

SILVIA ADRIANA COLLINS ABARCA

**OBTENÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL COM
RETARDÂNCIA À CHAMA VIA PRODUÇÃO IN SITU**

Florianópolis
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL COM
RETARDÂNCIA À CHAMA VIA PRODUÇÃO IN SITU**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis
2010

“OBTENÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL COM RETARDÂNCIA À CHAMA VIA PRODUÇÃO IN SITU”

Silvia Adriana Collins Abarca

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGEQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis, julho de 2010.

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, especialmente aos meus pais Mônica e Jaime pelo apoio e confiança.

Aos amigos Thais Coan e Ronny Terán pela amizade e apoio durante estes dois anos de trabalho.

As minhas amigas Ledir e Monique pelo apoio e auxílio técnico para que este trabalho fosse desenvolvido.

Aos bolsistas Mariana e Bruno que tanto me auxiliaram nos experimentos e análises.

A todos os colegas do LCP.

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

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

Resumo

O poliestireno expansível (EPS) é amplamente utilizado em diferentes áreas da engenharia, pois se trata de uma das matérias primas mais importantes, sendo utilizado em diversas aplicações. Contudo, o EPS apresenta alguns inconvenientes quanto a sua aplicação em altas temperaturas. Quando exposto a uma fonte de calor o material polimérico se decompõe formando produtos voláteis combustíveis, tornando o EPS um material facilmente inflamável. Esta elevada flamabilidade impulsiona o constante estudo em relação à retardância à chama do EPS. Durante muito tempo os compostos retardantes à chama contendo halogenados em sua formulação têm sido incorporados como aditivos em diferentes classes de materiais poliméricos e apresentam uma boa eficiência. Atualmente a indústria de plástico vem sendo pressionada por organizações ambientais e sanitárias, as quais são contra o uso de compostos contendo halogenados como retardantes à chama. A combustão de retardantes à chama halogenados resulta na formação de fumaça com diversas espécies prejudiciais à saúde. Na busca de um composto retardante à chama seguro ao meio ambiente, vem sendo desenvolvidos diversos estudos com diferentes tipos de compostos livres de halogenados.

Neste trabalho foram empregados em um estudo inicial cinco tipos de retardantes à chama. Foram realizados ensaios e caracterizações dos produtos obtidos entre o poliestireno e os retardantes à chama com objetivo de verificar a eficiência dos compostos. Após esta classificação prévia dos compostos quanto a sua eficiência, o trifenilfosfato (TFF) foi considerado o mais eficiente. O TFF foi então utilizado na segunda parte do trabalho, onde mais um composto retardante à chama, o enxofre, foi adicionado ao poliestireno. Sabe-se que estes dois compostos, quando utilizados juntos no poliestireno apresentam boa retardância à chama; estudos demonstram que essa eficiência pode ser tão boa quanto a eficiência apresentada pelo hexabromociclododecano. O bom desempenho se dá através da sinergia que existe entre os compostos, onde cada molécula atua por meio de mecanismos complementares. A técnica mais utilizada atualmente para adicionar retardantes à chama ao poliestireno consiste da mistura física dos compostos, formando blendas de polímero e retardantes à chama. Este trabalho propõe uma nova metodologia de adição, onde um dos retardantes à chama será agregados ao polímero *in situ*, ou seja, durante a polimerização e o outro logo após o término da reação, com o material polimérico ainda dentro do reator. A polimerização em suspensão é muito utilizada pela indústria no

preparo do EPS. A elaboração de uma nova metodologia de adição de compostos retardantes à chama, sendo estes retardantes livres de halogenados pode ocasionar em uma melhora do processo utilizado atualmente pela indústria, resultando em um produto em conformidade com as novas regulamentações sanitárias e ambientais.

Abstract

Expandable polystyrene (EPS) is widely used in many fields of engineering because it is one of the most important materials to the industry with a lot of applications. However, EPS presents some inconveniences at higher temperatures. When exposed to a heat source the polymeric material decomposes forming volatile combustible products turning EPS an easily flammable material. This higher flammability makes the flame retardancy of EPS be constantly studied. For a long time, the halogen-based compounds have been incorporated as an additive flame retardant (FR) for different classes of polymeric materials with a good efficiency. Nowadays, plastic industry is suffering hard pressures from health organizations which are against the use of halogen-based FR. The combustion of halogen-based compounds generates the formation of smoke with a number of negative characteristics. Searching for an environmental safety FR option studies about different kinds of halogen free flame retardant has started. In this work it was used five different kinds of FR in the beginning. Some studies and characterizations about the efficiency of this FR with polystyrene were carried out. After this previous classification the better FR founded was triphenylphosphate. TFP was used in a second part of the work, together with elemental sulfur. These two different compounds when used at the same time as polystyrene FR are known to provide efficiency as good as the efficiency provided by halogen-based compounds, like hexabromocyclododecane. Fire retardant effectiveness is obtained through the compounds synergies where each FR has to act in different mechanisms complementary. The most common technique used to add the FR in polymers consists of mixing all compounds by a physical mixture to form polymer/FR blends. This work proposes a new methodology where one of the FRs is added *in situ*, during the polymerization reaction and the other right after reaction end, with PS inside the reactor. The suspension polymerization is very used in the industry to prepare EPS. A new methodology using free halogen based compound with addition of FR in polymerization reactor can improve the actual process used by industry and help the product to be in agreement with new regulations adopted by health and environmental organizations.

Lista de figuras

Figura 2.1 – Esquema de um reator típico utilizado para a condução de reações de polimerização em suspensão.....	07
Figura 2.2: Representação do mecanismo de quebraamento: quebraamento por alongamento.....	09
Figura 2.3: Representação do mecanismo de quebraamento: quebraamento erosivo.....	10
Figura 2.4: Representação do mecanismo de coalescência: Coalescência pela drenagem do filme líquido.....	10
Figura 2.5: Representação do mecanismo de coalescência: Coalescência imediata.....	11
Figura 2.6: Mecanismo de estabilização estérica.....	13
Figura 3.1 – Unidade experimental A.....	38
Figura 3.2 – Unidade experimental B.....	40
Figura 3.3 – Banho termocriostático Huber.....	40
Figura 3.4 – Sistema de expansão.....	41
Figura 3.5 – Molde metálico para EPS.....	42
Figura 3.6 - HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu.....	46
Figura 3.7 - GC-2010AF acoplado a um headspace (modelo AOC-5000 Shimadzu).....	48
Figura 4.1 - Gráfico de conversão do poliestireno puro e poliestireno aditivado com 5% m/m de retardantes à chama utilizando o iniciador trigonox 141.....	51
Figura 4.2 - Gráfico de conversão do poliestireno puro e poliestireno aditivado com 5% m/m de TFF utilizando o conjunto de iniciadores BPO/PTB.....	52

Figura 4.3 - Gráfico de conversão do poliestireno aditivado com TFF	
Figura 4.4 - Gráfico de DTP para o poliestireno puro.....	56
Figura 4.5 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com HBCD.....	56
Figura 4.6 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com TMF...57	
Figura 4.7 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com TFF..57	
Figura 4.8 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com TFFS.....	58
Figura 4.12 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com Fosflam.....	58
Figura 4.9 - Gráfico da DTP para o PS puro.....	59
Figura 4.10 -Gráfico da DTP para o PS aditivado com TFF.....	59
Figura 4.11 - Gráfico de TGA do PS puro (1ª fase).....	60
Figura 4.12 - Gráfico de TGA do PS aditivado com TFFS (1ª fase).....	60
Figura 4.13 - Gráfico de TGA do PS aditivado com TMF (1ª fase).....	61
Figura 4.14 - Gráfico de TGA do PS aditivado com TFF (1ª fase).....	61
Figura 4.15 - Gráfico de TGA do PS aditivado com Fosflam (1ª fase)..	62
Figura 4.16 - Gráfico de TGA do PS aditivado com HBCD (1ª fase)....	62
Figura 4.17 - Gráfico de TGA do PS aditivado com TFF e enxofre (2ª fase).....	63
Figura 4.18 - Gráfico de TGA do EPS puro (3ª fase).....	63
Figura 4.19 - Gráfico de TGA do PS aditivado com TFF e enxofre (3ª fase).....	64

Figura 4.20 – MEV do poliestireno puro (1ª fase).....	67
Figura 4.21 – MEV do poliestireno aditivado com TFF (1ª fase).....	68
Figura 4.22 – MEV do poliestireno aditivado com TMF (1ª fase).....	68
Figura 4.27 – MEV do poliestireno aditivado com TFFS (1ª fase).....	68
Figura 4.23 – MEV do poliestireno aditivado com FOSFLAM (1ª fase).....	69
Figura 4.24 – Mev do EPS aditivado com TFF e enxofre (2ª fase).....	69
Figura 4.25 – Mev do poliestireno puro (3ª fase).....	70
Figura 4.26 – MEV do EPS puro (3ª fase).....	70
Figura 4.27 – MEV do poliestireno aditivado com TFF + S (3ª fase)....	70
Figura 4.28 – MEV do EPS aditivado com TFF + S (3ª fase).....	70
Figura 4.29 - Gráfico de pirólise através de GCMS do PS puro (400°C por 30s em atmosfera de hélio).....	76
Figura 4.30 - Gráfico de pirólise através de GCMS da blenda enxofre 1% + PS (400°C por 30s em atmosfera de hélio).....	76
Figura 4.31 - Gráfico de pirólise através de GCMS da blenda PS + HBCD 2,4% (400°C por 30s em atmosfera de hélio).....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Metas do trabalho.....	3
Tabela 3.1 - Organização dos experimentos.....	36
Tabela 3.2: Série de peneiras utilizadas nos experimentos.....	44
Tabela 4.1 - Dados de massas molares das amostras da 1ª fase.....	65
Tabela 4.2 – Dados de massas molares das amostras da 3ª fase.....	65
Tabela 4.3 – Dados obtidos na análise de teor de pentano.....	66
Tabela 4.4 – Dados obtidos na análise de monômero residual.....	67
Tabela 4.5 – Dados obtidos na análise de flamabilidade (1ªfase).....	71
Tabela 4.6 – Dados obtidos na análise de flamabilidade (2ª e 3ªfase)....	75

Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
APP	Polifosfato de amônio
APP-PA6	Polifosfato de amônio – poliamida 6
BDE ligação)	Bond dissociation energy (energia de dissociação da
BPO	Benzoyl peroxide (peróxido de benzoíla)
CG	Cromatografia gasosa
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
EPS	Poliestireno expansível/expandido
ERE	Elétrons retroespalhados
EVA	Poli (etileno-co-vinil acetato)
FR	Flame retardant (retardante à chama)
GPC ou SEC	Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação em Gel) ou Size Exclusion Chromatography (Cromatografia de Exclusão de Tamanho)
GPPS	Poliestireno de propósito geral
HBCD	Hexabromociclododecano
HIPS impacto)	High impact polystyrene (poliestireno de alto
HPLC	High efficiency liquid chromatography (cromatografia líquida de alta eficiência)

IP	Índice de polidispersão
LCH	Hipótese de cadeia longa
LPO	Peróxido de lauroíla
MEV ou SEM Electron Microscope	Microscopia Eletrônica de Varredura ou Scanning Electron Microscope
MMA	Methyl Methacrylate (metacrilato de metila)
PC-PET	Policarbonato-polietileno tereftalato
PER	Pentaeritritol
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PIP	Ponto de identificação da partícula
PPA	Ácido polifosfórico
PPBP bisfosfonado)	Poli(2-hidroxi propileno spirociclico pentaeritritol bisfosfonado)
PS	Poliestireno
PTB	Peróxido de terc-butila
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
QSSA quase-estacionário)	Quase Steady State Assumption (hipótese do estado quase-estacionário)
TBP	Tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito
TCP	Fosfato tricálcico

TFF	Trifenilfosfato
TFFS	Sulfato de trifenilfosfina
TGA	Análises termogravimétricas
THF	Tetrahidrofurano
TMF	Trimetilfosfato
UL	Underwriters Laboratories

Lista de Símbolos

$d_{\text{máx}}$	Diâmetro máximo
d_{min}	Diâmetro mínimo
D_n	Polímero inativo de tamanho n
D_{n+m}	Cadeia inativa de tamanho $n+m$
E_q	Extensão de queima
f, f_0	Fator de eficiência, inicial e num instante qualquer
HX	Haleto de hidrogênio
I	Molécula do iniciador
k_d, k_{iq}, k_p, k_{tc}	Constantes cinéticas das reações
M	Molécula de monômero
$[M_0]$ alimentado no reator	Concentração de monômero inicialmente
$[M]$ início da Reação	Concentração de monômero em um instante t , após
M_n	Massa molar média numérica
M_w	Massa molar média ponderal
$R\cdot$	Radical iniciador
T_g	Temperatura de transição vítrea do polímero
T_q	Tempo de queima
V_q	Velocidade da queima

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	5
2.1 Sistemas de polimerização.....	4
2.1.1 Polimerização em suspensão do tipo granular.....	4
2.1.2 Polimerização em suspensão do tipo semi suspensão.....	4
2.1.3 Polimerização em suspensão do tipo pérola.....	5
2.2 Polimerização em suspensão do estireno.....	6
2.2.1 Mecanismo de reação.....	6
2.2.2 Formação de gotas.....	7
2.2.3 Quebramento.....	9
2.2.4 Coalescência	10
2.3 Fatores que influenciam na polimerização em suspensão.....	11
2.3.1 Tipo e concentração do agente estabilizante.....	12
2.3.2 Efeitos da agitação.....	14
2.3.3 Efeitos do iniciador.....	14
2.3.4 Efeitos da temperatura.....	15
2.4 Mecanismo cinético da reação de polimerização em suspensão do estireno via radicais livres.....	16
2.4.1 Iniciação.....	17
2.4.2 Propagação.....	17
2.4.3 Terminação.....	18
2.5 Fenômenos que afetam as reações de polimerização em suspensão.....	18
2.5.1 Efeito gel (Gel Effect).....	18
2.5.2 Efeito gaiola (Gage Effect).....	19
2.5.3 Efeito vítreo (Glass Effect).....	20
2.6 Processos de combustão polimérica	20
2.6.1 Mecanismo de combustão em fase gasosa....	22
2.6.2 Mecanismo de combustão em fase condensada.....	23
2.6.3 Mecanismo de desidratação e formação de camada carbonácea.....	23

2.6.4	Mecanismo de cross-linking e formação de camada carbonácea.....	24
2.7	Retardantes à chama.....	24
2.7.1	Retardantes à chama halogenados.....	26
2.7.1.1	Sinergismo antimônio-halogênio....	27
2.7.1.2	Sinergismo entre compostos contendo brometos e organofosforados.....	28
2.7.2	Retardantes à chama livres de compostos halogenados.....	29
2.7.2.1	Argilas organofílicas (Nanocompósitos).....	29
2.7.2.2	Compostos com propriedades intumescentes.....	30
2.7.3	Retardantes à chama organofosforados e intumescentes para o poliestireno.....	31
2.7.3.1	Mecanismos em fase condensada....	32
2.7.3.2	Mecanismos em fase gasosa.....	33
2.8	Conclusão.....	34

Capítulo 3 - Descrição da metodologia e equipamentos utilizados..35

3.1	Sistemas de organização dos experimentos.....	35
3.2	Reagentes utilizados.....	36
3.3	Unidades experimentais.....	36
2.8.1	Unidade experimental A.....	37
2.8.2	Unidade experimental B.....	39
2.8.3	Unidade de expansão.....	41
3.4	Análises de caracterização.....	42
2.8.4	Análise cinética (método gravimétrico).....	42
2.8.5	Análise granulométrica - Distribuição do tamanho de partícula.....	43
2.8.6	Análises Termogravimétricas (TGA).....	44
2.8.7	Cromatografia de permeação a gel (GPC).....	45
2.8.8	Cromatografia à gás (CG).....	47
2.8.9	Análise de superfície - Microscopia de Varredura eletrônica (MEV).....	48
2.8.10	Análise de flamabilidade.....	49

Capítulo 4 - Resultados e discussão.....51

4.1	Análise cinética (método gravimétrico).....	51
4.2	Distribuição do tamanho de partícula (DTP).....	54

4.3 Análises Termogravimétricas (TGA).....	59
4.4 Cromatografia de permeação a gel (GPC).....	65
4.5 Cromatografia a gás (CG).....	66
4.5.1 Análise de teor de pentano.....	66
4.5.2 Análise de monômero residual.....	67
4.6 Microcopia de varredura eletrônica (MEV).....	68
4.7 Análise de flamabilidade.....	71
4.8 Interações entre o trifenilfosfato e o enxofre.....	79

Capítulo 5 - Conclusões.....81

Capítulo 6 - Referências Bibliográfica.....83

1. INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX a matéria prima polimérica tem demonstrado ser de grande importância para a engenharia, sendo que, a partir da década de 80 foi possível observar uma evolução substancial nessa área de pesquisa. Dentre os polímeros de grande demanda industrial encontra-se o poliestireno, amplamente consumido por diversos setores industriais, tais como o farmacêutico, alimentício e construção civil.

O poliestireno é, atualmente, o precursor de uma das principais matérias primas, o poliestireno expansível (EPS). O EPS é um material bastante versátil, que pode ser utilizado em várias finalidades desde copos descartáveis até isolante térmico em eletrodomésticos. O EPS está entre as espumas poliméricas mais cobiçadas pelo mercado devido às suas características de produção e transformação e por ser totalmente reciclável, resultando na redução do impacto deste polímero em relação ao meio ambiente. Entretanto o poliestireno expansível apresenta como característica negativa uma elevada inflamabilidade, ou seja, quando exposto a uma fonte de ignição o polímero propaga a chama sendo essa fonte de ignição continuada ou não. Para a indústria tornou-se muito mais favorável, na relação custo/benefício, a pesquisa de compostos que reduzissem a inflamabilidade do EPS, compostos estes que são agregados ao EPS como cargas com o objetivo de retardar a chama do que simplesmente não utilizar polímeros como o poliestireno devido a sua elevada inflamabilidade. Um composto, para ser classificado como retardante à chama, deve apresentar ao menos alguma das características básicas como interferência química no mecanismo de propagação da chama, produção de gases incombustíveis que reduzam o suprimento de O_2 e formação de uma camada protetora para inibir a combustão.

Existem diversas maneiras de se reduzir a inflamabilidade de matrizes de poliestireno, descobertas através da pesquisa e consagradas na indústria. Podem-se citar os estudos com compostos halogenados como uma das maneiras mais utilizadas na atualidade e de melhor resposta. Um exemplo de compostos halogenados bastante empregados pela indústria são os sais de bromo. Contudo os compostos halogenados provocam diversos danos, tanto aos seres humanos quando expostos ao contato direto quanto ao meio ambiente, e estão com seu uso restrito em diversos países. Existem também estudos de redução de inflamabilidade de polímeros através da adição de argilomineirais. Duas grandes razões para o estudo destes compostos podem ser citadas: o baixo custo quando

se empregam argilomineirais que estão em abundância na superfície terrestre e a não toxicidade ao meio ambiente que estes compostos apresentam. O contratempo desta matéria prima se encontra na forma como este material é agregado ao polímero no caso de indústrias que utilizam como forma de preparo do poliestireno a polimerização em suspensão. Nestes casos, a reação com argilomineirais se apresentou bastante instável, com um número de reações desperdiçadas bastante elevado, tornando essa alternativa inviável para a indústria. Com o intuito de produzir EPS com uma maior resistência à chama, livre de compostos halogenados e com uma produção industrial viável através da polimerização em suspensão buscou-se desenvolver espumas rígidas de poliestireno utilizando compostos intumescentes.

Os compostos intumescentes podem atuar no polímero de diversas formas, dentre as quais estão a função de criar na superfície polimérica uma camada protetora com o objetivo de reduzir o fluxo de calor da chama para a matriz polimérica, reduzir a transferência de oxigênio do exterior para o interior do polímero e reduzir a transferência de combustível para a chama. O mecanismo de atuação dos compostos intumescentes em todos os polímeros não foi completamente desvendado, dificultando o emprego destas matérias primas.

Logo, tornou-se o objetivo principal deste trabalho realizar a produção de poliestireno expansível através de polimerização em suspensão do estireno e agregando durante o processo os compostos que permitem a redução da flamabilidade do polímero. Como objetivos secundários foram propostos testes de eficiência de compostos organofosforados como retardantes à chama para o poliestireno cristal e testes de eficiência de compostos organofosforados em conjunto com enxofre elementar como retardantes à chama para o poliestireno cristal e expandido. Na tabela 1.1 encontram-se listadas as metas estabelecidas para a conclusão deste trabalho.

Com a finalidade de facilitar a apresentação do trabalho, este documento foi dividido em seis capítulos, sendo o primeiro capítulo a introdução. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica relacionado ao escopo do presente trabalho. No capítulo 3 são descritas a metodologia, os materiais e os equipamentos utilizados para o desenvolvimento das etapas para o cumprimento dos objetivos estabelecidos. Já no capítulo 4 os resultados são analisados e discutidos, enquanto que no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros. No capítulo 6 são apresentadas todas as referências bibliográficas referentes a este trabalho.

Tabela 1.1 – Metas do trabalho

Etapa	Metas
1	Realizar as reações de polimerização em suspensão do poliestireno com os compostos retardantes à chama selecionados em escala laboratorial pequena (reator 1000mL)
2	Realizar um estudo cinético das reações de polimerização em suspensão do poliestireno com os compostos retardantes à chama selecionados para estipular parâmetros de trabalho
3	Realizar uma seqüência de análises necessárias para avaliar as condições do material obtido e suas potencialidades
4	Realizar as reações de polimerização em suspensão do poliestireno com os compostos retardantes à chama de melhor desempenho na etapa 2 em escala laboratorial média (reator 5000mL)
5	Realizar as reações de polimerização em suspensão do poliestireno com os compostos intumescentes selecionados e agregando um composto chave para obtenção de efeito sinérgico em escala laboratorial média (reator 5000mL)
6	Realizar uma seqüência de análises necessárias para avaliar as condições do material obtido nas etapas 4 e 5 e suas potencialidades
7	Caracterizar o produto conforme as normas de flamabilidade UL-94 - Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances e ABNT NBR 11948 - Poliestireno expandido para isolamento térmica – determinação da flamabilidade.
8	Redigir os relatórios e a documentação do presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO

O sistema de polimerização consiste em um conjunto de variáveis previamente definidas com o objetivo de obter um determinado tipo de polímero. A escolha do tipo de reator a ser utilizado, das condições de temperatura e pressão e dos reagentes são exemplos de variáveis diretamente interligadas que definem o sistema a ser utilizado.

Um exemplo é a polimerização em suspensão do tipo pérola, que consiste na utilização de um sistema monômero-polímero onde o monômero é solvente do polímero. Ao longo da reação as gotas de monômero passam por um estágio viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas, quando atingem o ponto de identificação da partícula (PIP). Alguns exemplos são a obtenção de poli(metacrilato de metila), de poliestireno expansível e de propósito geral e de resinas de troca iônica baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno (MACHADO, 2000). Abaixo serão citados os três principais tipos de polimerização em suspensão:

2.1.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO TIPO GRANULAR

Neste processo, o monômero não é solvente do polímero. Ocorre, em cada gota, uma polimerização por precipitação em massa, formando um produto final granulado de forma irregular. Este processo é utilizado na obtenção de produtos micro-encapsulados (MACHADO, 2000). O caso típico é o da produção de poli(cloreto de vinila) - PVC.

