C. P.; JONES, G. W. Phosphorus in the burnt gas from fuel-rich hydrogen-oxygen flames. *Combustion and Flame*, v. 8, p. 133–137, 1964.
- FINA, A.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Polypropylene-polysilsesquioxane blends. *European Polymer Journal*, v. 46, n. 1, p. 14 – 23, 2010.
- FRISCH, H. L.; MARK, J. E. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 8, p. 1735–1738, 1996.
- GACHTER, R.; KLEMCHUK, P. P.; MÜLLER, H. *Plastics additives handbook : stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. 4. ed. [S.l.]: Hanser/Gardner Publications, 1991. 709-772 p.
- GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. *Polímeros*, v. 8, p. 23 – 38, 1998.
- GUPTA, M. C.; NAMBIAR, J. Thermal degradation of polystyrene. *Colloid and Polymer Science*, v. 261, n. 9, p. 709–716, 1983.
- HASTIE, J. W. Molecular basis of flame inhibition. *Combustion and Flame*, v. 21, p. 178–401, 1973.
- HASTIE, J. W.; BONNELL, D. W. *Molecular chemistry of inhibited combustion systems*. Washington, DC, 1980.
- HASTIE, J. W.; MCBEE, C. L. *Mechanistic studies of triphenylphosphine oxide-poly(ethylene terephthalate) and related flame retardant systems*. Washington, DC, 1975.
- HUANG, G. et al. Functionalizing nano-montmorillonites by modified with intumescent flame retardant: Preparation and application in polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 2, p. 245 – 253, 2010.
- IRVINE, D. J.; MCCLUSKEY, J. A.; ROBINSON, I. M. Fire hazards and some common polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 67, n. 3, p. 383 – 396, 2000.

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.*, v. 6, p. 511–525, 1996.

KASHIWAGI, T. Polymer combustion and flammability - role of the condensed phase. In: *25th Symposium on Combustion*. Pittsburgh, PA: [s.n.], 1994. p. 1423–1437.

KAYNAK, C.; MELIKE, S. B. Effects of nanoclays on the flammability of polystyrene with triphenyl phosphate-based flame retardants. *Journal of Fire Sciences*, v. 31, n. 4, p. 339–355, 2013. <<http://jfs.sagepub.com/content/31/4/339.abstract>>.

KAYNAK, C.; SIPAHIOGLU, B. M. Effects of nanoclays on the flammability of polystyrene with triphenyl phosphate-based flame retardants. *Journal of Fire Sciences*, v. 31, n. 4, p. 339–355, 2013.

KEMMLEIN, S.; HERZKE, D.; LAW, R. J. Brominated flame retardants in the european chemicals policy of regulation and determination in materials. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, n. 3, p. 320 – 333, 2009.

KUNZE, R. et al. Tg-ms and tg-ftir applied for an unambiguous thermal analysis of intumescent coatings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 70, p. 897–909, 2002.

LAACHACI, A. et al. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 344–352, 2005.

LAGALY, G. Editorial. *Applied Clay Science*, v. 15, n. 2, p. 1 – 9, 1999.

LEBRAS, M. et al. *Fire Retardancy of Polymers: New applications of mineral fillers*. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2005. 1-416 p. ISBN 978-0-85404-582-2.

LEVCHICK, S. V. Introduction to flame retardancy and polymer flammability. In: MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. (Ed.). *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

LEWIN, M.; WEIL, E. D. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. In: HORROCKS, A. R.; PRICE, D. (Ed.). *In Fire Retardant Materials*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2001. cap. 2, p. 31–68.

LI., H. et al. Thermal and thermo-oxidative degradation of flame retardant high impact polystyrene with triphenyl phosphate and novolac epoxy

resin. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, v. 22, p. 486–489, 2007.

LI, N. et al. Influence of antimony oxide on flammability of polypropylene/intumescent flame retardant system. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 9, p. 1737 – 1744, 2012.