2.1.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO TIPO SEMI-SUSPENSÃO

Na polimerização em semi-suspensão o processo ocorre em duas etapas. Inicialmente tem-se a polimerização do monômero num processo em massa, até que seja alcançada determinada conversão (geralmente entre 25 e 30%). Em seguida, a massa reacional é transferida para um reator tipo tanque agitado, usualmente operando em regime de batelada, contendo água e agente de suspensão (estabilizante). A reação prossegue

em suspensão até que a conversão desejada seja alcançada (MAHABADY e WRIGHT, 1996).

2.1.3 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO TIPO PÉROLA

A polimerização em suspensão do poliestireno possui duas finalidades básicas: a formação de poliestireno expansível (EPS) e poliestireno de propósito geral (GPPS), (MACHADO, 2000). Atualmente o EPS tem como principais finalidades a produção de embalagens de materiais e equipamentos sensíveis (televisores, microcomputadores, etc.), isolamento térmico, diversas aplicações na construção civil, entre outros. O GPPS encontra suas principais aplicações em embalagens e utensílios domésticos (copos e pratos descartáveis), em peças e acessórios de automóveis e na indústria eletro-eletrônica, (MACHADO, 2000). O processo de fabricação de ambos os produtos se dá através da utilização de um mesmo tipo de reator, que consiste em um tanque agitado dotado de chicanas internas e operando em regime de batelada.

Um sistema de polimerização em suspensão pode ser formado por um ou mais monômeros. Ao sistema são adicionados compostos iniciadores, moléculas que, em condições determinadas formam radicais, sendo estes radicais responsáveis pelo início da polimerização. O iniciador e o monômero formam a fase orgânica da reação e são dispersos numa fase aquosa onde todos são insolúveis ou possuem baixa solubilidade. O sistema é mantido sob agitação forte e constante a fim de manter a suspensão o mais estável possível. À reação são adicionados ainda os agentes de suspensão (conhecidos também como estabilizantes), que são compostos responsáveis por impedir a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa (MACHADO, 2000). Durante a reação de polimerização em suspensão, as gotas de monômero são convertidas, de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado altamente viscoso (conversão entre 30 e 60%), para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%), (YUAN et al., 1991). A atuação dos estabilizantes estende-se também a estabilização das partículas de polímero quando o efeito gel se torna pronunciado.

Uma operação importante numa reação de polimerização em suspensão é o controle da distribuição do tamanho das partículas do polímero formado. A faixa de distribuição de diâmetro de interesse situa-se entre 50 e 2000 μm . O tamanho exato depende do tipo de

monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator. A morfologia da partícula é uma característica importante no produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS), nas resinas de troca iônica, na produção de poli(cloreto de vinila) e nos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

Quando o objetivo é a obtenção de partículas poliméricas em suspensão para aplicações em separações cromatográficas, em resinas de troca iônica, na engenharia biomédica e biomecânica e nos componentes para a indústria eletro-eletrônica, aeroespacial e indústria farmacêutica, a necessidade do controle da distribuição de tamanhos é um fator econômico de grande relevância.

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

2.2.1 MECANISMOS DE REAÇÃO

O processo de polimerização em suspensão ocorre quando se tem um ou mais monômeros insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase monomérica. A fase orgânica, então formada por monômero(s) e iniciador(es) são dispersos na fase aquosa. São adicionados a dispersão compostos conhecidos como agentes estabilizantes, também conhecidos como agentes de suspensão. Outro fator importante na manutenção da suspensão é a forte agitação mecânica empregada ao sistema (MIKOS et al, 1986). Considera-se que a polimerização ocorre em cada gota de monômero como se fossem pequenos reatores realizando polimerizações em massa, progressivamente se transformando em partículas rígidas esféricas (KIPARISSIDES, 1996). As partículas tornam-se rígidas devido ao aumento da conversão da reação, que possibilita que as gotas de monômero sejam convertidas de um estado de alta mobilidade, passando por um estágio altamente viscoso (conversão entre 20% e 60%), até alcançar a forma de partículas sólidas de polímero (conversão maior que 70%), (COAN, 2008). Esse ponto é conhecido como ponto de identificação da partícula (PIP) (YUAN et al.,1991; ODIAN, 1991).

A agitação de dois líquidos imiscíveis resulta na dispersão de uma das fases na outra formando pequenas gotas (SECHREMELI et al., 2005). Assim, na polimerização em suspensão, o quebraamento e a coalescência das gotas de monômero ocorrem simultaneamente devido às turbulências que existem no sistema (flutuações turbulentas de

pressão ou forças de cisalhamento viscosas). A fase orgânica sujeita à essas flutuações turbulentas forçam o seu quebramento em pequenas gotas e por influência da tensão interfacial assumem forma esférica. Essas gotas colidem com alta frequência e algumas das colisões resultam em coalescência imediata. Caso não ocorresse reação, após um determinado tempo seria atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário (PACEK et al.,1999). As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de quebramento e coalescência. Em um sistema de polimerização em suspensão isso não chega a ocorrer, pois a reação se completa antes que as gotas/partículas cheguem ao equilíbrio. Além disso, as cinéticas de coalescência e quebramento são alteradas ao longo da reação, pois as características reológicas das partículas se modificam de acordo com a conversão (POLACCO et al., 1999). Na Figura 2.1 um esquema de um sistema típico de polimerização em suspensão é apresentado.

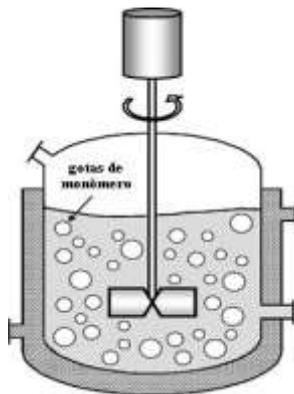


Figura 2.1 - Esquema de um reator típico utilizado para a condução de reações de polimerização em suspensão.

Fonte: Coan (2008)

2.2.2 FORMAÇÃO DE GOTAS

A formação de partículas em um processo de polimerização em suspensão, segundo Konno et al. (1982), Church e Shinnar (1961), ocorre através de um mecanismo semelhante a qualquer outra dispersão. Yuan (1991) cita a dificuldade de estabelecer estudos satisfatórios em relação à formação de gotas quanto às condições de processo. Hamielec

e Tobita, (1992), Maggioris et al. (2000) dividem a polimerização em suspensão em três grandes estágios, sendo que no primeiro estágio têm-se um ou mais monômeros relativamente insolúveis em água, contendo iniciadores solúveis na fase orgânica, como peróxidos ou azocompostos, os quais são dispersos na fase contínua pela combinação de forte agitação e adição de agentes estabilizantes. Com a evolução da reação as gotas de monômero vão sendo convertidas, no segundo estágio, de um estado líquido de alta mobilidade para um estado altamente viscoso. Finalmente, no terceiro estágio as gotas tornam-se partículas sólidas de polímero. Este ponto, onde as partículas já atingiram uma conversão razoavelmente elevada e são consideradas gotas de polímero, é conhecido como ponto de identificação da partícula (PIP). Quando a partícula atinge o PIP, considera-se que não ocorre mais nem o quebramento nem a coalescência devido ao aumento da viscosidade. Para Villalobos et al. (1993), no processo convencional de formação do poliestireno, o final do primeiro estágio ocorre quando há aproximadamente 30% de conversão do monômero, enquanto o segundo estágio excede à 70% de conversão do monômero em polímero. O tamanho final das partículas de polímero obtidas será resultante de dois fenômenos que afetam o sistema reacional, o quebramento (se dá devido à turbulência no sistema) e a coalescência (ocorre devido à colisão entre as gotas). Esses dois fatores resultam em uma distribuição do tamanho das partículas (DTP), ou seja, uma faixa de tamanhos de partículas produzidas. Para conhecer ou prever a faixa de tamanho em que as partículas serão formadas é necessário que se conheça o perfil cinético da reação, podendo assim controlar a DTP do produto final. Como os fenômenos acima citados ocorrem concomitantemente é difícil relacionar o comportamento cinético à apenas um deles. Os fenômenos ainda podem atuar de forma mais ou menos efetiva dependendo da região do reator que se observa. Segundo Yang et al. (2000) na região perto do impelidor predomina o quebramento e na região de recirculação predomina a coalescência. O ideal para o sistema, segundo Valentas et al. (1966), Coualaloglou e Tavlarides (1977), Narsimhan et al. (1979) seria manter a agitação da dispersão líquido-líquido por tempo suficiente a fim de alcançar um equilíbrio dinâmico entre o quebramento e a coalescência. O equilíbrio dinâmico entre o mecanismo de quebramento e coalescência só ocorre em casos onde não há reação química. Polacco et al. (1999) afirma que na polimerização em suspensão não ocorre o equilíbrio dinâmico entre a taxa de quebramento e a taxa de coalescência pois a reação se completa antes que as gotas/partículas cheguem ao equilíbrio. Além disso, as cinéticas de coalescência e

quebramento são constantemente alteradas ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas a medida que a conversão avança. Machado (2000) cita que em reações em semi-suspensão e suspensão o estado inicial da fase dispersa é fundamental para a evolução da curva da distribuição do tamanho de partículas. Além disso, afirma que o estado quasi-estacionário não é uma hipótese adequada para a modelagem da evolução da curva de DTP em sistemas de polimerização em suspensão, pois a reologia da partícula muda com o tempo.

2.2.3 QUEBRAMENTO

Segundo Kumar et al. (1998) o quebramento das gotas de monômero ocorre devido às interações hidrodinâmicas com a fase contínua e pela frequência de agitação do sistema. A variação no tamanho das gotas está relacionada aos diferentes níveis de turbulência existentes no reator. Shinnar (1961) cita que, no equilíbrio, o tamanho médio das gotas varia de acordo com as condições de agitação que afetam a dispersão de diversas formas como, por exemplo:

- a) as gotas sofrem quebramento perto do impelidor, nas regiões de alto cisalhamento;
- b) a velocidade turbulenta e as flutuações de pressão ao longo da superfície da gota podem causar o seu quebramento;
- c) a coalescência das gotas pode ser acelerada devido ao fluxo turbulento (aumentando o número de colisões) ou diminuída (promovendo a reseparação).

Os fenômenos acima citados ocorrem simultaneamente numa dispersão. As forças inerciais as quais as gotas são expostas são causadas pela turbulência no sistema e pelas forças viscosas de cisalhamento. Se a deformação é grande, as gotas tornam-se instáveis e quebram-se em dois ou mais fragmentos. Para que esta instabilidade seja alcançada, é necessário que a energia cinética da oscilação seja grande o suficiente para compensar o ganho de energia superficial devido ao quebramento (NARSIMHAN et al., 1979). Na Figura 2.2 encontra-se ilustrado o referido mecanismo de quebramento.



Figura 2.2: Representação do mecanismo de quebramento: quebramento por alongamento.

Fonte: Koutoulas e Kiparissides (2006).

As gotas estão sujeitas às flutuações turbulentas do sistema (tanto de pressão quanto de velocidade). Assim, quando os dois líquidos estão com uma densidade e viscosidade próxima, a superfície da gota começa a oscilar. Quando a velocidade relativa está perto da necessária para tornar a gota instável, pequenas gotículas são lançadas para fora da gota. Esse tipo de quebraamento é conhecido como quebraamento erosivo. O quebraamento erosivo é considerado predominante quando o sistema possui baixa viscosidade promovendo características bimodais na DTP, (WARD e KNUDSEN, 1967; CHATZI e KIPARISSIDES, 1992). Na figura 2.3 está esquematizado o mecanismo de quebraamento erosivo.



Figura 2.3: Representação do mecanismo de quebraamento: quebraamento erosivo.

Fonte: Koutoulas e Kiparissides (2006).

2.2.4 COALESCÊNCIA

Na literatura, dois mecanismos diferentes foram propostos para descrever a coalescência em um sistema de polimerização. O primeiro mecanismo, proposto por Church e Shinnar (1961) pressupõe que as gotas individuais colidem entre si continuamente, mas somente parte dessas colisões resulta em coalescência imediata. Geralmente as gotas sofrem ricochete entre si devido às propriedades elásticas do filme protetor que as recobre.

Entretanto, o filme protetor que as separam diminui gradativamente, devido a um processo difusivo que induz a coalescência das gotas. Por outro lado, se a energia cinética das gotas é maior que a energia de adesão entre elas, o contato entre as gotas será quebrado antes que o filme diminua por completo, evitando a coalescência. A adição de um colóide protetor ajuda na prevenção da coalescência, recobrando as gotas e aumentando o tempo de drenagem do filme. Tal mecanismo de coalescência encontra-se ilustrado na Figura 2.4.

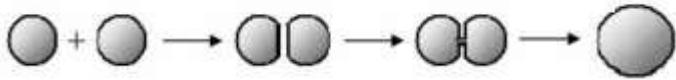


Figura 2.4: Representação do mecanismo de coalescência:
Coalescência pela drenagem do filme líquido.
Fonte: Koutoulas e Kiparissides (2006).

O segundo mecanismo, proposto por Howarth (1964), assume que a coalescência imediata ocorre quando a velocidade de colisão entre as gotas excede um valor crítico no instante da colisão. Em outras palavras, se a energia turbulenta é maior que a energia superficial total da gota, ocorrerá a coalescência imediata. Na Figura 2.5 encontra-se esquematizado o segundo mecanismo.

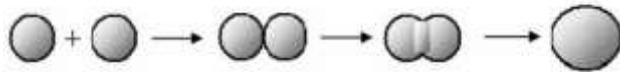


Figura 2.5: Representação do mecanismo de coalescência:
Coalescência imediata.
Fonte: Koutoulas e Kiparissides (2006).

Dessa forma, quando o interesse no estudo de uma dispersão é a obtenção de partículas com tamanho médio e distribuição de tamanhos com determinadas características, os dois mecanismos precisam ser considerados (MACHADO, 2000).

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Existem diversos fatores que podem causar mudanças consideráveis em uma reação de polimerização em suspensão. Tais fatores podem influenciar o produto final ao ponto deste não ter qualificação suficiente para ser aplicado em determinado objetivo. Devido a isso se faz de extrema importância o controle destas variáveis. Serão citados aqui àqueles julgados os mais importantes.

2.3.1 TIPO E CONCENTRAÇÃO DO AGENTE ESTABILIZANTE

Os agentes estabilizantes são compostos extremamente importantes na estabilização de dispersões líquido-líquido. Nas reações de polimerização em suspensão o agente estabilizante influencia diretamente em um dos pontos mais críticos, que é o controle da DTP. A escolha do agente estabilizante adequado a cada sistema pode ser realizada de acordo com a experiência do formulador ou conforme as necessidades específicas dos reagentes utilizados (BAUMANN et al., 1997). A escolha deve ser baseada em algumas considerações tais como a faixa de distribuição granulométrica mais estreita possível, estabilidade da suspensão e questões ambientais. Um exemplo que agente estabilizante mais prejudicial ao meio ambiente é o fosfato tricálcico (TCP), o qual, após a descarga o polímero deve passar por uma lavagem ácida, necessitando o tratamento da fase contínua, (BISHOP, 1971). Os agentes estabilizantes têm duas funções. Inicialmente previnem a coalescência das gotas monômero/polímero e posteriormente, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra coalescência (TADROS, 1993; VIVALDO-LIMA et al., 1997; MACHADO, 2000).

Os estabilizantes devem ser preferencialmente solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a modificações na estrutura do polímero produzido (HORÁK et al., 1981). No início da polimerização em suspensão a estabilização das gotas ocorre devido à vigorosa agitação, sem a presença do agente estabilizante. Com o passar do tempo de reação, torna-se necessário adicionar o agente estabilizante ao meio, uma vez que a viscosidade aumenta, resultando na coalescência das gotas que começam a aumentar de tamanho. Existe um determinado período da reação em que não ocorre mais o quebraamento, porém a coalescência prosseguirá até um determinado momento em que a viscosidade da fase dispersa aumenta tanto que a coalescência cessa. Esse período crítico é conhecido como estágio viscoso. Durante esse tempo a agitação não consegue segurar a suspensão, sendo necessária a adição de um agente estabilizante.

Em determinada etapa da reação, uma razão crítica de viscosidade entre a fase dispersa e a contínua é alcançada e não ocorre mais quebraamento. A coalescência prossegue até que uma nova razão crítica seja obtida. Nessa fase, a viscosidade da fase dispersa é tão alta que a coalescência cessa. O ideal para cada sistema é estabelecer qual a

quantidade mínima necessária de estabilizante para manter a suspensão estável e qual o tipo ideal de estabilizante para cada sistema. Os principais tipos de estabilizantes encontrados são: polímeros orgânicos solúveis em água, sendo bons exemplos o poli álcool vinílico (PVA) e o polivinilpirrolidona (PVP), Alguns compostos inorgânicos insolúveis tal como o fosfato tricálcico e por fim algumas misturas de estabilizantes, caracterizadas por misturar polímeros orgânicos com compostos orgânicos. O mecanismo de ação dos polímeros orgânicos hidrossolúveis, segundo Trommsdorff e Shildknekcht (1967), Cancelier (2004), está relacionado ao efeito estérico que as moléculas poliméricas ocasionam. As moléculas orgânicas poliméricas causam uma redução da tensão interfacial entre o monômero e a água devido à adsorção física destas moléculas pela superfície da gota através da parte hidrofóbica do surfactante, formando uma camada protetora na superfície da partícula. A parte hidrofílica do polímero fica em contato com a fase aquosa impedindo o contato desta com as gotas de monômero. Na figura 2.6 encontra-se ilustrado o mecanismo de estabilização estérica.

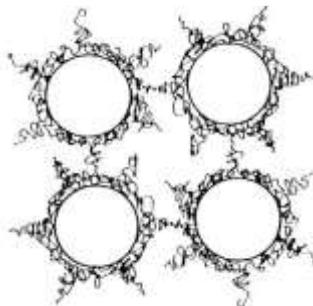


Figura 2.6: Mecanismo de estabilização estérica.
Fonte: HOTZA (1997)

Os compostos inorgânicos, quando em suspensão, evitam a coalescência de duas gotas devido às partículas de pó que se encontram na interface. Nesse caso, o mecanismo de estabilização eletrostática forma uma nuvem de íons ao redor de cada gota, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a gota se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as gotas afastadas (VILLALOBOS, 1989; MILLER e NEOGI, 1985; MUNZER e TROMMSDORFF, 1977).

O efeito repulsivo entre as gotas é melhorado com o aumento na concentração do agente estabilizante até que as superfícies das gotas

sejam totalmente cobertas. Nesse ponto, há um "cobrimento crítico da superfície" das gotas e um aumento além dessa concentração crítica terá um efeito muito pequeno na estabilidade da suspensão (LENG e QUARDERER, 1982; BORWANKAR et al., 1986; YANG et al., 2000).

Os estabilizantes orgânicos hidrossolúveis são os mais utilizados e apresentam algumas vantagens em relação às moléculas inorgânicas: possuem morfologia e desempenho estáveis ao longo do tempo. Os inorgânicos sofrem mudanças morfológicas com o tempo, umidade e temperatura, afetando suas propriedades como estabilizantes; baixa sensibilidade às mudanças de pH e a concentração de íons presentes na fase contínua. Os inorgânicos possuem comportamento diferente em várias faixas de pH, da completa solubilização (baixos pH) até a completa aglomeração (pH elevado). Íons de metais polivalentes, na fase aquosa, podem causar a instabilidade da suspensão pela interferência com o mecanismo de estabilização eletrostática; podem ser utilizados em menores concentrações. Concentração entre 0,1 à 0,5% (em massa do monômero) é suficiente para promover a estabilidade, enquanto concentrações entre 0,5 à 1,0% são necessárias para obter os mesmos resultados com pós inorgânicos (COAN, 2008).

Uma grande desvantagem dos estabilizantes inorgânicos é a sua aderência à superfície das partículas, necessitando de posterior tratamento ácido para não comprometer a qualidade do produto final, (BISHOP, 1971).

2.3.2 EFEITO DA AGITAÇÃO

A agitação é um fator bastante importante para a manutenção da suspensão em uma reação, pois a agitação permite a formação de gotas quando se tem dois líquidos imiscíveis. O tamanho das gotas formadas dependerá de inúmeras variáveis sendo que a frequência com que os líquidos são agitados afetará essa característica fortemente. Quanto maior a frequência de agitação, maior será o quebraimento das gotas, favorecendo assim a formação de gotas menores. Entretanto, quando se tem uma agitação muito elevada o tamanho da gota poderá aumentar devido ao aumento da taxa de coalescência (JAHANZAD et al., 2005), ocasionado pelo acréscimo da frequência de choque entre as partículas.

2.3.3 EFEITO DO INICIADOR

Existem inúmeras maneiras de se iniciar uma reação de polimerização sendo que para o caso do monômero estireno é

costumeira a utilização de peróxidos e azocompostos. Estas moléculas possuem ligações covalentes de baixa energia, que, sob condições energéticas brandas sofrem quebra homolítica liberando radicais livres altamente reativos (ODIAN, 1991). Nem todos os radicais liberados iniciam uma cadeia, pois são muitas as reações paralelas que podem ocorrer antes que isso aconteça (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

Como a concentração do iniciador no meio reacional tem grande influência na massa molar e distribuição do tamanho de partículas do polímero, torna-se essencial a adequação destes parâmetros para obtenção do produto final na forma desejada. Jahanzad et al. (2005) estudaram a evolução do tamanho das partículas e a sua distribuição durante a polimerização em suspensão. Foram identificados quatro intervalos durante a evolução do tamanho das partículas: período de transição (predominantemente ocorre o quebramento frente à coalescência), estado quase-estacionário (taxas praticamente constantes), período de crescimento (a taxa de coalescência é predominante frente ao quebramento) e ponto de identificação da partícula (não existe nenhuma das taxas). Experimentos realizados por Jahanzad et al. (2005) com o MMA, água destilada como fase contínua e como agente estabilizante o PVA com grau de hidrólise de 88% e massa molar de 146.000 g/mol, com concentrações do iniciador peróxido de lauroíla (LPO): 0,25%, 1,0% e 4,0% em relação ao monômero mostraram que com o aumento na concentração de LPO a taxa de polimerização aumenta e as cadeias poliméricas produzidas possuem menor tamanho (menor massa molar). Entretanto, para baixas concentrações, a taxa de polimerização é mais lenta e as gotas colidem mais até atingir o PIP e por isso o tamanho médio das partículas de polímero é maior.

2.3.4 EFEITO DA TEMPERATURA

A temperatura do meio reacional está diretamente ligada ao tipo de iniciador que se utiliza. Porém sabe-se que a temperatura utilizada na reação pode influenciar nas características da partícula obtida. Jahanzad et al. (2005) realizaram também estudos de temperatura no sistema MMA/PVA acima citado. Os testes foram conduzidos com a frequência de agitação mantida em 300 rpm e fração volumétrica da fase dispersa em 0,2. Foram testadas quatro temperaturas: 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. Através dos dados obtidos foi possível concluir que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura, pois a taxa de

polimerização é maior, contribuindo com o aumento na viscosidade reacional e para que o mecanismo de coalescência seja pronunciado. A auto-aceleração da reação conduz a uma taxa de coalescência superior ao quebramento, o que favorece a formação de partículas com maior tamanho. Além disso, a massa molar do polímero é significativamente reduzida em temperaturas elevadas, pois a decomposição do BPO acontece mais rápido.

2.4 MECANISMO CINÉTICO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

O mecanismo de uma reação de polimerização está diretamente relacionado à interação que cada composto tem entre si e perante o sistema. São estas interações responsáveis pela construção do mecanismo cinético típico de cada reação, sendo que este mecanismo exerce um papel fundamental na evolução do tamanho e distribuição do tamanho de partículas na polimerização em suspensão. A viscosidade das gotas e sua variação com o tempo é reflexo da conversão, (JAHANZAD et al., 2005). Como cada gota de monômero em polimerização é considerada como uma mini reação em massa assume-se que o comportamento cinético da polimerização em suspensão é muito semelhante ao da polimerização em massa. Muitos trabalhos encontrados na literatura assumem essa hipótese. Cada gota de monômero em suspensão é considerada como sendo um mini-reator em massa e o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gota, (BILLMEYER, 1984; MANO, 1985; BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; TAKAMATASU et al., 1988; KIM e CHOI, 1989; KALFAS e RAY, 1993; MACHADO e BOLZAN, 1998; DOWDING e VINCENT, 2000). Quando se adota essa hipótese fica implícito o tamanho de partícula, tipo e concentração de estabilizante não devem influenciar a cinética da reação, no caso de homopolimerizações. O mecanismo de reação para este trabalho então se resume a 3 etapas fundamentais: iniciação, propagação e a terminação. Admite-se que no processo de polimerização do estireno todas as reações são elementares e irreversíveis. Abaixo serão descritos brevemente as três etapas de reação.

2.4.1 INICIAÇÃO

A iniciação é composta por duas etapas. A primeira etapa é conhecida como iniciação química sendo responsável pela formação dos radicais livres e pela formação da cadeia polimérica primária. Os radicais livres provenientes da decomposição térmica do iniciador presente no meio reacional reagem com as moléculas de monômero formando a cadeia polimérica primária. A segunda etapa é chamada de iniciação térmica onde as reações ocorrem abaixo de 100°C. Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos e os azo-compostos. Neste trabalho foram utilizados três iniciadores agrupados em dois conjuntos. O primeiro grupo formado por apenas um iniciador, o Trigonox 141 e o segundo grupo foi formado pelo peróxido de benzoíla (BPO) e peróxido terc-butila (PTB). Devido às grandes quantidades de reações paralelas que acontecem no meio reacional, nem todos os radicais livres provenientes do iniciador irão iniciar uma cadeia polimérica (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

A reação de decomposição do iniciador e a formação da cadeia polimérica primária estão respectivamente nas equações (2.1) e (2.2).

Iniciação Química



2.4.2 PROPAGAÇÃO

Na etapa de propagação ocorre a formação de uma nova cadeia polimérica ativa e é a fase onde acontece o crescimento do polímero. A reação ocorre entre a cadeia polimérica primária ativa, obtida na iniciação, com o monômero para a formação de uma nova cadeia intermediária ativa, conforme a equação (2.3):



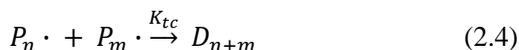
A cada nova etapa de reação uma nova molécula de monômero é adicionada ao radical formado na etapa anterior. As taxas de reação das macromoléculas formadas serão diferentes devido às diferenças no

comprimento de cadeias. Entretanto, todas as taxas convergem a um mesmo valor de k_p . Essa hipótese é conhecida como Hipótese de Cadeia Longa (LCH) e admite que todas as cadeias apresentem a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas, (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

2.4.3 TERMINAÇÃO

A etapa de terminação é responsável pela desativação de uma molécula em crescimento para a formação de um produto estável. As reações de terminação pode ser por combinação, desproporcionamento e/ou transferência de cadeia ao monômero. Neste trabalho será considerada apenas a terminação por combinação, por ser o predominante na polimerização do estireno, Equação (2.4).

Por combinação:



Onde:

I : representa a molécula do iniciador;

R· : radical ativo que inicia a reação;

M: representa a molécula do monômero;

$P_1 \cdot, P_n \cdot, P_{n+1} \cdot, P_m \cdot$: representam a cadeia polimérica ativa de tamanho 1, n, n+1 e m;

D_{n+m} : representam as cadeias poliméricas “mortas”, ou seja, cadeias desativadas de tamanho n+m.

K_d, K_{iq}, K_p, K_{tc} : são as constantes cinéticas das reações.

2.5 FENÔMENOS QUE AFETAM AS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

2.5.1 EFEITO GEL (GEL EFFECT)

O efeito gel se resume a uma redução na taxa de terminação das cadeias ativas devido à uma diminuição da mobilidade dos radicais. Essa redução resulta no aumento da taxa de polimerização elevando ainda mais a viscosidade da suspensão. Esse efeito também é descrito na

literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith (CHIU et al., 1983; BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

Alguns parâmetros finais de reação podem ser afetados pelo efeito gel tal como a massa molar polimérica. O efeito gel ainda pode resultar na formação de cadeias não lineares, as quais são bastante significativas quando se deseja seguir um modelo de polimerização via radicais livres (KALFAS et al., 1993; KIPARISSIDES, 1996). Observa-se que existem não linearidades no meio reacional quando, por exemplo, é detectado um aumento da viscosidade e conseqüentemente uma diminuição no coeficiente de transferência de calor entre o fluido da camisa e a parede do reator (Crowley e Choi, 1996). Uma diminuição no coeficiente de transferência de calor pode resultar em um descontrole da temperatura reacional, ocasionando produtos indesejados.

2.5.2 EFEITO GAIOLA (CAGE EFFECT)

O efeito gaiola está diretamente relacionado à eficiência do iniciador. Na comparação da quantidade de iniciador que se decompõe durante a reação frente àquela que efetivamente deu início à formação das cadeias poliméricas, observa-se que nem todos os radicais liberados, passíveis de reagirem, iniciam a formação de uma cadeia. Isso ocorre pela existência de reações paralelas no sistema, antes mesmo da formação da cadeia polimérica.

Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência, f , que pode variar no transcorrer da reação (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983).

Na iniciação química, o iniciador se decompõe em dois radicais ativos ou mais. Esses radicais antes de difundirem separadamente ficam presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas de polímero que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si formando uma espécie estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, os radicais primários podem reagir com moléculas de monômero ou simplesmente se difundirem para fora da gaiola. Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou reagir com um radical primário, também desativando ambos.

Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica, é muito maior que a probabilidade

da ocorrência de reações laterais que o desativem, pois a quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer espécie é maior. Caso a concentração de monômero no sistema seja baixa, o fator de eficiência também será baixo. Aumentando-se a concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1,0. O fator de eficiência ainda depende da concentração do solvente do meio, pois existe a competição entre as moléculas de monômero e solvente em reagir com o radical formado (BIESENBERGER e SEBASTIAN, 1983; ODIAN, 1991).

2.5.3 EFEITO VÍTREO (GLASS EFFECT)

O efeito vítreo é pronunciável em polimerizações onde a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g). A consequência desse fenômeno é o “congelamento” do meio reacional. Com o aumento da conversão, observa-se uma elevação da temperatura de transição vítrea da mistura polímero/monômero e dependendo do sistema poderá existir uma conversão crítica na qual a T_g torna-se igual à temperatura de polimerização (KIPARISSIDES, 1996). Assim, a taxa de propagação cai drasticamente devido ao emaranhamento das cadeias de matriz polimérica que cessam a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero.

Dessa forma, as cadeias ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação (MARTEN e HAMIELEC, 1982; HUANG e LEE, 1989; TEFERA et al., 1997; GHOSH et al., 1998).

No modelo fenomenológico não será considerado o efeito vítreo, pois na polimerização em suspensão do estireno esse fenômeno é desprezível quando comparado ao efeito gel e gaiola.

2.6 PROCESSOS DE COMBUSTÃO POLIMÉRICA

A combustão polimérica é um fator que afeta o polímero posteriormente à sua preparação. Existem alguns tipos de polímeros que se mostram muito resistentes ao calor, entretanto o poliestireno, em especial o poliestireno expandido (EPS), possui elevada flamabilidade quando exposto a uma fonte de calor. O processo de combustão polimérica tem início quando o polímero é exposto a uma fonte de calor

suficiente para a liberação dos compostos voláteis inflamáveis presentes neste material. A ignição do sistema ocorre quando há uma concentração satisfatória de compostos voláteis inflamáveis liberados no ambiente e a temperatura ideal para a combustão do polímero é atingida. A ignição pode ser classificada como espontânea (autoignição) e não espontânea. A autoignição é aquela que não necessita de uma fonte externa para ocorrer; uma vez que se atinge a temperatura de autoignição do polímero é iniciada a combustão do mesmo e a ignição não espontânea provém do fornecimento de uma fonte externa (chama de um bico de bunsen), (CAMINO et al, 1991). Em casos onde o calor liberado pela chama é forte o bastante para manter a taxa de decomposição acima da necessária bem como a concentração de compostos voláteis inflamáveis ocorre a formação de uma combustão cíclica auto-sustentável (BROSSAS et al, 1989).

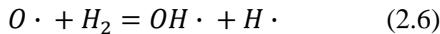
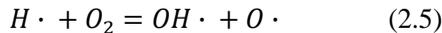
A combustão pode ser classificada como uma reação exotérmica catalítica, onde a geração interna de radicais livres e calor os responsáveis por mantê-la ativa. A geração de radicais e calor ocorre em maior quantidade em relação à energia necessária para a combustão, logo a taxa de combustão tende a crescer até o ponto máximo. Após esse ponto o fornecimento de energia pode se estabilizar, ou seja, o que o sistema libera é igual à demanda sendo então estabelecido o equilíbrio. Caso ocorra a liberação de uma menor quantidade de energia pelo sistema em relação à demanda, a taxa de combustão decresce até a extinção da chama (BROSSAS et al, 1989).

É possível constatar que existem algumas etapas de extrema importância para o início da combustão, tais como o aquecimento, a decomposição térmica e a ignição. Após a exposição inicial ao calor cada polímero apresenta um comportamento específico. No caso do PS, o qual possui cadeia linear, o polímero fica mais macio e fluido.

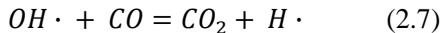
A combustão ocorre através de dois mecanismos básicos, a combustão em fase gasosa e em fase condensada. A combustão em fase gasosa pode ocorrer de duas maneiras, na primeira os gases voláteis inflamáveis entram em contato com o oxigênio antes da combustão; na segunda maneira o oxigênio proveniente do meio ambiente entra em contato com os gases voláteis através da difusão deste na mistura gasosa (BROSSAS et al, 1989).

2.6.1 MECANISMO DE COMBUSTÃO EM FASE GASOSA

O mecanismo de combustão em fase gasosa consiste na interrupção da atividade comburente da fase gás da combustão polimérica. Os polímeros, quando em combustão, produzem espécies bastante reativas com o oxigênio atmosférico, resultando na formação de radicais que atuam como “o combustível da queima” através das equações (2.5) e (2.6) respectivamente (MINKHOFF et al, 1962).



A reação exotérmica que fornece a maior quantidade de energia para manter a chama é a Equação (2.7):



A solução então para deter esse mecanismo de alimentação contínua da chama seria tentar reduzir a formação das equações (2.5) e (2.6) e/ou evitá-las por completo. Geralmente são utilizados como inibidores 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 (MINKHOFF et al, 1962), conforme as Equações (2.8) e (2.9).



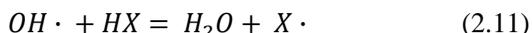
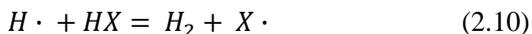
Onde:

M é a parte da molécula que foi liberada do composto halogenado

X é o radical halogenado

HX é o haleto de hidrogênio liberado

O radical halogênio reage então com o “combustível” da reação produzindo assim um haleto de hidrogênio. É este haleto formado que se acredita atuar como inibidor da reação, atuando nas ramificações das cadeias poliméricas, conforme Equações (2.10) e (2.11).



Segundo Petrella (1978), a Equação (2.10) atua duas vezes mais rápido que a Equação (2.11) e a alta taxa de H_2/OH presente na chama indica que a Equação (2.10) seria a principal responsável pelas reações de inibição. Como a Equação (2.5) produz dois radicais livres para cada átomo de H consumido e a Equação (2.10) produz um radical halogenado, o qual se rearranja formando uma molécula halogenada bastante estável acredita-se que o efeito inibidor dependa da competição entre essas duas reações.

2.6.2 MECANISMO DE COMBUSTÃO EM FASE CONDENSADA

Para o mecanismo de fase condensada se acredita que ocorra uma interação entre o agente retardante à chama. Essa interação ocorre em temperaturas amenas, muito menores que as temperaturas de decomposição. Lewin e Basch (1978) e Weil sugerem dois tipos de mecanismos de interação: desidratação e cross-linking.

2.6.2.1 MECANISMO DE DESIDRATAÇÃO E FORMAÇÃO DE CAMADA CARBONÁCEA

Esse mecanismo tem sido amplamente relacionado aos compostos que contém fósforo em sua constituição. A interação de compostos fosforados em polímeros é mais acentuada naqueles que possuem hidroxilas em sua constituição, 2% de composto fosforado para polímeros de celulose e 5-15 em poli olefinas (LYONS, 1970). Sugere-se que entre 50-99% dos derivados do fósforo devam ser perdidos através de evaporação, na forma de óxidos.

2.6.2.2 MECANISMO DE CROSS-LINKING E FORMAÇÃO DE CAMADA CARBONÁCEA

O cross linking como mecanismo produtor de camada carbonácea já é amplamente reconhecido para o caso da pirólise da celulose (BACK, 1967). Em muitos casos acredita-se que a formação de cross-linking resulta na redução da flamabilidade dos polímeros (KHANNA e PEARCE). Recentemente foram desenvolvidos estudos em relação à utilização de compostos organometálicos na formação de crosslinking e conseqüentemente camada carbonácea para poliésteres (SIRDESAI E WILKIE, 1987). Essas reduções na flamabilidade de polímeros ocorrem devido a estabilização da estrutura devido a formação de ligações covalentes entre as cadeias, muito mais fortes que as ligações hidrogênio. Para que ocorra a pirólise tais ligações devem ser quebradas, logo quanto mais difícil de quebrar as ligações, mas estável será a molécula. Entretanto sabe-se também que baixas proporções de cross linking podem reduzir a estabilidade térmica, pois essas ligações aumentam a distância entre as cadeias, enfraquecendo e quebrando as ligações hidrogênio (HORROCKS e PRICE, 2001)

Segundo Roderig et al. (1975), para a celulose observa-se a formação de auto-crosslinking devido a formação de pontes de éter-oxigênio a partir os grupos hidroxila adjacentes, (RODERIG et al. (1975). Kashiwagi (1994) sugere que o cross linking pode aumentar a viscosidade do meio polimérico na zona de combustão, reduzindo a velocidade de transporte de produtos combustíveis da pirólise para a chama.

2.7 RETARDANTES À CHAMA

A utilização de retardantes à chama em formulações de materiais poliméricos têm-se tornado um método bastante empregado pelas indústrias com o objetivo de viabilizar a utilização de polímeros que apresentam elevada flamabilidade de maneira mais segura. Existem diversos tipos de compostos retardantes já estudados os quais podem ser divididos em dois grandes grupos: compostos halogenados e compostos livres de moléculas halogenadas.

Os compostos retardantes à chama são substâncias que tendem a aumentar o tempo que um material polimérico leva para iniciar o seu processo de combustão ou tornam a propagação da chama mais lenta, depois que já se iniciou a combustão.

A combustão de material polimérico passa por algumas etapas, chamadas de aquecimento, pirólise, ignição e propagação da chama. No início, ocorre um aumento da temperatura do material polimérico de acordo com o calor fornecido por uma fonte. Quando a temperatura do polímero excede um valor crítico que depende das características de cada material, ocorre a decomposição (pirólise). A decomposição depende, sobretudo da estrutura química do polímero, do processo oxidativo envolvido e do nível de oxidação das moléculas de monômero, oligômero e outras moléculas orgânicas de baixo peso molecular que restam no meio (BROSSAS, 1989). Quando se atinge certa taxa de evolução dos produtos voláteis que seja suficiente para formar uma mistura inflamável com o oxigênio, a chama aparece (BROSSAS, 1989). Ocorre então a oxidação térmica na chama (fase gasosa) e no resíduo (fase condensada). Enquanto houver geração de calor pela fase gasosa e condensada, alimentação da fonte de ignição e oxigênio o processo de propagação continua. Este processo depende essencialmente da composição dos produtos gasosos da degradação (LU e HAMERTON, 2002).

Algumas características como pouca geração de fumaça, não geração de gases tóxicos, baixa toxicidade, fácil incorporação, baixa corrosão, entre outras, são desejáveis para que uma substância retardante à chama. 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. Os compostos retardantes a chama podem atuar tanto na fase vapor quanto na fase condensada através de mecanismo químico e/ou físico, interferindo no processo de combustão durante o aquecimento, pirólise, ignição ou propagação da chama (LU e HAMERTON, 2002). A incorporação de enchimentos atua como diluidor do polímero e reduz a concentração de gases de decomposição. O fósforo também pode atuar na fase condensada, promovendo a formação de carbonáceos na superfície, o qual atua como barreira inibindo produtos gasosos que vem da difusão para a chama e como protetor da superfície polimérica contra o calor e o ar.

Outra categoria de mecanismos retardantes a chama é aquela conhecida como “intumescentes”, na qual os materiais incham quando expostos ao fogo ou calor para formar uma espuma porosa, usualmente carbonáceos, o qual atua como barreira contra o calor, ar e produtos da pirólise (LE BRAS et al., 1999; ASLIN, 1989). Em uma formulação de compostos intumescentes, usualmente há um agente formador de carbonáceo, um catalisador para formação de carbonáceo e um agente

espumante. Às vezes é desejável o uso de sinergismo para combinação dos mecanismos que envolvem mais de um componente.

Um exemplo disso são os fosfatos de melamina, o qual executa três papéis, agente espumante, catalisador e agente formador de carbonáceo ao mesmo tempo. Átomos halogenados compõem uma das categorias mais amplamente utilizadas de materiais retardantes a chama, em particular para polímeros usados em matrizes poliméricas orgânica ou em equipamentos eletrônicos, entretanto formam haletos de hidrogênio tóxicos durante a combustão e corroem componentes metálicos (LU e HAMERTON, 2002).

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 através de copolimerização com um retardante à chama na cadeia ou como um grupo pendente (ramificação) (CAMINO e LUDA DI CORTEMIGLIA, 1991). A modificação de polímeros existentes, adicionando retardantes à chama tem se mostrado mais favorável, devido ao fato da retardância à chama 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 (LU e HAMERTON, 2002).

2.7.1 RETARDANTES À CHAMA HALOGENADOS

Trata-se da categoria de retardantes à chama mais antigos. São compostos halogenados à base de cloro ou bromo, podem atuar em conjunto com outras substâncias gerando um efeito sinérgico. Um exemplo de sistema de retardantes à chama muito utilizado é dos compostos halogenados enriquecidos com trióxido de antimônio (CAMINO e LUDA DI CORTEMIGLIA, 1991). Muitos compostos metálicos que não possuem características de retardante à chama quando sozinhos podem aumentar significativamente as propriedades de retardância à chama de polímeros quando em conjunto com compostos

halogenados (CAMINO e LUDA DI CORTEMIGLIA, 1989). Compostos retardantes à chama baseados em compostos halogenados, quando aquecidos, liberam haletos metálicos voláteis que são conhecidos como inibidores de chama. Devido a sua eficácia, apenas pequenas quantidades de retardantes à chama são necessárias para uma boa eficiência. O mecanismo das reações que produzem voláteis inibidores de chama não é bem compreendido ainda. Os halogenados apresentam excelente desempenho contra a propagação de chamas e têm fórmulas adaptáveis a quase todos os polímeros. Por outro lado, trazem efeitos colaterais indesejáveis. Eles têm em suas fórmulas componentes poluentes, além de nos incêndios produzirem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos – as mortes provocadas por intoxicação pela fumaça são, em vários casos, mais numerosas do que as provocadas por queimaduras. Kaspersma et al. (2002) estudaram o mecanismo de retardância a chama de compostos alifáticos de bromo em polipropileno e poliestireno. Costa e Camino (1985) estudaram o efeito da presença de cloroparafinas na composição de produtos voláteis da degradação do poliestireno (COSTA e CAMINO, 1985). Costa e Camino. (1986) também estudou a degradação térmica do poli(α -metilestireno) modificado com clorometoxiforforil ou grupos 1,1-difeniletíl. Estes estudos são apenas alguns exemplos, existem inúmeros estudos com compostos clorados (COSTA e CAMINO, 1980, 1982 e 1985) e bromados (JAKAB, 2003; PRICE et al., 1987; LUDA DI COTEMIGLIA, 1987) realizados.

Existem alguns sistemas de retardantes bastante utilizados e que tem sua eficácia comprovada através de diversos estudos. Serão citados neste trabalho os sistemas clássicos.

2.7.1.1 SINERGISMO ANTIMÔNIO-HALOGÊNIO

O sistema antimônio-halogênio tem sido amplamente estudado e utilizado para uma variedade de polímeros como poliéster, poliamidas, poliolefinas, poliestireno, entre outros (KHANNA e PEARCE).