LU, H.; WILKIE, C. A. Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 12, p. 2388 – 2395, 2010.

LYONS, J. W. The chemistry and the use of fire retardants. *WileyInterscience*, v. 1, p. 290, 1970.

MAMEDE, J. N.; PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, p. 281 – 288, 2005.

MAMMERI, F. et al. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *J. Mater. Chem*, v. 15, p. 3787–3811, 2005.

MAROSI, G. et al. Ceramic precursor in flame retardant systems. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, n. 2, p. 259 – 265, 2002.

MCHALE, E. T. Survey of vapor phase chemical agents for combustion suppression. *Fire Research Abstracts & Reviews*, v. 11, p. 90, 1969.

MONTENEGRO, R. et al. *Poliestireno- Relatório setorial do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES)*. [S.l.], 1997.

ODIAN, G. Radical chain polymerization. In: \_\_\_\_\_. *Principles of Polymerization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2004. cap. 3, p. 198–349.

ORIAKHI, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. *Journal of Chemical Education*, v. 77, n. 9, p. 1138, 2000.

PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y. Observations on the combustion of polymers (plastics): From single particles to groups of particles. *Combustion Science and Technology*, v. 137, n. 1-6, p. 121–147, 1998.

POCHIRAJU, K. V.; TANDON, G. P.; SCHOEPPNER, G. A. (Ed.). *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. [S.l.]: Springer Science, 2012.

PRICE, D.; ANTONY, G.; CARTY, P. Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation. In: HORROCKS, R.; PRICE, D. (Ed.). *Fire retardant materials*. [S.I.]: Woodhead Publishing Limited, 2000. cap. 1.

RABELLO, M. *Aditivação de Polímeros*. Brasil: Artliber, 2000. 117-142 p.

ROSSER, W. A.; INAMI, S. H.; WISE, H. Quenching of premixed flames by volatile inhibitors. *Combustion and Flame*, v. 10, p. 287, 1996.

RUAN, W. H. et al. Polypropylene composites filled with in-situ grafting polymerization modified nano-silica particles. *Journal of Materials Science*, v. 2004, p. 3475–3478, 2004.

SHANKWALKAR, S. G.; ; CRUZ, C. Thermal degradation and weight loss characteristics of commercial phosphate esters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 3, p. 740–743, 1994.  
<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00027a038>>.

SHUIYU, L.; HAMERTON, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 8, p. 1661 – 1712, 2002.

STACKMAN, R. Flammability of phosphorus-containing aromatic polyesters: A comparison of additives and comonomer flame retardants. In: CARRAHER, C. H.; TSUDA, M. (Ed.). *Modification of Polymers*. [S.I.]: ACS Symp., 1980. p. 425–434.

STACKMAN, R. Phosphorus based additives for flame retardant polyester 1 low molecular weight additives. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 21, p. 328–331, 1982.

SUH, D.; LIM, Y.; PARK, O. The property and formation mechanism of unsaturated polyesterlayered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. *Polymer*, v. 41, n. 24, p. 8557 – 8563, 2000.

SVEC, P. et al. *Styrene-Based Plastics and Their Modification*. New York, NY: Ellis Horwood, 1990. 277-299 p.

TROITZSCH, J. *International plastics flammability handbook*. 2nd ed.. ed. [S.I.]: Passavia Druckerei, 1990. 517 p.

WANGA, S. et al. Preparation and characterization of flame retardant abs/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, v. 25, p. 49–55, 2004.

WILKIE, C. A.; MORGAN, A. B. (Ed.). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second. [S.I.]: CRC Press, 2009.

WIT, C. A. de. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, v. 46, n. 5, p. 583 – 624, 2002.

YANG, M.; SHIBASAKI, Y. Mechanisms of thermal degradation of polystyrene, polymethacrylonitrile, and their copolymers on flash pyrolysis. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, v. 36, p. 2315–2330, 1998.

YE, L. et al. The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant eva/mh blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 4, p. 868 – 874, 2013.