Estudos em relação ao mecanismo de ação deste sistema de retardantes mostram que ambas as fases, gasosa e condensada, são responsáveis pela eficiência do conjunto de compostos (HASTIE, 1973; HASTIE e MCBEE, 1975). Acredita-se que durante a pirólise ocorra a liberação de haletos de hidrogênio na decomposição do composto halogenado ou através da interação com o trióxido de antimônio e/ou polímero. A molécula HX reage com o Sb_2O_3 produzindo SbX_3 ou

SbOX (HASTIE, 1973; HASTIE e MCBEE, 1975). Estudos demonstram que o principal efeito ocorre na fase gasosa. Os haletos de antimônio, após saírem da fase gasosa, reagem com moléculas de hidrogênio produzindo varias espécies como: HX, SbX, SbX₂ e Sb. O antimônio reage com moléculas de oxigênio, água e radicais hidroxila, produzindo SbOH e SbO, moléculas responsáveis por retirar átomos de H. SbX₃ reage com água produzindo SbOH e HX. Ainda é produzida uma fina camada de óxido de antimônio e antimônio elementar na chama ambos responsáveis por catalisar a recombinação de radicais hidrogênios. Os haletos de antimônio ainda são responsáveis por retardar a saída de halogênios da chama, aumentando assim sua concentração e diluindo a chama. (BASCH e LEWIN, 1973; LEWIN e BASCH, 1977)

2.7.1.2 SINERGISMO ENTRE COMPOSTOS CONTENDO BROMETOS E ORGANOFOSFORADOS

O efeito sinérgico destes compostos vem sendo amplamente explorado em diversas publicações (BALLISTRERI et al., 1983; PAPA et al., 1972). Um exemplo de sistema de retardância é o polímero poliacrilonitrila em conjunto com o hexabromodecano e o polifosfato de amônio (BALLISTRERI et al., 1983). Estudos demonstram que este sistema atua via mecanismo de intumescência, onde os aditivos bromados atuam como agente de inchamento, criando uma camada carbonácea. Este é um dos primeiros estudos que relacionam a atuação dos compostos bromados na fase condensada (PAPA et al., 1972). A partir destas constatações é possível observar que os compostos bromados podem atuar através de mecanismos antes desconhecidos, em outra gama de polímeros e sistemas. Roderig et al. (1975) Desenvolveram estudos relacionados à blenda policarbonato-polietileno tereftalato (PC-PET) aditivada com trifenilfosfato (TFF) e policarbonatos bromados. Estudos sugerem que a atuação conjunta destes dois compostos aumenta consideravelmente o efeito retardante à chama (GREEN, 1993; DOMBROWSKI, 1996). Existem suspeitas de que ocorra o aparecimento de camadas carbonáceas ocasionadas pelos compostos bromados, onde estes atuariam como agente de expansão em um processo de intumescência, não deixando de atuar como seqüestrador de radicais na fase gasosa.

Foi recentemente sugerido que os compostos fosforados podem vir a serem os substitutos do antimônio em processos de sinergia com halogênios. (PEARCE, 1990; DOMBROWSKI, 1996)

2.7.2 RETARDANTES À CHAMA LIVRES DE COMPOSTOS HALOGENADOS

Existem diversos compostos retardantes à chama livres de moléculas halogenadas. Um exemplo são os compostos inorgânicos, os quais atuam através da formação de barreiras físicas quando adicionados ao polímero. Esse tipo de molécula pode ser formada por derivados do fósforo, cargas inorgânicas ou melaminas, entre outros, que geram menos fumaça e geralmente não produzem gases tóxicos. As argilas organofílicas também estão inclusas nessa categoria de retardantes à chama. Moléculas orgânicas livres de halogenados são bastante utilizadas.

2.7.2.1 ARGILAS ORGANOFÍLICAS – NANOCOMPÓSITOS

Compostos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos especiais são de grande interesse devido a suas aplicações em indústrias automobilísticas, indústrias dos setores elétricos e eletrônicos. O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas pode oferecer uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos como também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável (LU e HAMERTON, 2002), reduzir a flamabilidade (LABA, 1993) e ocasionar um aumento das propriedades de barreira (WANG et al., 1996; CHO et al., 2000; SANTOS, 1989; FU e QUTUBUDDIN, 2001). Os nanocompósitos de polímeros e silicatos têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos (FU e QUTUBUDDIN, 2001). Diversos materiais inorgânicos têm sido estudados, tais como a montmorilonita para o poliestireno (FU e QUTUBUDDIN, 2001 e 2000), para o polimetilmetacrilato (LAACHACHI, 2005), para poliamida (JANG e WILKIE, 2005), para o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (WANGA et al., 2004).

2.7.1.2 COMPOSTOS COM PROPRIEDADES DE INTUMESCÊNCIA

São compostos retardantes à chama, os quais sob ação do calor produzem uma estrutura celular espumosa carbonácea a qual protege o material da ação da chama. A fonte carbonácea é um substrato orgânico rico em carbonos que possui grupos funcionais, os quais produzem material carbonáceo na presença de calor por conta própria ou na presença de um agente promotor de carvão. O polímero que possui grupos funcionais pode funcionar como uma fonte carbonácea. O agente promotor carbonáceo geralmente é um ácido inorgânico liberado no aquecimento. Comercialmente costuma se utilizar o polifosfato de amônio o qual gera o ácido polifosfórico. A espuma é gerada através dos gases envolvidos na reação (CAMINO et al., 1991). Um mecanismo sugerido para este tipo de retardante à chama acredita que a camada carbonácea atua como uma barreira contra o calor e transferência de massa entre os limites da fase condensada e fase gasosa. Alguns compostos como o APP e o pentaeritritol (PER), quando misturados formam o pentaeritriol difosfato, o qual atua como intumescente em temperaturas elevadas (CAMINO et al., 1991).

A gama de organofosforados que contém retardantes a chama é bastante grande e versátil, uma vez que os elementos existem em diversos estados de oxidação. Fosfinas, Óxidos de fosfina, compostos fosfonados, fósforo vermelho elementar e fosfatos são usados como retardantes a chama (LU e HAMERTON, 2002). Os retardantes à chama organofosforados do tipo reativo são os mais atrativos. Todos estes compostos formam cadeias poliméricas completas ou parte de cadeias copoliméricas através de ligações covalente. Estes compostos podem ser incorporados nas cadeias poliméricas através de homopolimerização, copolimerização, modificação da superfície ou blendas. Os organofosforados executam sua retardância à chama na fase condensada, através do aumento de resíduos carbonáceos. Existem dois mecanismos de formação de carbonáceos. O primeiro redireciona as reações químicas envolvidas a favor das reações que geram preferencialmente carbono ao invés da formação de CO ou CO₂ e o segundo envolve a formação de uma superfície carbonácea protetora.

Laoutid et al. (2003) estudaram o encapsulamento do fósforo vermelho com óxido de alumínio em poli(etileno tereftalato) numa composição de 50 % m/m de cada componente devido ao composto ser retardante a chama efetivo em baixas porcentagens em polímeros e a existência de sinergismo (RIVA et al., 2003). Chen et al. (2005)

sintetizaram o composto PPPBP (poli(2-hidroxi propileno spirocíclico pentaeritritol bisfosfonado) e utilizou-o em várias concentrações como retardante à chama organofosforados para o PET, sendo que o percentual ideal de PPPBP a ser adicionado no PET foi de 8,7% (CHEN et al., 2005). Riva et al. (2003) estudou a combinação dos seguintes sistemas intumescentes: APP-PA6 (polifosfato de amônio – poliamida 6) com $Mg(OH)_2$, o qual é usualmente utilizado como retardante à chama para poli (etileno-co-vinil acetato) (EVA) e observou que o sistema APP-PA6 com $Mg(OH)_2$ interfere no aquecimento quando introduzido dentro de uma mistura intumescente de EVA 24% VA, PA6. O sistema reage sob aquecimento, formando sal nos sítios ácidos que surgem no APP depois da liberação de NH_3 , e isso reduz a eficiência da retardância a chama dos aditivos (RIVA et al., 2003). Gandi et al. (1992) estudaram os sistemas fósforo e poliálcool como retardantes à chama para o polietileno em associação, em alguns casos, com resina formo-p-cresólica. O fósforo foi utilizado na forma de ácido polifosfórico ou P_2O_5 . Utilizaram-se duas rotas, onde na primeira foi sintetizado o éster polifosfórico do poliálcool, antes da incorporação dentro do polímero. Na segunda rota, os reagentes foram adicionados no mixer enquanto o polímero se processava. A segunda rota foi a que apresentou melhores resultados (GANDI et al., 1992).

2.7.3 RETARDANTES À CHAMA ORGANOFOSFORADOS E INTUMESCENTES PARA O POLIESTIRENO

Beach et al. (2008) estudaram alguns compostos retardantes à chama quanto a sua contribuição na fase condensada e gasosa. Entre os compostos investigados estão o óxido de trifetilfosfina (TFFO), Trifenil fosfato (TFF), Sulfato de trifetilfosfina (TFFS) e enxofre. Enxofre e TFF foram escolhidos devido a sua boa performance quando ambos retardantes à chama formam uma blenda com o poliestireno (PRINDLE et al., 1998). Uma retardância à chama efetiva do poliestireno pode ser atingida através da combinação da atividade da fase gasosa e fase condensada. Experimentos realizados confirmaram que o TFF e TFFO são ativos na fase gasosa, onde o enxofre apresenta um nível menor de atividade. A atividade da fase condensada é a parte chave da retardância a chama para o enxofre, baseada no aumento da degradação do poliestireno. Em contrapartida, os retardantes à chama fosforados TFF, TFFO e TFFS não apresentaram aumento da degradação. Observou-se também através dos dados o sinergismo entre os compostos enxofre/TFF

formando blenda com o poliestireno, o qual ocorreu devido ao aumento da degradação do poliestireno pelo enxofre (BEACH et al., 2008). Price et al. (2005) estudaram o comportamento da combustão do poliestireno como retardante à chama através da incorporação de compostos fosforados. Foi utilizado na incorporação dos fosforados, tanto o método reativo quanto o método aditivo. Através dos dados observou-se que o método reativo obteve um aumento da formação carbonácea durante a combustão devido ao mecanismo da fase condensada. A retardância à chama pelo método aditivo ocorreu apenas na fase vapor através das interações químicas e físicas. A maior vantagem apresentada pelo método reativo foi a não mudança das propriedades físicas e químicas dos homopolímeros. O composto fosforado foi de grande importância em termos da retardância à chama alcançada. As espécies fosfonadas foram mais efetivas que os fosfatos (PRICE et al., 2005). Czégény et al. (2008) investigaram os efeitos dos compostos polifosfato de amônio (APP), tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito (TBP) e ácido polifosfórico (PPA) como retardantes à chama através de ensaios de decomposição térmica para alguns polímeros, entre eles o poliestireno. Os efeitos dos compostos APP e PPA mostraram-se significantes na decomposição térmica do polímero. As formações carbonáceas para polímero-APP e polímero-PPA aumentaram consideravelmente. A estabilidade térmica do poliestireno na presença de APP e PPA aumentou 17 e 28°C respectivamente. Os resultados mostraram a influência do PPA na habilidade de doar elétrons do grupo fenil tendo um significativo efeito na distribuição da decomposição térmica do produto do poliestireno (CZÉGÉNY et al., 2008). Nail et al. (1989) estudaram amostras de poliestireno modificadas, onde grupos funcionais fosforados foram colocados no final das cadeias de poliestireno, e como blocos no meio da cadeia. Os dados revelaram que a retardância à chama do grupo fosforado foi dependente da sua natureza e posição na cadeia polimérica. Para o PS, os grupos colocados nas terminações das cadeias poliméricas reduziram a resistência térmica. Os grupos colocados no meio das cadeias não afetaram nem positivamente, nem negativamente a resistência térmica (NAIL et al., 1989).

2.7.3.1 MECANISMO EM FASE CONDENSADA

Existem diversas evidências em estudos realizados que demonstram que os compostos fosforados podem aumentar a formação de camadas carbonáceas. A formação de camadas carbonáceas significa que menos material está sendo queimado. Durante a formação de

camadas carbonáceas ocorre também a liberação de água, diluindo os gases combustíveis. A camada carbonácea pode ainda proteger as camadas mais profundas do polímero e as reações envolvidas na formação carbonácea são geralmente endotérmicas (HORROCKS e PRICE, 2001). Pode-se observar uma elevada retardância a chama se a camada carbonácea for resistente a oxidação. Mesmo que a camada não resista à oxidação, a presença de compostos fosforados tende a inibir a completa oxidação do carbono a dióxido de carbono, resultando numa retardância da formação de calor na reação. Além de proporcionar um aumento considerável na formação da camada carbonácea, os retardantes a chama fosforados podem revestir a camada e ajudar assim a prevenir a queima ou latência através de obstrução superficial (HORROCKS e PRICE, 2001).

2.7.3.2 MECANISMO EM FASE GASOSA

Os compostos voláteis provenientes de organofosforados têm demonstrado ser eficientes inibidores (ROSSER et al., 1966; MCHALE, 1969). Estudos realizados mostraram que o trifenilfosfato e o óxido de trifenilfosfina, quando expostos a chama são particionados em espécies menores como P_2 , PO, PO_2 e HPO_2 . (HASTIE e BONNELL, 1980; HASTIE, e MCBEE, 1975) Essas espécies causam a redução da concentração de átomos de hidrogênio na chama, ocasionando a extinção da chama. A etapa química da chama a ser inibida envolve a reação de um átomo de hidrogênio com uma molécula de oxigênio resultando em um radical hidroxila e um átomo de oxigênio. Acredita-se que este seja a mesma etapa a ser inibida pelos compostos halogenados onde ocorre o “seqüestro” dos átomos de hidrogênio (HORROCKS e PRICE, 2001). Para compostos oxido organofosforados o mecanismo de atuação parece se concentrar na fase gasosa predominantemente, devido a baixa reatividade destes na maioria dos mecanismos químicos de fase condensada (WEIL et al., 1979). O mesmo ocorre para triarilfosfatos em blendas com poliestireno de alto impacto (HIPS) e polipropileno, onde a atividade inibidora principal ocorre na fase gasosa. Já para poliuretanos, o mecanismo em fase condensada predomina e a inibição mostrou-se mais efetiva que no mecanismo de fase gasosa. Logo se pode concluir que a eficiência de inibição em fase gasosa ou condensada está diretamente relacionada ao substrato utilizado na blenda e sua propensão a liberação de combustível volátil e formação de camada carbonácea.

Mesmo utilizando o trifenilfosfato mais volátil possível, observa-se que o mecanismo em fase gasosa não é o único responsável pela

inibição. Estudos apresentaram a blenda HIPS com poli(2,6-óxido de dimetilfenileno) (PPO) , onde parte do TFF fica retido e promove o rearranjo do PPO para um polímero hidroxifenileno benzílico o qual aumenta a formação de camada carbonácea (BOSCOLETO et al, 1998).

O mecanismo em fase gasosa não envolve apenas a atuação química na chama. É possível obter uma atuação física na inibição da chama baseada na capacidade calorífica e calor de vaporização e ainda, possivelmente uma dissociação endotérmica na fase gasosa. Larsen et al (1979) estudaram os aspectos físicos da retardância à chama no mecanismo em fase gasosa e observaram que, os compostos fosforados contribuem nos aspectos físicos da inibição no meio gasoso devido ao seu calor de vaporização e capacidade calorífica

2.8 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica abordando-se os assuntos relacionados ao presente trabalho. Conclui-se que apesar dos avanços existentes na obtenção de materiais poliméricos com características de retardância à chama, os aditivos, cargas e/ou coadjuvantes empregados são, na sua maioria, compostos halogenados ou baseados em argilas organofílicas. O emprego de agentes intumescente é relativamente recente e não foi possível localizar processos de polimerização em suspensão para a obtenção de poliestireno ou poliestireno expansível que fizesse uso de tais compostos. No capítulo 3 são descritas as metodologias, insumos e equipamentos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

3. DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Este capítulo encontra-se dividido em quatro grandes partes para facilitar a compreensão, sendo que no item 3.1 será feita uma abordagem do sistema de organização dos experimentos, no item 3.2 serão citados os reagentes utilizados, no item 3.3 as unidades de produção de polímero e moldagem e finalmente no item 3.4 serão abordadas as técnicas de análise do produto obtido.

3.1 SISTEMA DE ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos foram agrupados em três grandes fases sendo a fase 1 o período de pré teste, a fase 2 o período de teste e a fase 3 o período de modificação. Na fase 1 foi utilizado como radical iniciador da reação de polimerização o Trigonox 141. Foram testados cinco tipos de compostos retardantes à chama em poliestireno cristal, onde os compostos foram agregados a uma formulação de reações de polimerização para formação de poliestireno cristal. Análises como TGA e flamabilidade foram aplicadas a corpos de prova preparados com os produtos obtidos. Através das análises foi possível concluir qual o composto retardante à chama apresentou melhor desempenho perante os demais. O composto selecionado foi então aplicado na segunda fase, a qual consistiu em refazer a formulação, agregando mais um composto retardante à chama previamente definido. Nesta fase também foi agregado o pentano, composto utilizado como agente expensor para a produção de poliestireno expandido. As análises anteriormente citadas foram novamente realizadas, agora para o polímero expandido. Na terceira fase foram utilizados os dois compostos retardantes à chama da segunda fase, porém a formulação sofreu algumas alterações, sendo a mais significativa a do radical iniciador. Na primeira e na segunda fase utilizou-se o trigonox 141 como iniciador e na terceira fase testou-se a formulação para um conjunto de iniciadores, peróxido de di-benzofila (BPO) e peróxido de terc-butila (PTB). O produto final obtido foi o poliestireno expansível, no qual foram executadas todas as análises anteriormente citadas. Na tabela 3.1 observa-se um resumo da metodologia de organização dos experimentos.

Tabela 3.1 - Organização dos experimentos

Fase	Iniciador	Retardante à chama	Tipo de PS	Finalidade
1	Trigonox 141	Organofosforado	Cristal	Testar eficácia no PS
2	Trigonox 141	Organofosforado e sulfurado	Expandido	Testar eficácia no EPS
3	BPO + PTB	Organofosforado e sulfurado	Expandido	Testar eficácia no EPS

3.2 REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes aqui descritos foram utilizados como recebidos. O monômero estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda., adquirido pela Innova S.A., com grau de pureza superior a 99,5%, contendo o inibidor p-ter-butilcatecol na concentração de 12 ppm. Como iniciadores, foram empregados o peróxido de di-benzoíla (BPO), adquirido da Akzo Nobel com pureza de 75% e 5,0% de oxigênio ativo, peróxido de terc-butila (PTB) e o trigonox 141. O agente estabilizante utilizado foi o poli(vinil pirrolidona), PVP, com valor K-90 e com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/mol, fornecido pela Termotécnica Químicos Ltda. Como meio contínuo utilizou-se água destilada. Com a finalidade de manter a atmosfera da reação de polimerização inerte, foi utilizado nitrogênio gasoso, fornecido pela empresa AGA. Foram utilizados os sais sulfato de magnésio e tetrapirofosfato de sódio. Os compostos retardantes a chama utilizados foram o trimetilfosfato, o trifenilfosfato, o sulfato de trifenilfosfina e o enxofre, todos adquiridos na Sigma-Aldrich; o hexabromociclododecano, fornecido pela Termotécnica Ltda.; e o Fosflam, composto comercial fornecido pela Focus Química.

3.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS

As unidades experimentais utilizadas neste trabalho estão alocadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

(EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A descrição das unidades experimentais será dividida em duas partes. A primeira parte corresponde à polimerização em suspensão nos reatores de 1000mL e 5000mL e a segunda parte corresponde a expansão das partículas e moldagem através da unidade experimental.

3.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO A

Na unidade experimental A foram executadas as reações da primeira fase dos experimentos. Nesta unidade experimental realizou-se a polimerização suspensão com reator de 1000mL. Nesta unidade experimental realizou-se a polimerização em suspensão do estireno utilizando um reator do tipo batelada, encamisado, agitado, construído em vidro de borossilicato, sem chicanas com diâmetro de 100 mm e volume de 1 litro, marca FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratórios Ltda. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias do condensador, da haste do agitador, termopar tipo J, da marca Ecil, em contato direto com o meio reacional e exibe o valor da temperatura em °C, um orifício que permite acesso ao meio reacional para carregar os reagentes e realizar amostragens, além de um orifício que possui um tubo de vidro por onde é injetado nitrogênio a fim de tornar o meio reacional livre de oxigênio, inibidor da polimerização. A agitação é realizada por um impelidor do tipo hélice tripla com diâmetro total de 60 mm (Fisatom Equipamentos Científicos Ltda) acoplado a um tacômetro digital da marca TacoTron, modelo modelo TD2004-C com sensor óptico, e controlada por um inversor de frequência da marca juline-WEG, conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv da marca Eberle, com faixa de agitação podendo variar de 0 a 4000 rpm e precisão de +/- 5 rpm. A haste possui uma inclinação de 20° em relação à posição vertical, minimizando o efeito do vórtice. O vórtice é gerado pela ausência de chicanas no reator e sua presença dificulta a turbulência no meio reacional, necessária à manutenção da dispersão na fase de polimerização em suspensão. A distância entre o impelidor do agitador e o fundo do reator assim como a distância entre a sua lateral é de 20 mm. O controle de temperatura é realizado por meio do banho termocriostático modelo MQBTCA-100, da marca Microquímica Equipamentos Ltda, possuindo um sistema de controle proporcional-integral-derivativo (PID). A água do banho circula em sistema fechado através de mangueiras conectadas à entrada e saída da camisa do reator. Na figura 3.1 é possível observar a unidade experimental A.

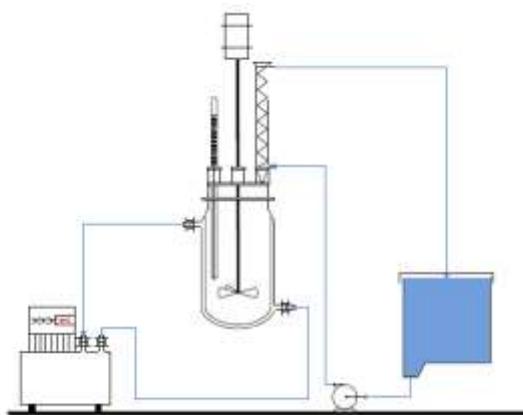


Figura 3.1 – Unidade experimental A
Fonte: Coan (2008)

Além desses equipamentos, está disponível um reservatório de nitrogênio gasoso conectado ao reator por uma tubulação de aço inox, sendo que sua alimentação é controlada por meio de uma válvula manual. Para evitar que o nitrogênio injetado arraste vapores do monômero, se utiliza um condensador resfriado com água conectado a um dos orifícios do reator. Durante o processo, o monômero estireno, juntamente com o restante dos compostos orgânicos, foi adicionado à fase contínua (água) contida no reator, a temperatura de 30°C. O iniciador foi previamente dissolvido no estireno, e o agente estabilizante adicionado durante o processo reacional, na temperatura de 90°C. A primeira reação a ser executada foi a de polimerização em suspensão do poliestireno puro, com o objetivo de ajustar os parâmetros reacionais. Após conhecidos e ajustados os parâmetros da reação de obtenção do poliestireno virgem, foram realizadas separadamente reações com adição dos compostos organofosforados. Para cada reagente foram realizadas reações com adição de uma concentração igual a 5% em massa de retardante à chama em relação à massa de estireno. As concentrações dos reagentes utilizados no processo de polimerização do poliestireno virgem e as condições de agitação e temperatura foram mantidas. Os compostos retardantes a chama foram dissolvidos no monômero estireno, fase orgânica, antes de ser adicionado à fase contínua contendo água.

3.3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL B

Na unidade experimental B foram executadas as reações de segunda e terceira fase. Esta unidade foi utilizada para realizar o processo de ampliação de escala. O sistema de trabalho é semelhante ao utilizado na unidade experimental A. Consiste em um reator de aço inox encamisado, conectado a um banho termocriostático Huber, o qual contém um fluido sintético que passa através da camisa realizando o aquecimento e resfriamento do sistema. O controle de temperatura interna do reator é realizado através de um termopar conectado a uma placada de aquisição de dados e um computador para registrar os dados. O controle de agitação é realizado por um controlador de frequência ligado a um motor. O procedimento experimental foi parcialmente semelhante ao operado no reator de 1 litro, diferindo em alguns aspectos. Durante o processo de polimerização duas etapas de adição de reagente foram agregadas, a adição do pentano como agente de expansão e o segundo composto retardante à chama, o enxofre. Inicialmente a fase orgânica (iniciadores, monômero, retardantes à chama) foi pré dissolvida em uma capela através de agitação mecânica e em temperatura ambiente. No reator a fase aquosa (sais e água) também foi pré dissolvida. A fase orgânica foi então adicionada ao reator com temperatura de 30°C. Aos 90°C foi adicionado o agente estabilizante PVP K-90, o reator foi fechado e pressurizado com 1,5 kg.f.cm⁻². A reação prosseguiu, atingindo a temperatura de 105°C, onde foi injetado o agente expansor, o pentano ainda durante a polimerização, um tempo após a partícula atingir o PIP, com o objetivo de reduzir o tempo de reação aproveitando as condições em que a partícula se encontra neste ponto, ou seja, não completamente polimerizada, facilitando a entrada do pentano. Após a injeção do agente expansor a reação prosseguiu até a completa polimerização. O reator foi completamente resfriado (30°C), despressurizado e aberto. O enxofre foi adicionado ao sistema e novamente o reator foi pressurizado com 7 kg.f.cm⁻² e reaquecido até 105°C por 1 hora. Após a obtenção do polímero, este foi lavado com água destilada para retirada de resíduo de reação e seco através de sistema de bomba de sucção a vácuo. Na figura 3.2 é possível visualizar a unidade experimental e na figura 3.3 se observa o banho termocriostático Huber.



Figura 3.2 – Unidade experimental B



Figura 3.3 – Banho termocriostático Huber

3.3.3 UNIDADE DE EXPANSÃO

A unidade de expansão consiste de um equipamento com entrada de vapor saturado e saída do mesmo para o ambiente. O vapor é fornecido através de uma caldeira. No equipamento está instalado um termopar para controle de temperatura. O polímero foi previamente pré expandido em uma estufa regular à 100°C durante 20 minutos. Em seguida o produto foi adicionado em um compartimento de metal de formato retangular, com as seguintes medidas 10cm x 10cm x 20cm. O objetivo principal foi confeccionar uma peça de EPS moldado com as medidas da caixa metálica para posteriormente elaborar peças para análise de flamabilidade. A densidade das peças confeccionadas foi controlada através da massa de poliestireno cristal adicionado, porém para os ensaios de flamabilidade esse controle não precisa ser excessivamente rigoroso. Na figura 3.4 é possível observar o sistema de expansão e na figura 3.5 molde metálico para EPS.



Figura 3.4 – Sistema de expansão



Figura 3.5 – Molde metálico para EPS

3.4 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

Com o objetivo de avaliar as características do polímero obtido, algumas análises foram realizadas. A metodologia utilizada em cada análise será descrita a seguir.

3.4.1 ANÁLISE CINÉTICA (MÉTODO GRAVIMÉTRICO)

A análise da cinética das reações de polimerização é de grande importância na avaliação da influência da adição dos compostos retardantes à chama na velocidade de polimerização do poliestireno. Uma maneira simples de verificar esta influência é através da análise gravimétrica do produto. A análise foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa as reações de polimerização foram realizadas em ampolas imersas em um banho termostático à temperatura de 90 °C (temperatura da reação). As ampolas foram retiradas do banho termostático e mergulhadas em um banho de gelo/etanol (quench) para interromper o processo de polimerização. Este processo ocorreu a cada quinze minutos até que a última ampola fosse retirada com quatro horas de reação.

Na segunda etapa deste processo, placas de Petry foram preparadas para receber o polímero e o mesmo procedimento foi tomado para todas as ampolas. Primeiramente a placa foi pesada, e em seguida recebeu uma pequena quantidade de inibidor, p-Benzoquinona (0,01g), para evitar que a reação de polimerização continuasse. Então a amostra foi retirada da ampola e colocada na placa de Petry. Esta placa foi novamente pesada, agora com a amostra. A amostra foi diluída com tolueno e em seguida levadas a uma estufa, com o objetivo de retirar todo o monômero remanescente. Quando as placas exibiram pesos constantes, foi considerada a evaporação total do solvente e do monômero residual. Por diferença de massa foi determinada a curva de conversão 'versus' o tempo para a amostra analisada e comparado com a análise obtida a partir do poliestireno puro. Todos os compostos retardantes à chama foram analisados em reação com o PS através do método gravimétrico. Com os dados obtidos foi possível traçar uma estratégia em relação aos tempos de adição de cada retardante à chama.

3.4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

As análises granulométricas foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. As partículas de poliestireno foram submetidas à técnica de peneiramento através de um conjunto de peneiras circulares da série padrão Tyler, marca Bertel, com dez peças.

O objetivo da análise é determinar a distribuição de tamanho de partículas do polímero produzido. Para realizar o procedimento é utilizado um conjunto de peneiras, série Tyler da marca Bronzinox, com dispositivo vibratório, dispostas verticalmente. O produto das bateladas foi adicionado ao conjunto de peneiras selecionadas e deixado por 20 minutos no agitador de peneiras. Depois de separadas as frações de cada peneira foram pesadas para ser feito o gráfico da distribuição de tamanho das partículas das reações. As peneiras foram selecionadas de forma a avaliar se a maior fração do produto se encontra dentro do diâmetro de aplicabilidade industrial, uma vez que o material muito fino ou muito grosso não possui uma aplicação direta na indústria, tende dessa forma que serem reprocessados ou reciclados.

A técnica consiste em acomodar as peneiras umas sobre as outras presas a um sistema vibratório por um tempo determinado. As peneiras são acomodadas na ordem decrescente, ou seja, da maior abertura até a menor. Quando o tempo estipulado termina, as frações ficam retidas nas

peneiras de acordo com seu diâmetro e em seguida são mensuradas. Essas frações de amostras retidas nas peneiras foram mensuradas numa balança analítica da marca GEHAKA modelo BG 200 com precisão de $\pm 0,01\text{g}$. As peneiras utilizadas encontram-se descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Série de peneiras utilizadas nos experimentos.

Malha	Abertura (μm)
8	2360
10	1680
14	1180
16	1000
24	710
28	590
48	300
Fundo	Abaixo de 300

A DTP é um dos fatores determinantes para a aplicação do polímero formado. A obtenção de partículas de polímeros fora de especificação pode dificultar o processamento nas etapas de extrusão e transformação, acarretando sérios prejuízos à qualidade do produto final, YUAN et al. (1991). A faixa de interesse situa-se entre 300 μm e 1300 μm .

3.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas foram conduzidas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 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 uma faixa de aquecimento de 0 à 600°C ,

com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

3.4.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO A GEL – ANÁLISE DE MASSA MOLAR

As análises de cromatografia de permeação a gel foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Os métodos de determinação da massa molar dos polímeros fornecem os valores de massa molar média numérica, média ponderal ou viscosimétrica média, dependendo da técnica. A Cromatografia de Permeação em Gel, também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho, permite a determinação simultânea da massa molar média numérica, ponderal média e, também, da distribuição de massa molar.

A Cromatografia de Permeação em Gel corresponde à técnica de separação por tamanho molecular. A análise é feita em uma coluna recheada de partículas contendo poros de diversos tamanhos. O volume total da fase móvel corresponde ao volume de poros (volume ocupado pela fase móvel) mais o volume intersticial (volume ocupado pela fase móvel fluindo entre as partículas). Uma solução contendo moléculas de polímero de diversos tamanhos é injetada na coluna. Moléculas cujos tamanhos são maiores do que os tamanhos dos poros do recheio não conseguem penetrar ou se difundir nesses poros, sendo totalmente excluídas. Porém as moléculas muito pequenas se difundem completamente nos poros do recheio e as moléculas de tamanho médio penetram em alguns poros. Os produtos aditivados com os compostos retardantes à chama foram submetidos à análise de GPC para avaliar a massa molar do polímero obtido. A massa molar é outro fator que determina a aplicação industrial do material, logo é de extrema importância que este valor se encontre entre o estipulado pelas indústrias de polímeros.

As análises de massa molar foram realizadas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu). Para tanto, o HPLC está equipado com um detector RID-10A e injetor automático SIL-20A. Para realizar as análises, tetrahidrofurano, THF (Merck), foi utilizado como solvente. E, três colunas se encontram dispostas em série, sendo elas: GPC-801, a qual detecta polímero com massa molar até $1,5 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, GPC-804, $4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e, GPC-807, $2 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cada coluna possui 30 cm de comprimento e 8 mm de

diâmetro e são recheadas com um gel poroso esférico de copolímero estireno-divinilbenzeno, possibilitando a análise de cromatografia de permeação em gel (GPC). Na figura 3.6 pode-se observar o equipamento acima descrito.



Figura 3.6 - HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu

A amostra é injetada a temperatura ambiente com volume igual a 20 μ L. A análise é realizada a uma temperatura igual a 35°C e, para tanto, a coluna é aquecida a partir de um forno CTO-20A.

A preparação da amostra a ser analisada consistiu em pesar 0,02g de poli(acetato de vinila) seco e, solubilizá-lo em 4 mL de tetrahydrofurano, THF. Após esta etapa, a solução foi filtrada em um filtro de Nylon com 0,45 μ m de diâmetro do poro. Para determinar a massa molar das amostras, padrões de estirenos foram utilizados com massas molares variando entre 580 g.mol⁻¹ a 3.800.000 g.mol⁻¹.

3.4.5 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

As análises de cromatografia gasosa foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. O CG foi utilizado para realizar duas análises no polímero obtido: o teor de pentano e o monômero residual. Através da análise de teor de pentano é possível observar se a quantidade de pentano injetado nas partículas de poliestireno está de acordo com o necessário para a expansão e moldagem dos corpos de prova de forma satisfatória. A análise de monômero residual permite concluir se a formulação e/ou tempo de reação estão corretamente dimensionados a ponto de consumir todo o monômero presente na reação. Os níveis de monômero residual são rigorosamente controlados, principalmente para o poliestireno expandido que vai para a área de alimentos, uma vez que o EPS é bastante utilizado na indústria alimentícia. As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso modelo GC-2010AF acoplado a um headspace (modelo AOC-5000 Shimadzu), o qual pode ser visualizado na figura 3.7. O equipamento possui um detector por ionização de chama a temperatura de 270°C e, um sistema de injeção split/splitless com taxa de split igual a 20 e temperatura igual a 250°C. A programação linear da coluna do cromatógrafo gasoso (modelo RTX-5) foi de iniciar a 50°C por 5 minutos, seguido por uma rampa de aquecimento até 100°C por meio de uma taxa de 10°C.min⁻¹, para eliminar possíveis resíduos, com uma vazão de nitrogênio igual a 1,39 ml.min⁻¹. As condições de operação do headspace foram de 5 minutos de incubação da amostra no forno com uma agitação baixa de 250 rpm a uma temperatura igual a 40°C e a seringa se encontra a uma temperatura igual a 60°C.



Figura 3.7 - GC-2010AF acoplado a um headspace (modelo AOC-5000 Shimadzu)

3.4.6 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE – MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

Para a avaliação da morfologia das partículas resultantes do processo de polimerização em suspensão do estireno amostras de material foram analisadas através 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). As análises foram conduzidas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais

(LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-30 operando com filamento de tungstênio a 20kV. Para a condução das análises, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro devido à natureza não condutora do poliestireno.

3.4.7 ANÁLISE DE FLAMABILIDADE

As análises de cromatografia flamabilidade foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. O teste de flamabilidade consiste em avaliar e classificar os materiais plásticos, baseado nas características de sua combustão. O método gera os resultados a partir de dados como o tempo em que a chama permanece sobre o corpo de prova, incandescência e se o gotejamento do material em combustão pode promover a ignição para um novo incêndio. Foram empregadas duas metodologias distintas de análise. Primeiramente foi utilizada a norma UL 94 - Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, com os corpos de prova na posição vertical de queima. A queima do corpo de prova na posição vertical é aquela que possui os mais rigorosos requisitos obrigando que aquelas matérias-primas e componentes que naturalmente não possuam características retardantes à chama ou possuem alta flamabilidade sejam correta e adequadamente aditivados. Para corpos de provas testados na posição vertical, o UL define as seguintes classificações quanto à flamabilidade, aqui ordenadas por grau de rigor: UL 94-V0; UL 94-V1 e UL 94-V2. Para cada composto retardante à chama foram confeccionados cinco corpos de prova, sendo o teste de flamabilidade válido apenas quando três ou mais corpos apresentavam o mesmo comportamento. Caso contrário, cinco novos corpos de prova eram confeccionados e o teste de flamabilidade era reiniciado. O teste foi realizado em uma câmara, onde o corpo de prova foi fixado na posição vertical 30 cm acima de uma superfície contendo algodão conforme determina as normas. A chama de 2 cm, era gerada por um bico de bunsen, com a saída da chama localizada 1 cm abaixo da extremidade inferior do corpo de prova. A chama era projetada sobre o corpo de prova durante 10 segundos, e em seguida retirada de baixo do mesmo. A partir deste momento se contava o tempo em que a chama permanecia sobre o corpo de prova, e se o gotejamento devido à combustão incendiava o algodão. Essa metodologia foi empregada na análise do material produzido na primeira fase dos experimentos, ou seja, apenas

poliestireno cristal. Após a seleção do retardante à chama a ser utilizado na segunda e terceira fase dos experimentos, a amostra foi aditivada com o segundo retardante à chama pré-selecionado, o enxofre, e foram efetuadas as análises de flamabilidade através da norma ABNT NBR 11948 - Poliestireno expandido para isolamento térmica – determinação da flamabilidade, para corpos de prova de poliestireno expandido, sendo então o material classificado como retardante à chama ou não retardante à chama.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão abordados na seqüência de realização das análises. A apresentação dos resultados será feita na seqüência da tabela 3.1. Algumas análises são específicas de determinado tipo de material e não foram realizadas em todos os grupos.

4.1 ANÁLISE CINÉTICA (MÉTODO GRAVIMÉTRICO)

Para a primeira fase de experimentos (iniciador trigonox 141), foram realizadas as análises gravimétricas para apenas 5 dos 6 tipos de sistema: poliestireno puro (PS), poliestireno com trimetilfosfato (PS + TMF), poliestireno com trifetilfosfato (PS + TFF), poliestireno com oxido de trifetilfosfina (PS + TFFO), poliestireno com Fosflam (PS + Fosflam). O poliestireno aditivado com HBCD (PS + HBCD) não foi analisado uma vez que a aditivação com HBCD ocorre após o polímero pronto, não influenciando na cinética da reação. Os dados cinéticos estão representados na figura 4.1.

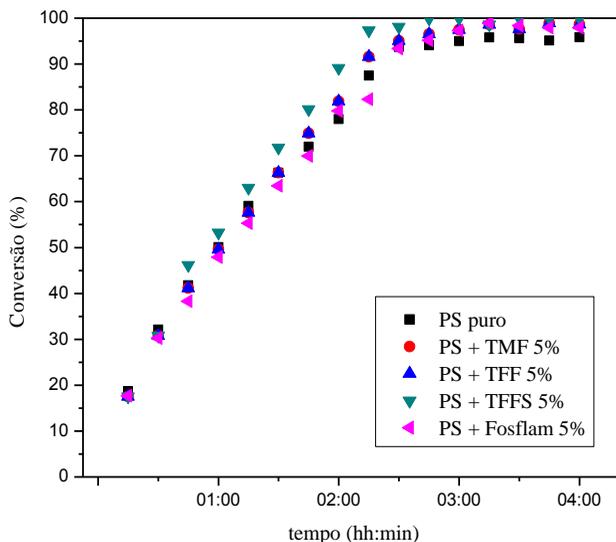


Figura 4.1 - Gráfico de conversão do poliestireno puro e poliestireno aditivado com 5% m/m de retardantes à chama utilizando o iniciador trigonox 141

Analisando os resultados obtidos para os sistemas aditivados em relação ao poliestireno puro é possível concluir que a adição de retardantes à chama no início da reação não afetou significativamente o perfil cinético da reação. Em todas as reações de primeira fase foi utilizado o iniciador trigonox 141, um composto bifuncional, com o intuito de realizar reações rápidas. Foi possível observar através do perfil cinético que todos os aditivos estudados são completamente miscíveis no monômero, facilitando a agregação destes compostos na reação, não causando grandes instabilidades.

Para a segunda fase de experimentos não foram realizadas as análises cinéticas por dois motivos: primeiramente porque as características cinéticas do poliestireno aditivado serão as mesmas para o poliestireno expandido aditivado, uma vez que a reação será sempre a mesma, diferindo apenas na adição do pentano como agente de expansão para o PS. Segundo porque a aditivação com o segundo composto retardante a chama, no caso o enxofre, também é feita depois que a reação de polimerização está completa, logo não afeta o perfil

cinético da reação. Através dos dados cinéticos obtidos foi possível determinar alguns parâmetros reacionais ótimos para a reação, como o tempo de adição dos compostos, a agitação necessária para a dissolução e concentrações ideais de aditivo na reação.

Para a terceira fase dos experimentos novamente foram realizadas as análises cinéticas apenas para o poliestireno cristal aditivado com o retardante à chama selecionado, no caso o TFF. Foi necessário realizar novamente a análise devido à utilização de um sistema de iniciadores diferente, os quais influenciaram claramente a cinética de reação como pode ser observado através da figura 4.2, que representam o PS puro e aditivado. Neste caso, foram utilizados dois iniciadores, o BPO e o PTB, com o objetivo de reduzir os custos da reação em relação às reações com o iniciador trigonox 141. O tempo reacional neste caso foi um pouco maior e o perfil cinético das reações com os iniciadores BPO/PTB apresentou mudanças em relação às reações com trigonox 141 (figura 4.1), uma vez que o conjunto de iniciadores BPO/PTB é monofuncional, atuando de forma mais branda na conversão da reação.

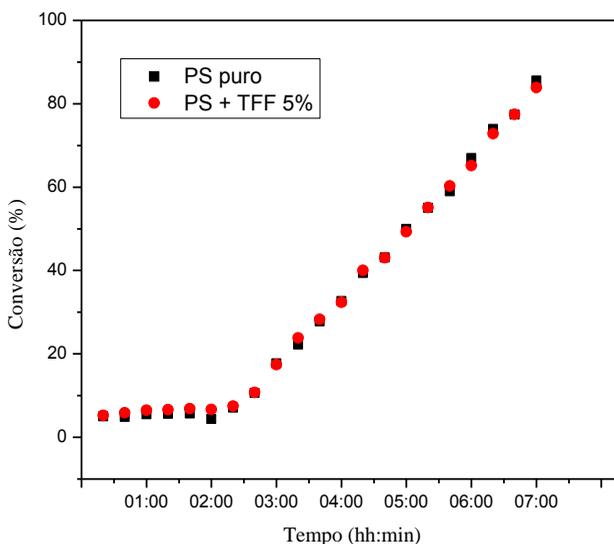


Figura 4.2 - Gráfico de conversão do poliestireno puro e poliestireno aditivado com 5% m/m de TFF utilizando o conjunto de iniciadores BPO/PTB

4.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)

A distribuição do tamanho de partícula é um parâmetro muito importante e relevante para o produto obtido, pois o tamanho das partículas e a DTP influenciam a aplicação do produto final (YUAN, 1991). Tanto as partículas muito pequenas quanto àquelas demasiadamente grandes causam problemas no processamento. Partículas com tamanho muito pequeno tem grande influencia na classificação granulométrica, contaminam a atmosfera do ambiente fabril e geralmente possuem baixo valor comercial, principalmente no caso da produção de poliestireno expansível (EPS). As partículas que possuem diâmetro acima de um determinado tamanho causam problemas na transformação e nas propriedades mecânicas do produto final. Quando se trabalha com EPS, a faixa de tamanho de partículas que possuem interesse está situada entre 300 μm e 1300 μm .

Para este trabalho as análises de DTP foram realizadas com o objetivo de observar o comportamento da distribuição perante a formulação utilizada e separar as faixas de PS obtidos para aplicação posterior, pois a obtenção de uma peça de EPS mais uniforme e com boas características de moldagem depende da utilização apenas uma faixa de tamanhos por peça. O controle da DTP não foi um parâmetro de muita importância, uma vez que o foco do trabalho é a aditivação do EPS com retardantes à chama e sua eficácia. Analisando-se os histogramas obtidos para a primeira fase dos experimentos foi possível observar que a DTP está deslocada para faixas de tamanho menores, onde o pico de obtenção de partículas está situado na região de 425 μm para quase todos os retardantes com exceção do PS+Fosflam. Nas figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 estão representados os gráficos de DTP para o PS puro, PS + HBCD, PS + TMF, PS + TFF, PS + TFFS, PS + Fosflam respectivamente.

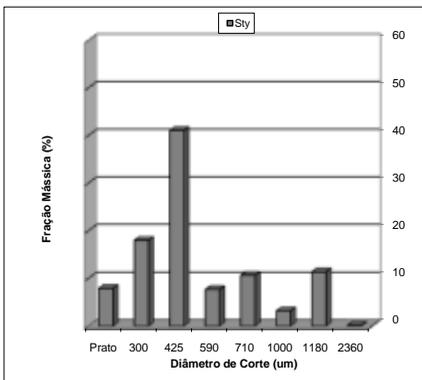


Figura 4.3 - Gráfico de DTP para o poliestireno puro

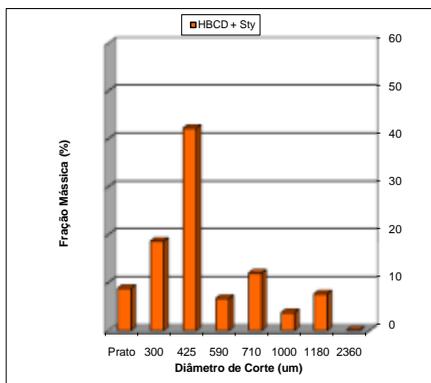


Figura 4.4 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com HBCD

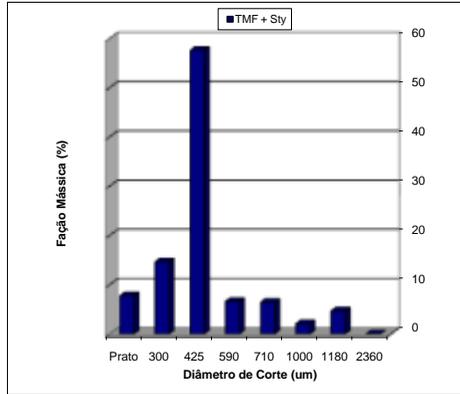


Figura 4.5 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com TMF

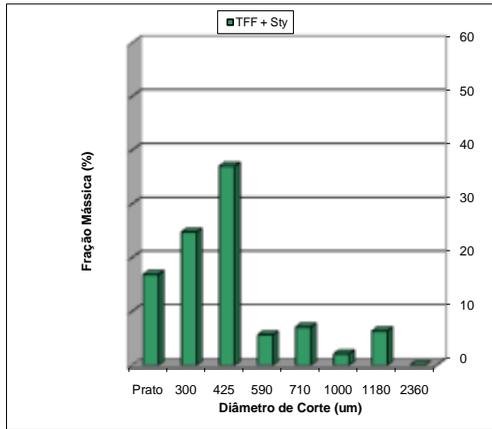


Figura 4.6 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com TFF

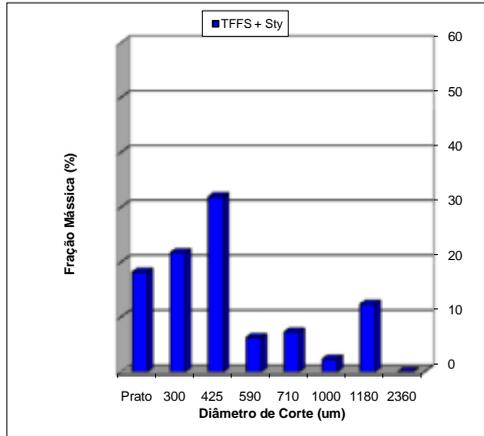


Figura 4.7 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com TFSS

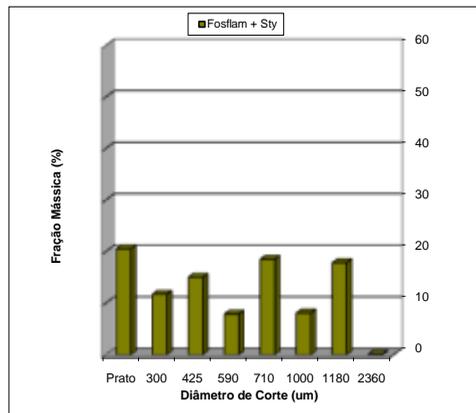


Figura 4.8 - Gráfico de DTP para o poliestireno aditivado com Fosflam

O deslocamento do pico para regiões de tamanho maiores pode ser feita através da variação de um parâmetro clássico, a concentração de agente estabilizante no caso o PVP-K90. As reações são consideradas de cinética rápida, devido à elevada concentração de trigonox 141 utilizada, o que permite reduzir o tempo da polimerização em suspensão do estireno. Como a concentração do iniciador é elevada, a taxa de polimerização aumenta (devido à grande quantidade de radicais do

iniciador no meio reacional), resultando em cadeias poliméricas menores.

Para a terceira fase dos experimentos as análises foram novamente realizadas para o PS puro e para o PS aditivado com TFF (a adição do segundo composto retardante só é realizada após o PIP, não afetando a DTP. As figuras 4.9 e 4.10 representam respectivamente, a DTP do poliestireno puro e poliestireno aditivado com TFF. A formulação das reações da terceira fase sofreram muitas modificações em relação as formulações da primeira fase, inclusive em relação a quantidade de estabilizante adicionado. Comparando o perfil da DTP do PS puro em relação ao PS aditivado é possível observar que houve uma mudança significativa, sendo que para a figura 4.9 o pico de fração mássica se encontra em 710 μm e para a figura 4.10 o pico de fração mássica se encontra em 1080 μm .

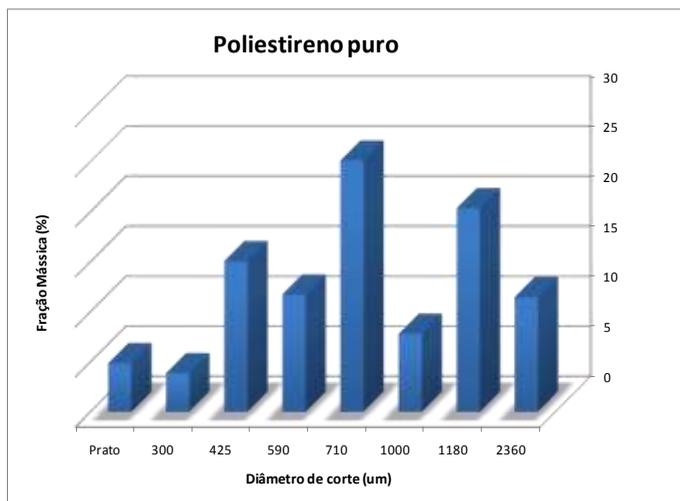


Figura 4.9 - Gráfico da DTP para o PS puro

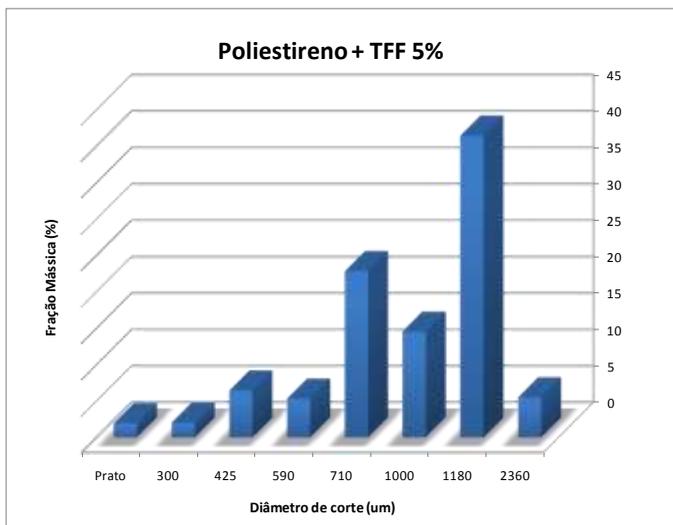


Figura 4.10 - Gráfico da DTP para o PS aditivado com TFF

A presença de retardantes a chama no sistema, apesar de não demonstrar grande influencia na cinética reacional (quando comparadas as reações que utilizam o mesmo iniciador), pode causar certa instabilidade no sistema, resultando na coalescência das partículas e conseqüentemente no crescimento da pérola. Essa instabilidade pode ser responsável pelo deslocamento da curva de DTP para valores de diâmetro maiores, observado para a figura 4.10 em relação à figura 4.9.

4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas nos produtos obtidos na primeira, na segunda e na terceira fase. Nas figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 são apresentadas as análises de TGA para a primeira fase, onde as amostras analisadas eram PS cristal puro e aditivado com os retardantes à chama.

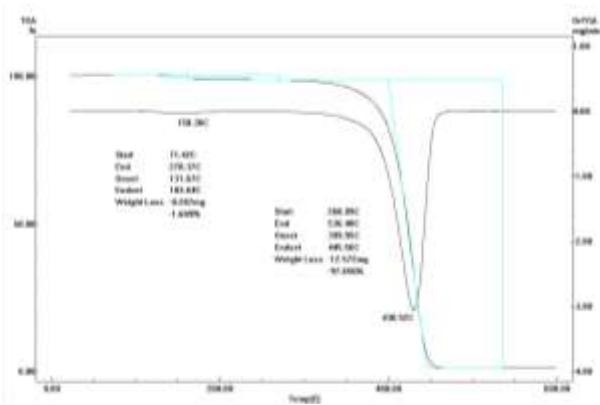


Figura 4.11 - Gráfico de TGA do PS puro (1ª fase)

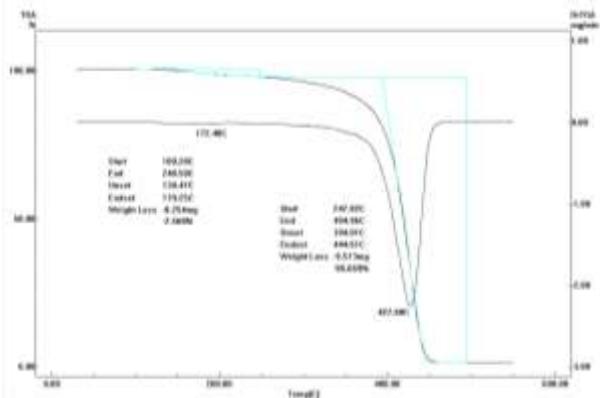


Figura 4.12 - Gráfico de TGA do PS aditivado com 5% TFFS (1ª fase)

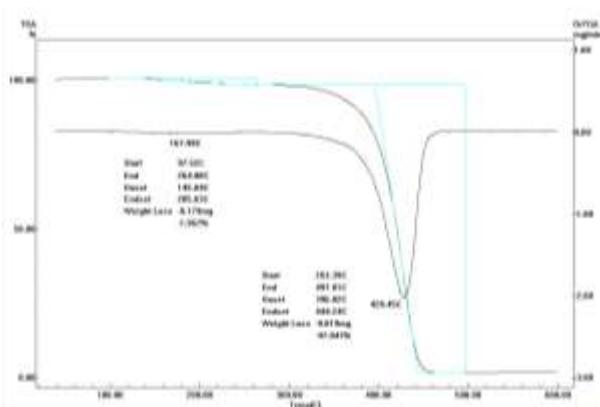


Figura 4.13 - Gráfico de TGA do PS aditivado com 5% TMF (1ª fase)

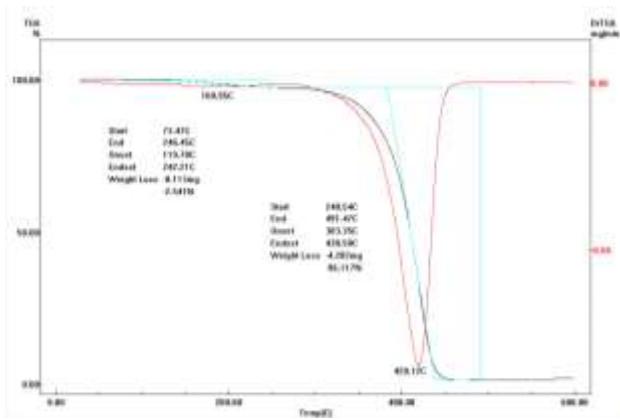


Figura 4.14 - Gráfico de TGA do PS aditivado com 5% TFF (1ª fase)

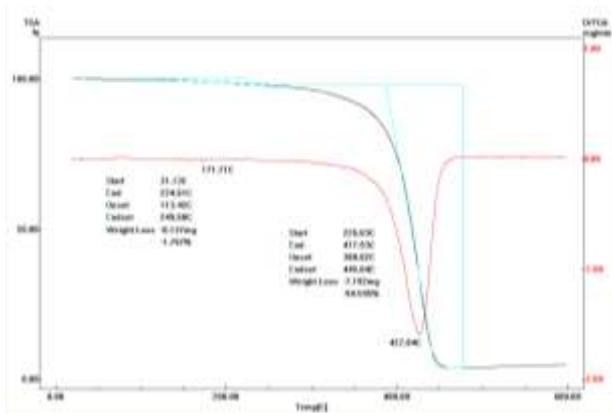


Figura 4.15 - Gráfico de TGA do PS aditivado com 5% Fosflam (1ª fase)

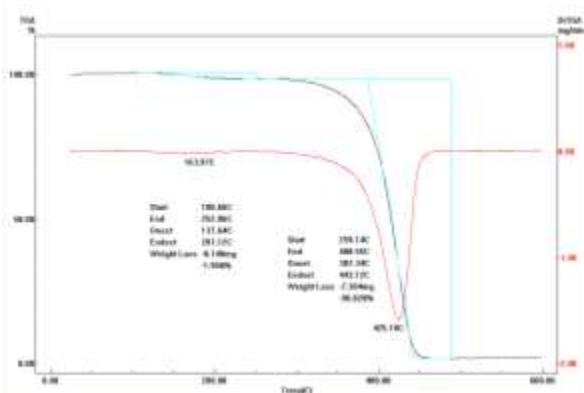


Figura 4.16 - Gráfico de TGA do PS aditivado com HBCD (1ª fase)

Analisando os gráficos de TGA é possível concluir que a adição dos compostos retardantes à chama organofosforados não influenciou significativamente o mecanismo de fase condensada do PS, pois não são observadas alterações nas curvas de degradação do polímero aditivado em relação aos polímeros puro. Esse perfil corrobora com alguns estudos já publicados, e que serão citados mais adiante na seção 4.8, os quais apresentam os organofosforados como moléculas que atuam preferencialmente no mecanismo de fase gasosa, através de um mecanismo de vaporização.

Na figura 4.17, 4.18 e 4.19 são apresentados os resultados das análises de TGA para a segunda e terceira fase onde as amostras analisadas eram o EPS puro e o EPS aditivado com o retardantes à chama selecionado na primeira fase (TFF) mais o enxofre.

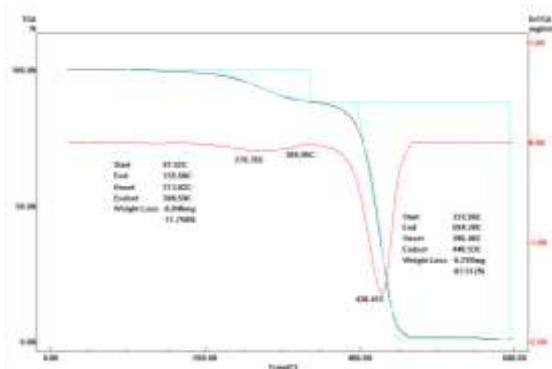


Figura 4.17 - Gráfico de TGA do PS aditivado com 5% TFF e 1% enxofre (2ª fase)

Na figura 4.17 tem-se a representação da curva de TGA para o EPS aditivado com TFF e enxofre. São bastante claras as mudanças na curva em relação à figura 4.18 (PS puro). Como analisado anteriormente, o retardantes à chama organofosforados não tem grande influencia no mecanismo de fase condensada, logo se pode atribuir as mudanças no perfil de degradação do EPS ao segundo retardante à chama adicionado ao EPS, no caso o enxofre. Fica claro ao observar o gráfico que ocorre uma perda de massa significativa e em temperatura mais baixa que a temperatura de degradação do EPS. Na seção 4.8 serão explicitados os mecanismos pelos quais o enxofre atua.

Nas figuras 4.18 e 4.19 são apresentadas as análises de TGA para a terceira fase onde as amostras analisadas eram EPS puro e aditivado com os retardantes à chama selecionado na primeira fase (TFF) mais o enxofre respectivamente.

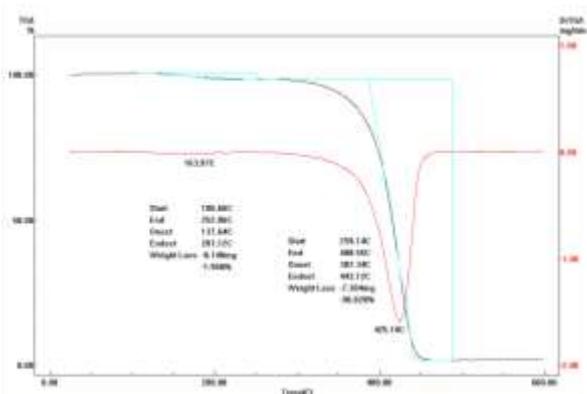


Figura 4.18 - Gráfico de TGA do EPS puro (3ª fase)

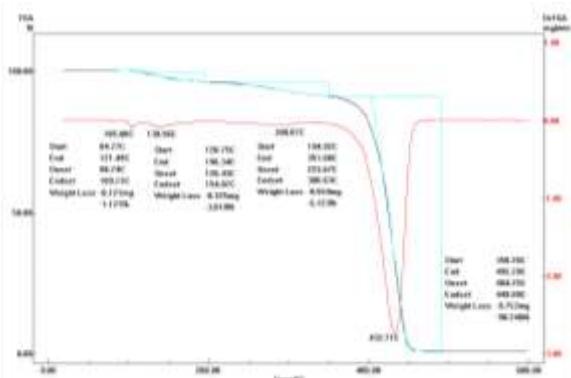


Figura 4.19 - Gráfico de TGA do PS aditivado com 5% TFF e 1% enxofre (3ª fase)

Novamente comparando o gráfico da figura 4.22 com o gráfico da figura 4.23 é possível notar a influencia do enxofre no mecanismo de degradação do poliestireno (fase condensada), conforme observado na figura 4.21 (2ª fase). Ocorre uma perda de massa em aproximadamente 195°C relacionada com o aumento de degradação do polímero. Esse efeito é causado pelo enxofre que sofre clivagem homolítica em baixas temperaturas, favorecendo assim a formação de radicais S_8 , responsáveis pela abstração dos hidrogênios presentes na cadeia polimérica do PS e resultando conseqüentemente no aumento da degradação do poliestireno.

4.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO A GEL (GPC)

A cromatografia de permeação a gel foi realizada com o objetivo de observar a massa molar obtida nos produtos. Durante a preparação da formulação buscou-se manter as massas molares dos produtos em uma faixa de massa molar adotada pela indústria de EPS, que vai de 150.000 até 250.000. A necessidade de manter um controle nos valores de massa molar existe, pois o valor da massa molar média define, juntamente com a distribuição de tamanho de partículas (DTP), a aplicação final do polímero. A massa molar interfere nas propriedades mecânicas e geralmente, há uma faixa na qual uma determinada propriedade do polímero terá uma aplicação ótima. A tabela 4.1 apresenta a massa molar média numérica (Mn), massa molar média ponderal (Mw) para a primeira fase de experimentos e a tabela 4.2 para a terceira fase de experimentos. Na segunda fase de experimentos, como comentado anteriormente, utilizou o material preparado na primeira fase, sendo apenas aditivado com o composto retardante à chama que faltava. Logo a massa molar será a mesma.

Tabela 4.1 - Dados de massas molares das amostras da 1ª fase

Amostra	Mn(g.mol ⁻¹)	Mw(g.mol ⁻¹)	IP(Mw/Mn)
PS puro	92.003	239.949	2,608056
PS + HBCD	38.234	156.587	4,095491
PS + TMF	50.908	177.489	3,486466
PS + TFF	36.296	141.249	3,891586
PS + TFFS	37.756	169.455	4,488161
PS + Fosflam	47.842	175.689	3,672275

Tabela 4.2 – Dados de massas molares das amostras da 3ª fase

Amostra	Mn(g.mol ⁻¹)	Mw(g.mol ⁻¹)	IP(Mw/Mn)
PS puro	16.000	176.204	11,01275
PS + TFF	19.345	176.775	9,138020

Neste trabalho foram utilizadas concentrações elevadas de iniciador e devido a isso, os valores de massa molar obtidos aproximam-se do limite inferior estipulado. Observando os dados da tabela 4.1 é possível constatar que os valores de Mw para as reações contendo retardantes à chama foram significativamente menores que o valor de Mw obtido para o poliestireno puro. Essa característica pode ser

atribuída aos compostos retardantes à chama utilizados, uma vez que estas moléculas são adicionadas ao sistema no início da reação. Ocorre então a ligação dos compostos retardantes à cadeia polimérica. Essas ligações podem ocasionar uma terminação prematura da cadeia de PS, resultando então em pesos moleculares menores. Esse comportamento não foi observado para a terceira fase de experimentos (tabela 4.2), porém a utilização de sistemas de iniciadores diferentes, iniciador trigonox 141 bifuncional na primeira fase e conjunto monofuncional BPO/PTB na terceira fase, ocasiona perfis de temperaturas e cinéticas de reação diferente, onde a influencia do organofosforado pode não ser tão significativa a ponto de influenciar o Mw no sistema BPO/PTB.

4.5 CROMATOGRAFIA À GÁS

O cromatógrafo a gás foi utilizado para realizar duas análises extremamente importantes para o EPS que sai da indústria, o teor de pentano e monômero residual. Dependendo do objetivo de aplicação do EPS, existem regulamentações que normatizam teores mínimos de monômero residual. Apesar das reações de polimerização em suspensão do poliestireno buscar o esgotamento máximo do monômero estireno da reação sempre são encontrados resíduos. No caso do pentano, existe uma quantidade ótima deste composto que deve estar presente na partícula para que a expansão seja satisfatória. Essas quantidades são analisadas através de cromatografia. No caso deste trabalho, ambas as análises foram realizadas para controle qualitativo do produto, sem muito rigor em relação às quantidades, uma vez que o foco do trabalho está na retardância à chama do poliestireno. As análises de teor de pentano e monômero residual foram realizadas apenas para o produto final (2ª e 3ª fase), pois os produtos iniciais (1ª fase) foram considerados reações para determinação de parâmetros reacionais.

4.5.1 ANÁLISE DE TEOR DE PENTANO

Na tabela 4.3 podem ser observados os resultados de teor de pentano para as amostras de EPS da segunda e terceira fase.

Tabela 4.3 – Dados obtidos na análise de teor de pentano

Amostra	Fase	Teor de pentano (%)
EPS	3 ^a	4,194
EPS + TFF + S	2 ^a	1,245
EPS + TFF + S	3 ^a	3,372

Os dados obtidos referente às análises de teor de pentano estão um pouco abaixo do esperado para uma expansão de partícula onde se objetiva uma densidade mais baixa do corpo de prova, porém para fins de análise de flamabilidade o material foi moldado e analisado adequadamente. Na indústria de produção de EPS estipula-se como referência para teor de pentano em partículas de PS valores entre 7%. Serão necessários alguns ajustes na formulação de adição do agente de expansão para elevar os valores de % de pentano na partícula a teores em torno de 7%.

4.5.2 ANÁLISE DE MONÔMERO RESIDUAL

Na tabela 4.4 podem ser observados os resultados de teor de pentano para as amostras de EPS da segunda e terceira fase.

Tabela 4.4 – Dados obtidos na análise de monômero residual

Amostra	Fase	Teor de monômero (%)
EPS	3 ^a	0,190
EPS + TFF + S	2 ^a	0,323
EPS + TFF + S	3 ^a	0,458

O teor de monômero residual para as amostras aditivadas está acima do permitido conforme a resolução da ANVISA (Resolução n° 105, de 19 de maio de 1999), as quais determinam como 0,25% o teor máximo de monômero residual. Esse problema pode ser contornado com um ajuste de formulação, agregando mais iniciador para consumo final de monômero residual ou aumentando o tempo de reação. É provável que a carga de retardante a chama adicionado possa influenciar na quantidade de monômero residual, uma vez que o trifenilfosfato é adicionado ao sistema no início da reação. O trifenilfosfato pode reagir com as moléculas de iniciador, formando espécies não conhecidas, consumindo assim os radicais iniciadores do meio. Esse comportamento resulta em quantidades de monômero não reagido, aumentando assim o teor de monômero residual.

4.6 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

Para avaliar as características de superfície das partículas foram executados ensaios de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de poliestireno puro e aditivado.

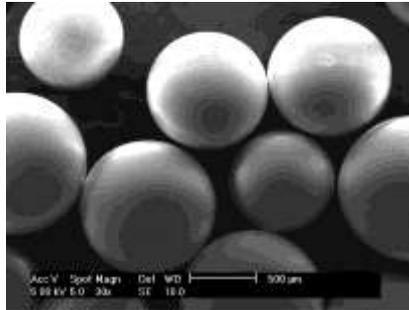


Figura 4.20 – MEV do poliestireno puro (1ª fase)

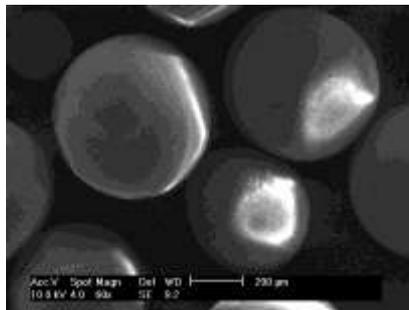


Figura 4.21 – MEV do poliestireno aditivado com TFF (1ª fase)

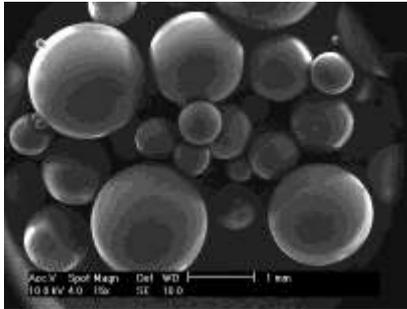


Figura 4.22 – MEV do poliestireno aditivado com TMF (1ª fase)

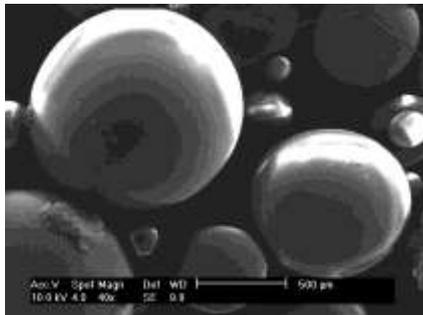


Figura 4.23 – MEV do poliestireno aditivado com TFPS (1ª fase)

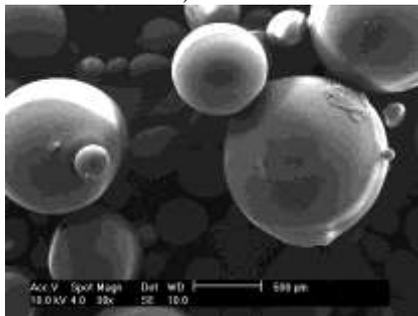


Figura 4.24 – MEV do poliestireno aditivado com FOSFLAM (1ª fase)

Observando as figuras 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 pode-se concluir que a aditivação com organofosforados adicionados durante a reação não altera a morfologia superficial das partículas de forma significativa. Os tamanhos de partícula apresentaram alguma variação, o

que pode ser explicado devido às particularidades que cada sistema de reação apresenta em relação à adição de uma carga (organofosforado) diferente.

Nas figuras 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 estão as microscopias eletrônicas de varredura das partículas de EPS aditivado (2ª fase), PS puro (3ª fase), EPS puro (3ª fase), PS aditivado (3ª fase) e EPS aditivado (3ª fase) respectivamente.

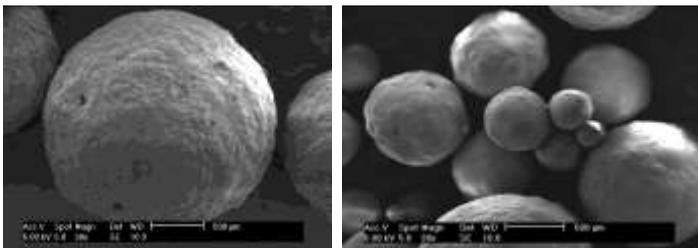


Figura 4.25 – Mev do EPS aditivado com 5% TFF e 1% enxofre (2ª fase)

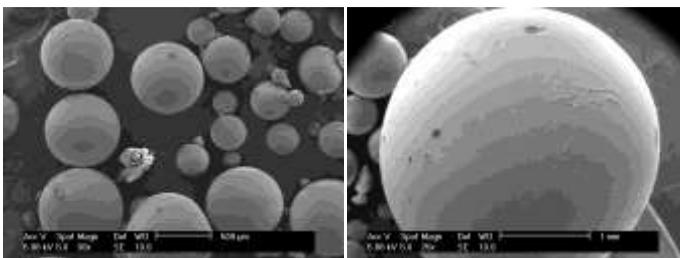


Figura 4.26 – Mev do poliestireno puro (3ª fase)

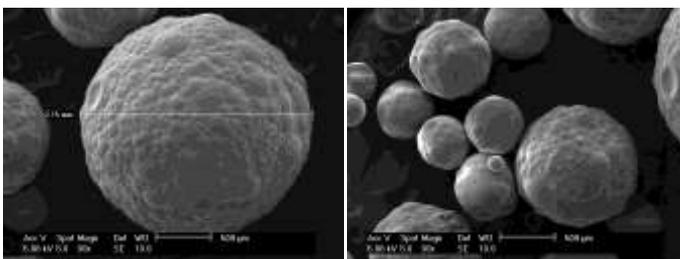


Figura 4.27 – MEV do EPS puro (3ª fase)

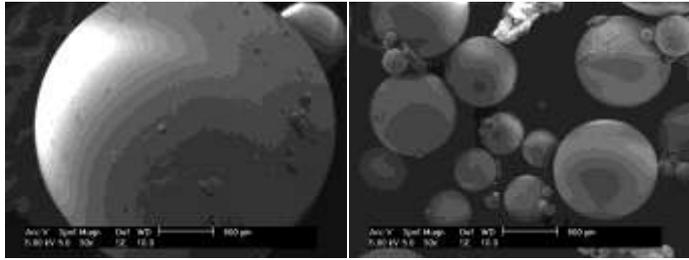


Figura 4.28 – MEV do poliestireno aditivado com TFF + S (3ª fase)

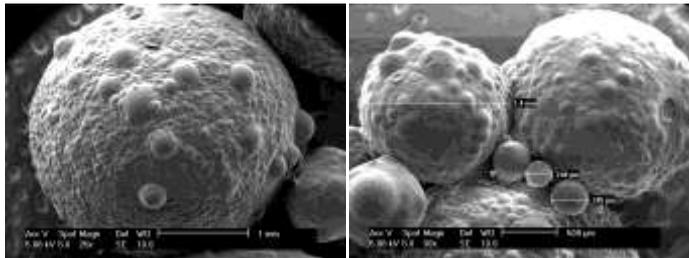


Figura 4.29 – MEV do EPS aditivado com TFF + S (3ª fase)

Observando as análises de MEV para o PS puro, figura 4.26-27, com relação aos MEVs das partículas aditivadas, figura 4.25, 4.28, 4.29, pode-se concluir novamente a pouca influência dos retardantes à chama na alteração morfológica externa das partículas, porém no EPS é possível notar uma alteração da partícula pura para a aditivada. As partículas de EPS puro apresentam uma expansão de maneira mais uniforme que a expansão das partículas aditivadas. Esse comportamento pode ser atribuído à característica de intumescência atribuída a alguns compostos organofosforados, que tendem a criar uma camada carbonácea protetora, a qual protege a matriz polimérica da troca gasosa do meio interno para o externo, resultando em uma expansão menos uniforme do polímero.

4.7 ANÁLISE DE FLAMABILIDADE

Foram realizados dois ensaios distintos de flamabilidade. Para a primeira fase dos experimentos foi utilizada a norma UL-94 - Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, utilizando a técnica de ensaio da peça na vertical. A UL-94 analisa uma série de parâmetros e classifica o composto de acordo com a sua

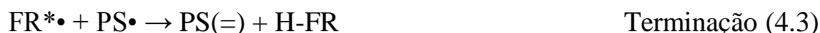
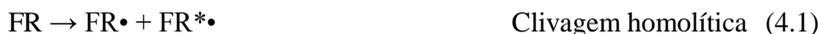
eficiência, sendo a melhor eficiência classificada como V-0, e decrescendo para V-1 e V-2. Essa análise determinou qual tipo de composto retardante à chama seria utilizado na segunda e terceira fase, em EPS. Para o material da segunda e terceira fase de experimentos foram realizados ensaios de flamabilidade segundo a norma ABNT NBR 11948 - Poliestireno expandido para isolamento térmica – determinação da flamabilidade. Na tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.5 – Dados obtidos na análise de flamabilidade (1ª fase)

Amostra	Tempo queima (s)	Classificação
PS	> 30	Não retardante
PS + HBCD interno	> 30	Não retardante
PS + TMF	> 30	Não retardante
PS + TFF	= 9	V-0
PS + TFFS	= 30	V-2
PS + Fosflam	= 30	V-2

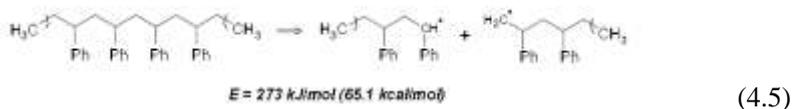
Como os resultados da análise de flamabilidade foi possível concluir que o melhor composto retardante à chama para o PS foi o trifenilfosfato (TFF). Como já discutidos anteriormente, muitos compostos fosforados fornecem atividade protetora (retardante à chama) tanto em fase gasosa quanto em fase condensada. Isso ocorre através da redução da concentração molar de radicais OH que se encontram presentes na chama, através do “seqüestro” destes radicais por espécies provenientes do composto retardante à chama. Esse comportamento comprova a atividade que os organofosforados possuem como inibidores. Segundo Beach et al. (2008), os organofosforados podem reduzir em até 40% a concentração de radicais OH presentes na chama, comprovando sua elevada atividade em fase gasosa. Babushok e Tsang (2000) ranquearam a atividade reativa dos principais átomos presentes em retardantes à chama da seguinte forma: P>Br>S. Rumminger et al. (2002) concluiu através de estudos que a alta eficiência do fósforo em fase gasosa pode ser atribuída ao fato do fósforo fornecer atividade em elevadas temperaturas e não perdê-la quando exposto a temperaturas maiores ainda. Estudos demonstram ainda que os maiores níveis de inibição são obtidos quando a quantidade de radicais OH formados ($H + O_2 = OH + O$) coincide com a taxa máxima de consumo dos radicais OH em reações catalíticas de recombinação, as quais são causadas pelos retardantes à chama (BEACH et al., 2008).

Um mecanismo bastante estudado e aceito para explicar a inibição do poliestireno é o da degradação acelerada do poliestireno. (KASPERMA et al., 2002; LEWIN e WEIL, 2001; JANG e WILKIE, 2005; JAKAB et al., 2003) Este mecanismo envolve a formação de radicais livres iniciadores que tem como função abstrair hidrogênio da molécula de poliestireno, formando radicais PS. Este radical PS sofreria uma quebra homolítica na posição β (ligação C-C) (BEACH et al., 2008). As equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam o mecanismo de aumento de degradação do poliestireno.

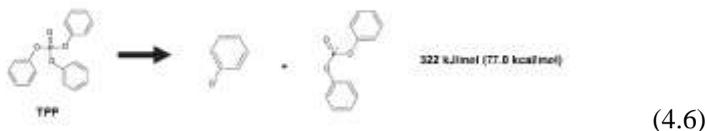


Onde: Fr é a representação de retardante à chama (flame retardant)

A modelagem molecular elaborada por Beach et al. (2008) permitiu observar as energias termodinâmicas envolvidas. Foi observado que a energia para dissociação da ligação (BDE) C-C alifática do PS é de 273 kJ.mol⁻¹. A Equação 4.5 apresenta o esquema de iniciação da degradação do PS.



Logo, para ocorrer a formação de radicais iniciadores via clivagem homolítica a BDE deve ser menor que 273 kJ.mol⁻¹ para fornecer aumento de degradação do PS. Através das Equações 4.6 e 4.7 é possível observar a representação da reação de clivagem homolítica para o TFF e TFFS.





(4.7)

Como se observa, as BDE para os organofosforados são maiores que a BDE para degradação do poliestireno, logo a formação do radical não ocorre antes da degradação do PS puro. Assim, a formação de radicais retardantes à chama e subsequente aumento da degradação devido à retirada de hidrogênio não é favorável. Entretanto a baixa massa molecular dos retardantes à chama organofosforados e altos BDE favorecem a volatilização e não a degradação. A baixa temperatura da perda de massa observada nos gráficos de TGA e, 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. Logo, a pouca atividade dos retardantes organofosforados em fase condensada é atribuída às fortes ligações que estas moléculas possuem.

Após a seleção do retardante à chama a ser utilizado na segunda e terceira fase dos experimentos, a amostra foi aditivada com o segundo retardante à chama pré-selecionado, o enxofre, e foram efetuadas as análises de flamabilidade através da norma ABNT NBR 11948 - Poliestireno expandido para isolamento térmica – determinação da flamabilidade, para corpos de prova de poliestireno expandido. A classificação da norma quanto ao material ser ou não retardante à chama ocorre da seguinte maneira: se o material permitir a queima até a marca estipulada em 125 mm este será classificado como material não retardante e a velocidade de queima (V_q) será calculada por meio da equação 4.7.

$$V_q = \frac{125}{t_q} \quad (4.7)$$

Onde: V_q é a velocidade da queima em mm/s;
 t_q é o tempo de queima em s.

Se a chama se extinguir antes da marca o material será classificado como retardante à chama e sua velocidade de queima será calculada através da equação 4.8.

$$V_q = \frac{e_q}{t_q} \quad (4.8)$$

Onde : V_q é a velocidade da queima em mm/s;
 t_q é o tempo de queima em s;
 e_q é a extensão de queima a 125 mm, menos a distância não queimada em mm.

Na tabela 4.6 é possível observar os resultados de flamabilidade para a segunda e terceira fase de experimentos, com exceção do material aditivado com retardantes à chama da terceira fase, uma vez que a aditivação não foi efetuada de maneira adequada.

Tabela 4.6 – Dados obtidos na análise de flamabilidade (2ª e 3ª fase)

Amostra	Extensão de queima (mm)	Velocidade de queima (mm/s)	Classificação
EPS	Queimou até a marca	2,55	Não retardante
EPS + HBCD	65	1,69	Não retardante
EPS + TFF+ S (2ª fase)	30	1,12	Retardante à chama

Mediante a análise dos dados obtidos conclui-se que a utilização do enxofre em conjunto com o trifenilfosfato como retardantes à chama para o poliestireno expandido foi satisfatória, reduzindo a velocidade de queima. Comparando a velocidade de queima do poliestireno expandido puro observa-se que a velocidade de queima foi de $2,55 \text{ mm.s}^{-1}$ enquanto que para o EPS aditivado com HBCD a velocidade foi reduzida para $1,69 \text{ mm.s}^{-1}$. Um resultado ainda mais satisfatório foi obtido para o EPS aditivado com trifenilfosfato e enxofre, cuja velocidade de queima ficou em $1,12 \text{ mm.s}^{-1}$. Ainda é possível citar outras características de queima que foram melhoradas pelo aditivo trifenilfosfato e enxofre como, por exemplo, o gotejamento e a fumaça. O EPS puro e àquele aditivado com HBCD apresentam elevado gotejamento durante a queima, sendo assim mais perigoso, pois tende a propagar material combustível e chama para outros objetos que, em um recinto em incêndio estarão presentes. A fumaça é outro fator negativo, pois muitas vezes a própria fumaça pode resultar em asfixia e morte antes mesmo do incêndio atingir o recinto.

Como já analisado anteriormente, o TFF atua preferencialmente pelo mecanismo de fase gasosa, através da vaporização das espécies na chama durante a queima. Logo, acredita-se que o enxofre atue de forma complementar, através de um mecanismo em fase gasosa. Existem estudos com relação à degradação das espécies (pirólise) do enxofre e do poliestireno em chama, conforme a figura 4.30. O poliestireno sozinho forma estireno e alguns dímeros e trímeros relacionados. Já a blenda PS + enxofre, figura 4.31, apresenta uma degradação bastante extensa, formando diversas espécies relacionadas ao PS, inclusive espécies provenientes do estireno, vários sulfetos aromáticos, tiofenos e muitas espécies ramificadas. Esses dados demonstram que o enxofre facilita a degradação do PS. A degradação do enxofre é bastante elevada, pois não são observadas espécies relacionadas à molécula S_8 (S_n) (BEACH et al., 2008).

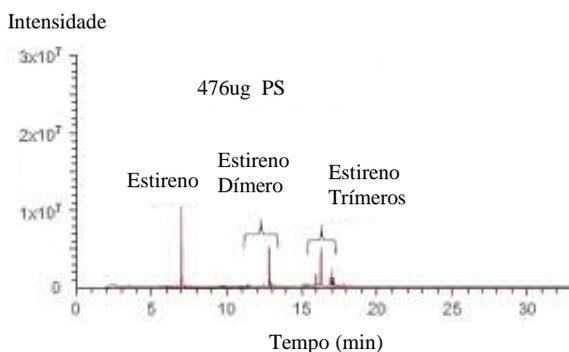


Figura 4.30 - Gráfico de pirólise através de GCMS do PS puro (400°C por 30s em atmosfera de hélio)

Fonte: Beach et al. (2008)

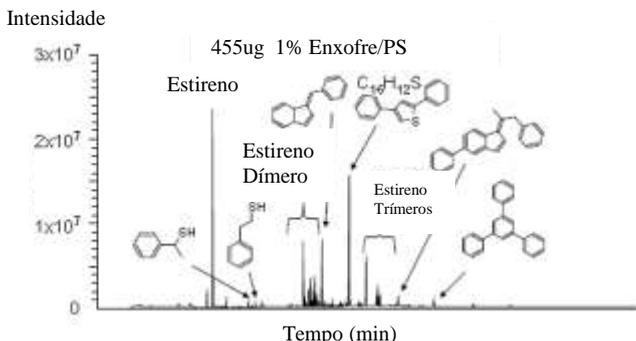


Figura 4.31 - Gráfico de pirólise através de GCMS da blenda enxofre 1% + PS (400°C por 30s em atmosfera de hélio)
 Fonte: Beach et al. (2008)

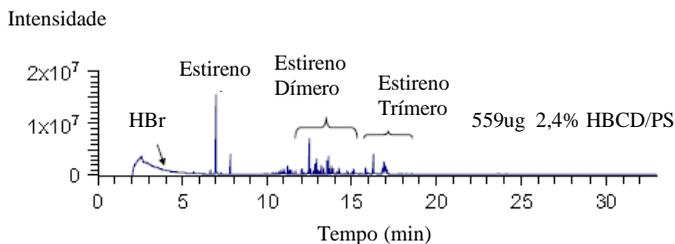
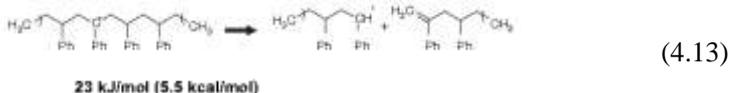
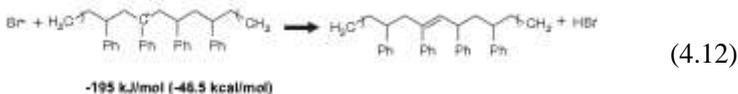
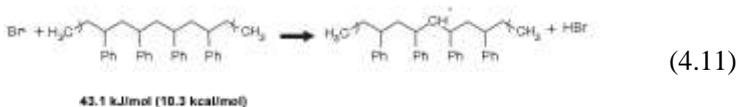
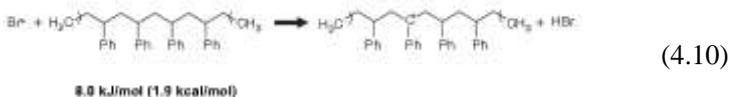
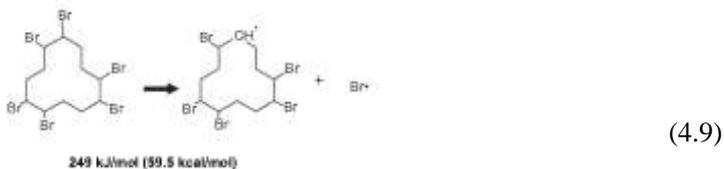


Figura 4.32 - Gráfico de pirólise através de GCMS da blenda PS + HBCD 2,4% (400°C por 30s em atmosfera de hélio)
 Fonte: Beach et al. (2008)

Através da figura 4.32 observa-se que o HBCD também forma diversas espécies, o que demonstra um aumento na degradação do PS por meio da formação de múltiplos dímeros e trímeros. A modelagem molecular feita por Beach et al. (2008) foi utilizada para entender o mecanismo de atuação dos retardantes à chama no sistema e pode ser utilizada também para entender o mecanismo do poliestireno aditivado com TFF e enxofre. Nas equações 4.9-13 pode-se observar o mecanismo de reação do HBCD com o PS bem como a BDE da reação.



Através dos valores de energia de dissociação das ligações apresentados no mecanismo fica claro que a clivagem homolítica do primeiro carbono é favorável em relação à BDE de degradação do PS. Todas as etapas subsequentes serão favoráveis se comparadas à degradação do PS ($273\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (BEACH et al., 2008).

Nas equações 4.14-17 está demonstrado o mecanismo de aumento de degradação do poliestireno pelo enxofre. É interessante salientar que o enxofre aparece na forma S_8 , porém muitas outras espécies podem estar presentes na fase gasosa. A clivagem homolítica das espécies S_8 é bastante favorável energeticamente e pode ocorrer em baixas temperaturas, como se comprova através da figura 4.21 – Gráfico de TGA do EPS aditivado com TFF e enxofre (2ª fase).



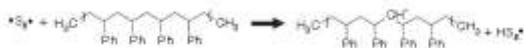
121 kJ/mol (29.3 kcal/mol)

(4.14)



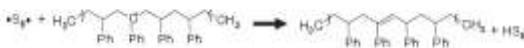
76.2 kJ/mol (18.2 kcal/mol)

(4.15)



111 kJ/mol (26.6 kcal/mol)

(4.16)



128 kJ/mol (-30.5 kcal/mol)

(4.17)

As etapas do mecanismo representado acima que correspondem à abstração dos hidrogênios são menos favoráveis que as etapas de abstração dos hidrogênios do mecanismo de aumento de degradação do poliestireno com HBCD, porém acredita-se que estas deficiências sejam sanadas com a utilização de organofosforados em conjunto, criando uma espécie de mecanismos complementares de proteção os quais seriam mais efetivos que a utilização do HBCD.

4.8 INTERAÇÕES ENTRE O TRIFENILFOSFATO E O ENXOFRE

Existem diversas hipóteses para tentar explicar a sinergia entre o trifetilfosfato e o enxofre. A interação entre essas moléculas é uma das possibilidades. Como o enxofre sofre degradação antes que o trifetilfosfato acredita-se que o enxofre poderia facilitar a degradação do TFF ou resultar na formação de espécies tipo P-S, as quais forneceriam altos níveis de atividade retardante à chama. Gouinlock et al. (1971) sugeriu que o aumento da degradação polimérica leva a remoção do material combustível e calor da chama, apresentando um melhor desempenho retardante. A efetividade retardante à chama na mistura TFF-S está relacionada à elevada atividade do enxofre no mecanismo de fase condensada. Sugere-se que o enxofre seja

responsável por, ao elevar o grau de degradação, resultar no afrouxamento da rede polimérica e facilitar a transferência de massa das espécies ativas em fase gasosa, TFF, até a superfície e na chama. Esse mecanismo ajuda reduzir o espalhamento da chama. A combinação de uma elevada fluidez e da atividade em fase gasosa do TFF poderia ser responsável pelo não gotejamento apresentado nos ensaios de flamabilidade.

5. CONCLUSÕES

O sucesso da retardância a chama efetiva está relacionado com a combinação de mecanismos, em fase gasosa e em fase condensada. A efetividade do mecanismo em fase gasosa está diretamente ligada à química de inibição de chama através de radicais “seqüestradores” de hidrogênios e hidroxilas. Por meio dos gráficos de TGA, análises de flamabilidade e com o apoio dos dados disponíveis na literatura foi possível concluir que os compostos organofosforados não fornecem um aumento significativo na degradação do poliestireno. Entretanto, o enxofre mostrou-se bastante ativo em fase condensada, resultando no aumento da degradação do polímero via mecanismo de retirada de H no esqueleto polimérico, formando um radical PS fraco que se degrada através de cisão beta. A etapa mais importante no mecanismo de aumento de degradação é a formação do radical iniciador. Observou-se com base nos dados de BDE, que a reação de quebra homolítica do enxofre é bastante favorável, como ocorre para o HBCD também. Logo a degradação acelerada torna-se a chave para o mecanismo em fase condensada, uma vez que essa degradação facilita a abertura (afrouxamento) da matriz polimérica, permitindo a transferência de massa das espécies em fase gasosa, principalmente espécies provenientes do TFF, as quais se mostraram bastante ativas no mecanismo gasoso.

Logo, observa-se que o aumento da atividade em fase gasosa através da fase condensada fornece elevados níveis de retardância à chama e que o mecanismo de retardância à chama fornecido pela utilização de compostos com atividades complementares resulta em uma proteção efetiva, utilizando quantidades de composto significativamente menores se comparado, por exemplo, à reações que utilizam argilas organofílicas.

Para trabalhos futuros sugere-se uma variação das quantidades de retardantes à chama, com o objetivo de melhorar a efetividade dos compostos e reduzir os custos da reação. É necessário que se faça um aperfeiçoamento do produto final obtido, quanto à quantidade de pentano inserido nas partículas de EPS e o percentual de monômero residual obtido ao final da reação, pois ambos os parâmetros devem estar de acordo com as quantidades preconizadas pela indústria para efetiva comercialização do EPS produzido. Após a obtenção das partículas de acordo com as necessidades de mercado em reatores de pequena escala, faz-se necessário a implementação da metodologia em reatores de escala piloto, bem como a utilização de compostos

retardantes à chama de grau industrial, com o intuito de simular um sistema o mais próximo daquele utilizado pela indústria.

Outra sugestão de trabalho futuro seria a continuação dos testes com os demais retardantes à chama testados na primeira fase dos experimentos que não foram utilizados nas fases seguintes. Estes compostos podem ser testados em conjuntos com o enxofre, uma vez que, devido ao seu mecanismo complementar de atuação, pode resultar em uma retardância a chama satisfatória para diversos produtos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASLIN, D.C. “The design and development of intumescent coatings for structural fire protection”. *Journal of Oil Colour Chem Assoc* (1989) v. 72(5), pp. 185.

BABUSHOK, V.; TSANG, W. “Inhibitor rankings for alkane combustion”. *Combust Flame* (2000), v. 123, pp. 488–506.

BACK, E.L. “Thermal auto-crosslinking in cellulose material”. *Pulp and Paper Mag. Canada* (1967), v.68, pp. T165-71.

BAUMANN, C., FEUSTEL, D., HELD, U., HÖFER, R. “Stabilizing System for the Production of Polymer Dispersions”, *Henkel-Referate*, (1997) v.33, pp. 304-310.

BEACH, M.W.; RONDAN, N.G.; FROESE, R.D.; GERHART, B.B.; GREEN, J.D.; STOBBS, B.G.; SHMAKOV, A.G.; SHVARTSBERG, V.M.; KOROBEINICHEV, O.P. “Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives”. *Polymer Degradation and Stability* (2008), v. 93, pp. 1664–1673.

BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H. “Principles of Polymer Science”, John Wiley e Sons, Inc., New York (1983).

BILLMEYER, F. W. “Textbook of Polymer Science”, John Wiley e Sons, Inc., 3rd. Ed., New York, (1984)

BISHOP, R. B. “Practical Polymerization for Polystyrene”. *Cahners Publishing Co., Inc., Massachusetts* (1971).

BORWANKAR, R. P., CHUNG, S. I., WASAN, D. T. “Drop Sizes in Turbulent Liquid-Liquid Dispersions Containing Polymeric Suspension Stabilizers – 1. The Breakage Mechanism”, *J. Appl. Polym. Sci.*(1986), v. 32, pp. 5749-5762.

BALLISTERI, A.; MONTAUDO, G.; PUGLISI, C.; SCAMPORRINO, E.; VITALLINI, D. “Intumescent Flame Retardant for Polymers. I. The

poly(acrylonitrile)-ammonium polyphosphate-hexabromocyclododecane system". J. Appl. Polym. Sci. (1983), v. 28, pp. 1743.

BASCH, A.; LEWIN, M. "Influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose. I. vacuum pyrolysis" J. Polym. Sci. Polym. Chem. (1973), v.11, pp. 3071, (1974), v.12, pp.2063.

BOSCOLETTO, A. B.; CHECCHIN, M.; MILAN, L.; PANNOCHIA, P.; TAVAN, M.; CAMINO, G.; LUDA, M. P. "Combustions and fire retardance of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) – high impact polystyrene blends. II. Chemical aspects. J. Appli. Polym, Sci. (1998), v.67, pp. 27-38.

BROSSAS. J. "Fire retardancy in polymers: an introductory lecture". Polymer Degradation and Stability (1989) v. 23, pp. 313-325

CAMINO, G.; COSTA, L.; LUDA DI CORTEMIGLIA, M.P. "Overview of fire retardant mechanism. Polymer Degradation and Stability" (1991), v. 33, pp. 131-154

CZÉGÉNY, Z.; BLAZSÓ, M. "Effect of phosphorous flame retardants on the thermal decomposition of vinyl polymers and copolymers". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2008) v. 81, pp. 218-224

COAN, T. "*Manipulação da Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno Produzido em Semi-suspensão*", Dissertação de Mestrado (1996), EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

COSTA, L.; CAMINO, G. "Thermal Degradation of Polymer-Fire Retardant Mixtures: Part VII--Products of Degradation and Mechanism of Fire Retardance in Polystyrene-Chloroparaffin Mixtures". Polymer Degradation and Stability (1985) v. 12, pp. 287-296

COSTA, L.; CAMINO, G. "Thermal Degradation of Modified Poly(2,6-dimethylstyrene)" Polymer Degradation and Stability (1986), v. 15, pp. 251-264

COSTA, L.; CAMINO, G. "Thermal Degradation of a Highly Chlorinated Paraffin used as a Fire Retardant Additive for Polymers". Polymer Degradation and Stability (1980), v. 2, pp. 23-33

COSTA, L.; CAMINO, G. "Thermal Degradation of Polymer - Fire Retardant Mixtures: Part IV - Mechanism of Fire Retardancy in Polypropylene-Chlorinated Paraffin Mixtures". Polymer Degradation and Stability (1982), v. 4, pp. 167 - 171

COSTA, L.; CAMINO, G. "Thermal Degradation of Polymer-Fire Retardant Mixtures: Part VI Mechanism of Interaction in Polystyrene-Chloroparaffin Mixtures". Polymer Degradation and Stability (1985) v. 12, pp. 117-123.

CANCELIER, A., "Otimização e Controle de Processo de Produção do Poliestireno em Suspensão", Tese de Doutorado, PPGEP/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil (2004).

CHATZI, E. G., BOUTRIS, C. J., KIPARISSIDES, C., 1991.a, "On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 1- Effects of Temperature and Impeller Speed", Ind. Engng. Chem. Res, v.30, pp. 536-543.

CHEN, D.Q.; WANG, Y.Z.; HU, X.P.; WANG, D.Y.; QU, M.H.; YANG, B. "Flame Retardant and Anti-dripping Effects of a Novel Char-forming Flame Retardant for the Treatment of Poly(Ethylene Terephthalate) Fabrics". Polymer Degradation and Stability (2005), v. 88, pp. 349-356.

CHIU, W. Y., CARRAT, G. M., SOONG, D. S., 1983, "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", Macromolecules, v.16, pp. 348-35

CHO, J. W. & PAUL, D. R. "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding". Polymer (2000), v. 42, pp. 1083

CHURCH, J. M., SHINNAR, R., "Stabilizing Liquid-liquid Dispersions by Agitation". Ind. Eng. Chem. (1961), v.53, pp. 479-484.

COULALOGLOU, C. A., TAVLARIDES, L. L. "Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions", Chem. Eng Sci. (1977), v.32, pp. 1289- 1297.

CROWLEY, T. J. e CHOI, K. "On-Line Monitoring and Control of a Batch Polymerization Reactor", J. Proc. Cont. (1996), v. 6, pp. 119-127.

DOMBROVSKI, R.; HUGGARD, M. "Antimony free fire retardants based oh halogens: phosphorus substitution of antimony". Proc. 4th Intern. Symp. Additives-95 (1996)

DOWDING, P. J., VINCENT, B. "Suspension Polymerization to Form Polymer Beads", Colloids and Surfaces - A: Physicochem. Engng. Aspects. (2000), v.161, pp.259 - 269.

FU. X.; QUTUBUDDIN, S. "Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene". Polymer (2001) v. 42, pp. 807–813

FU. X.; QUTUBUDDIN, S. "Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites". Materials Letters (2000), v. 42, pp. 12–15

GANDI, S.; BAILLET, S.; BREANT, P.; DELFOSSE, L. "Fire retardance of polyethylene: Study of a Formulation Involving Phosphorous and Polyol Systems" Polymer Degradation and Stability (1992), v. 37, pp. 149-158

GHOSH, P., GUPTA, S. K., SARAF, D. N. "An Experimental Study on Bulk and Solution Polymerization of Methyl Methacrylate with Responses to Step Changes in Temperature, Chem. Eng. J. (1998), v. 70, pp. 25-35.

GOUINLOCK E.V., PORTER J.F., HINDERSINN R.R. "Mechanism of the fire-retardance of dripping thermoplastic compositions". J Fire Flammability (1971) v. 2, pp. 206–18.

GREEN, J. "Phosphorus/bromine Flame Retardant Synergy in polycarbonate Blends". Rec. Adv. in Flame Retardancy of Polym. Materials. (1993), v. 4, pp. 8

HAMIELEC, A. E., TOBITA, H., 1992, *Polymerization Process*, In: Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, Inc., v. A21, pp. 305-428, New York.

HASTIE, J. W. "Molecular Basis of Flame Inhibition". J. Research NBS-A. Physics & Chem. (1973), v. 77A-6, pp. 733-54.

HASTIE, J. W.; BONNELL, D. W. "Molecular chemistry of inhibited combustion systems". Natl. Bureau of Standards Report NBSIR. (1980) 80-2169.

HASTIE, J. W.; MCBEE, C. L. "Mechanistic Studies of Triphenylphosphine oxide-poly(ethylene terephthalate) and Related Flame Retardant Systems". Natl. Bureau of Standards Report NBSIR (1975) 75-741.

HORÁK, D., PELZBAUER, Z., SVEC, F., KÁLAL, J. "Reactive Polymers XXXIII. The Influence of the Suspension Stabilizer on the Morphology of a Suspension Polymer", J. Appl. Polym. Sci. (1981), v. 26, pp. 3205-3211.

HORROCKS, A.R.; PRICE, D. "Fire Retardant Materials". Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England. (2001)

HOTZA, D., "Artigo Revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas", Cerâmica (1997), v. 43, pp. 157-164.

HOWARTH, J. O. "Coalescence of Drops in a Turbulent Flow Field", Chem. Eng. Sci. (1964), v.19, pp. 33-38.

HUANG, Y. J., LEE, J. L. "Optimization of Diffusion-Controlled Free Radical Polymerizations in a Distributed Parameter System", Chem. Eng. Sci. (1989), v.44, pp. 363-376.

JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W. "Characteristic Intervals in Suspension Polymerization Reactors: An Experimental and Modelling Study", Chem. Eng. Sci. (2005), v.60, pp. 5574-5589.

JAKAB, E.; UDDIN, MD. A.; BHASKAR, T.; SAKATA, Y. "Thermal decomposition of flame-retarded high impact polystyrene". Anal. Appl. Pyrolysis (2003), v. 68-69, pp. 83-99

JANG BN, WILKIE CA. "The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis (diphenylphosphate) on the thermal degradation of polycarbonate in air". Thermochim Acta (2005), v. 433, pp. 1-12.

JANG, B. N.; WILKIE, C. A. "The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites". *Polymer* (2005), v. 46, pp. 3264–3274.

KASHIWAGI, T. "Polymer Combustion and Flammability – Role of the Condensed Phase". *Proc. 25th Symposium on Combustion*. (1994), pp. 1423-37.

KASPERSMA J, DOUMEN C, MUNRO S, PRINS A-M. "Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene". *Polym. Degrad. Stab.* (2002), v.77, pp. 325–31.

KHANNA, Y. P.; PEARCE, E. M. "Synergism and Flame Retardancy". Pp. 43-62.

KIM, K. J., CHOI, K. Y., 1989, "Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Catalysed by Unsymmetrical Bifunctional Initiators, *Chem. Eng. Sci.*, v.44, pp. 297- 312.

KIPARISSIDES, C. "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chem. Eng. Science* (1996), v. 51, pp. 1637-1659.

KONNO, M., ARAI, K., SAITO, S. "The Effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene", *J. Chem. Eng. Japan* (1982), v.15, pp. 131-135.

KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C. "A Generalized Population Balance Model for the Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.* (2006), v. 61, pp. 332-346.

KUMAR, S., GANVIR, V., SATYANAND, C., KUMAR, R., GANDHI, K. S. "Alternative Mechanisms of Drop Breakup in Stirred Vessels", *Chem. Eng. Sci.* (1998), v.53, pp. 3269-3280.

LAACHACHI, A.; LEROY, E.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; LOPEZ CUESTA, J. M. "Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl

methacrylate)” *Polymer Degradation and Stability* (2005), v. 89, pp. 344-352.

LAOUTID, F.; FERRY, L.; LOPEZ CUESTA, J.M.; CRESPIY, A. “Red Phosphorous/Aluminium Oxide Compositons as Flame Retardant in Recycles Poly(Ethylene Terephthalate)” *Polymer Degradation and Stability* (2003), v. 82, pp. 357-363.

LARSEN, E. R.; LUDWIG, R. B. “On the mechanism of halogen’s flame suppressing properties”. *J. Fire Flamm* (1979) v.68, pp. 69-77.

LENG, D. E., QUARDERER, G. J. "Drop Dispersion in Suspension Polymerization", *Chem. Eng. Commum.* (1982), v. 14, pp. 117-201.

LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; REVEL, B. “Comprehensive study of the degradation of an intumescent EVA-based material during combustion”. *Journaul of Mater Science* (1999), v. 23, pp. 5777–82.

LEWIN, M.; WEIL, E. D. “Fire retardant materials”. Cambridge:Woodhead Publishing (2001), pp. 31–68.

LEWIN, M.; BASCH, A. “Fire Retardancy (cellulose)”. *Encyclopedia of Polym. Sci. and Technol. Supplemen 2.* New York, (1977), pp. 340-62.

LEWIN, M.; BASCH, A. “Structure, pyrolysis ans flammability of cellulose”. *Flame Retardant Polymeric Material.* (1978), v. 2, pp. 1-41.

LYONS, J. W. “The Chemistry and the Use of Fire Retardants”. *Wiley-Interscience,* (1970), pp. 290.

LU, S.Y.; HAMERTON, I. “Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers”. *Prog. Polym. Sci.* (2002), v. 27, pp. 1661–1712.

LUDA DI COTEMIGLIA, M.P.; CAMINO, G.; COSTA, L. “Mechanism of action and Pyrolysis of Brominated Fire Retardants in Acrylonitrile-Butadiene Styrene Polymers”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1987) v. 11, pp. 511-526.

MACHADO, R. A. F., 1996, *Otimização e Controle de Reatores de Polimerização em Batelada*, Dissertação de Mestrado, EQA/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., 1998, "Control of Batch Polymerization Reactor", *Chem. Eng. J.*, v.70, pp. 1-8.

MACHADO, R. A. F., ARAÚJO, PH. H., PINTO, J. C., BOLZAN, A., 2000, "Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, pp. 395-405.

MACHADO, R. A. F., 2000, *Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partículas em Sistemas de Polimerização em Suspensão*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A. H., CHATZI. E. G., KIPARISSIDES, C. "Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nonhomogeneity", *Chem. Eng. Sci.* (2000), v. 55, pp. 4611-4627.

MAHABADY, H. K., WRIGHT, D. "Semi-Suspension Polymerization Process", *Macromol. Symp.* (1996), v.111, pp. 133-146.

MANO, E. B. *Introdução aos Polímeros*. (1985) Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, SP.

MARTEN, F. L., HAMIELEC, A. E. "High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styrene I", *J. Appl. Polym. Sci.* (1982), v. 27, pp. 489-505.

MCHALE, E. T. "Survey of vapor phase chemical agents for combustion suppression". *Fire Research Abstract & Reviews* (1969), v.11(2), pp.90.

MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A. "Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization". *J. Appl. Polym. Sci.* (1986), v. 31, pp. 2647-2659.

MILLER, C. A., NEOGI, P. *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*. (1985) Marcel Dekker, Inc., New York.

MINKHOFF, G. I.; TIPER, C. F. H. "Chemistry of Combustion Reactions". Butterworth, London (1962).

MUNZER, M., TROMMSDORFF, E. "*Polymerizations in Suspension*". In: High Polymers, Interscience. (1977), v.29 pp. 106-142, New York.

NARSIMHAN, G., GUPTA, J. P., RAMKRISHNA, D. "A Model for Transitional Breakage Probability of Droplets in Agitated Lean Liquid-Liquid Dispersions", Chem. Eng. Sci. (1979), v. 14, pp. 257-265.

NAIL, G.; GUILBERT, Y. "Flame and thermal resistance of phosphorus-functionalized poly(methyl methacrylate) and polystyrene". Polymer Degradation and Stability (1989), v. 26, pp. 305-331.

ODIAN, G. "Principles of polymerization". (1991) John Wiley e Sons, Inc., 3rd. Ed., New York.

PAPA, A. J.; PROOPS, W. R. "Influence of Structural Effects of Halogen and Phosphorus Polyol Mixture on Flame Retardancy of flexible Polyurethanes Foam". J. Appl. Polym. Sci. (1972), v. 16, pp. 236-73.

PEARCE, E. M. "Some Polymer Flammability Structure Relationships". Rec. Adv. in Polymeric Materials. (1990), v. 1, pp. 36.

PETRELLA, R. V. "Factors Affecting the Combustion of Polystyrene and Styrene". Flame Retardant Polymeric Material (1978), v. 2, pp. 159-201.

POLACCO, G., PALLA, M., SEMINO, D., 1999, "Measurements of Particle-Size Distribution During Suspension Polymerization", *Polym. Int.*, v. 48, pp. 392-397.

PRICE, D.; MILNES, G.J.; LUKAS, C.; PHILLIPS, AM. *Pyrolysis Studies of Flame Retardant Plastic Systems Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 11 (1987)

PRINDLE JR JC, NALEPA CJ, KUMAR G. **US Patent** 5 811 470; 1998

PRICE, D.; BULLETT.; K.J.; CUNLIFFE, L.K.; HULL, T.R.; MILNES, G.J.; EBDON, J.R.; HUNT, B.J.; JOSEPH, P. "Cone calorimetry studies of polymer systems flame retarded by chemically bonded phosphorus". *Polymer Degradation and Stability* (2005), v. 88, pp. 74-79.

RIVA A.; CAMINO, G.; FOMPERIE, L.; AMIGOUET, P. "Fire Retardant Mechanism in Intumescent Ethylene Vinyl Acetate Compositions". *Polymer Degradation and Stability* (2003), v. 82, pp. 341-346.

RODERIG, C.; BASCH, A.; LEWIN, M. "Crosslinking and Pyrolytic Behavior of Natural and Man-made Cellulosic Fiber". *J. Polym. Sci.*, (1975), v. 15, pp. 1921-32.

ROSSER, W. A.; INAMI, S. H.; WISE, H. "Quenching of premixed by volatile inhibitors". *Combust. Flame* (1966), v.10, pp. 287.

RUMMINGER MD, BABUSHOK VI, LINTERIS GT. "Temperature regions of optimal chemical inhibition of premixed flames". *Proc Combust Inst* (2002), v. 29, pp. 329-36.

SANTOS, P. S. "Ciência e tecnologia de argilas: Fundamentos". (1989), v. 1, 2. ed., São Paulo, Edgar Blucher.

SIRDESAI, S. J.; WILKIE, C. A. "RhCl(PPh₃)₃: A Flame Retardant for poly(methylmethacrylate)". *Am. Chem. Soc. Polym. Chem.* (1987), v. 28, pp. 149.

TADROS, T. F. "Industrial Applications of Dispersions". *Advances in Colloid and Interface Science* (1993), v. 46, pp. 1-47.

TROMMSDORFF, E., SCHILDKNEKNECHT, C. E. "Polymerizations in Suspension". In: *High Polymer*, Interscience. (1967) v.10, pp. 69-107, New York.

TEFERA, N., WEICKERT, G., WESTERTERP, K. R., 1997.b, "Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion II –

Development of a Mathematical Model”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, pp. 1663-1680.

VALENTAS, K. H., BILOUS, O., AMUNDSON, N. R. "Analysis of Breakage in Dispersed Phase Systems", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1966), v.5, pp. 271-279.

VILLALOBOS, M. A. "Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators". M. Sc. Thesis, (1989). McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E. "Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of *n*-pentane. An Evolution of Monofunctional and Bifunctional Initiation", *J. Appl. Polym. Sci.* (1993), v. 50, pp. 327-343.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., PENLIDIS, A. "An Updated Review on Suspension Polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.* (1997), v. 36, pp. 939-965.

WANG, S.; HUA, Y.; ZONGA, R.; TANGA, Y.; CHENB, Z.; FANA, W. "Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite". *Applied Clay Science* (2004), v. 25, pp. 49– 55.

WANG, Z.; LAN, T. & PINNAVAIA, T. J. "Hybrid organic-inorganic nanocomposites formes from an epoxy polymer and a layered silicic acid". *Chemistry of Materials* (1996) v. 8, pp. 200.

WARD, J. P., KNUDSEN, J. G. "Turbulent Flow of Unstable Liquid-Liquid Dispersions: Drop Sizes Velocity Distributions", *AICHE J.* (1967), v.13, pp. 356-371.

WEIL, E. D.; JUNG, A. K.; AARONSON, A. M.; LEITNER, G. C. "Recent basic and applied research on phosphorus flame retardants". *Proc. 3rd. Eur. Conf. on Flamm. and Fire Ret* (1979).

YANG, B., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M. "Styrene Drop Size Distribution in an Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol)", *Ind. Engng. Chem. Res.* (2000), v.39, pp. 2085-2090.

YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H., "Suspension Polymerization – A Review". *JMS – Rev. Macrom. Chem. Phys.* (1991), pp.215-259.