

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Nilva Regina Uliana

**OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO  
VISANDO ABSORÇÃO DE IMPACTO E SEU COMPORTA-  
MENTO ANTI-CHAMAS.**

Florianópolis  
2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Nilva Regina Uliana

**OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO  
VISANDO ABSORÇÃO DE IMPACTO E SEU COMPORTA-  
MENTO ANTI-CHAMAS.**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.  
Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo.  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr. Claudia Sayer

Florianópolis  
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universtária da UFSC.

Uliana, Nilva Regina

OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO VISANDO ABSORÇÃO DE  
IMPACTO E SEU COMPORTAMENTO ANTI-CHAMAS. [dissertação] /

Nilva Regina Uliana ; orientador, Pedro Henrique Hermes  
de Araújo ; co-orientador, Claudia Sayer . -

Florianópolis, SC, 2012.

105 p. ; 21cm

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. polimerização em emulsão. 3.  
partículas casca-núcleo. 4. retardantes de chama. 5.  
compósitos e nanocompósitos. I. de Araújo, Pedro Henrique  
Hermes . II. Sayer , Claudia . III. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. IV. Título.

Nilva Regina Uliana

**OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO VISANDO  
ABSORÇÃO DE IMPACTO E SEU COMPORTAMENTO ANTI-  
CHAMAS**

Dissertação de Mestrado julgada para obtenção do título de **Mes-  
tre em Engenharia Química**, área de concentração em Desen-  
volvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprova-  
da em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em En-  
genharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Cláudia Sayer  
Co-Orientadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Luis Antônio Ferreira Coelho  
UDESC

---

Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Cristiane Nunes Lopes  
UFSC

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
UFSC



*A minha família.*





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer meus pais, por todo exemplo e por me fazerem acreditar que tudo na vida vale a pena, até os momentos difíceis, obrigado por tudo. A minha irmã e meu cunhado pelo carinho, companheirismo e apoio em todos os momentos.

Aos professores orientadores Pedro Henrique Hermes de Araújo e Cláudia Sayer pelo incentivo, compreensão, apoio e ensinamentos repassados ao longo do trabalho.

Ao professor Ricardo Antônio Francisco Machado, pelas contribuições e sugestões dadas ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de Miniemulsão, pela troca de experiências e pelos ensinamentos transmitidos, em especial à Maria Magdalena Spínola Colmán, à Taís Félix, à Cristiane da Costa Bresolin e a Alexandra Valério pela ajuda, companheirismo e pela amizade compartilhada.

Ao grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (Polimat) pela disponibilidade da estrutura física do laboratório que me propuseram a realização dos testes de impacto.

Aos colegas Jair Júnior Fiori e Paulo Emilio Feuser pelas análises de DRX.

Ao Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi e Barbara Daniele Almeida Porciuncula do Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI), pelas análises de DSC.

Ao Luciano de Oliveira e Eliana de Medeiros, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises de MET.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por todos os recursos que permitiram a elaboração deste trabalho. Em especial ao Laboratório de controle de processos (LCP) pela disponibilidade dos recursos físicos e pela oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização deste trabalho. A todos do LCP que sempre me apoiaram e me ajudaram na construção deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

*“Você nunca sabe quais resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”*  
*(Mahatma Gandhi)*



## RESUMO

Materiais poliméricos podem ter a sua resistência ao impacto modificada pela adição de partículas poliméricas com estrutura casca-núcleo, onde o núcleo é composto por uma fase elastomérica e a casca por uma fase vítrea. Para que isto ocorra, é necessário que a casca da partícula com núcleo elastomérico tenha compatibilidade pela matriz em que será adicionada. Neste trabalho, foi investigada a obtenção de partículas casca-núcleo (fase rica em poliestireno/ fase rica em polibutadieno) através da técnica de polimerização em emulsão visando à sua utilização como modificadores de impacto em poliestireno, PS. Esta reação foi acompanhada por análises de gravimetria e espalhamento dinâmico de luz e a morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, que comprovou a formação do casca-núcleo. Este látex, seco, foi incorporado a matriz de PS cristal em uma extrusora mono-rosca. Foram avaliadas as propriedades de resistência ao impacto em função da adição do látex seco e do número de passagens pela extrusora. Posteriormente, foi incorporado um composto retardante de chamas não-halogenado, Charmax NH2000®. Esses agentes retardantes de chamas podem ser incorporados em matriz polimérica através de várias técnicas de incorporação. No presente estudo, foram desenvolvidos compósitos e nanocompósitos através da técnica de incorporação no estado fundido (extrusão) com a incorporação de argila Na<sup>+</sup> e o agente retardante de chama. Foram analisadas propriedades de flamabilidade, propriedades de resistência ao impacto e a morfologia. A investigação através do ensaio de flamabilidade permitiu obter resultados dos compósitos e nanocompósitos onde, apresentaram resultados satisfatórios de flamabilidade. No entanto verificou-se que apesar das boas propriedades de flamabilidade, o aumento da quantidade de retardante de chama e a adição de argila tornam os materiais menos resistentes ao impacto em comparação ao polímero virgem.

Palavras chave: casca-núcleo, polimerização em emulsão, nanocompósitos, compósitos, argila, retardantes de chamas



## ABSTRACT

The resistance to impact of Polymeric materials can be modified by the addition of polymer particles with core shell structure, in which the core consists of a rubber phase and the Shell a glassy phase. To obtain this material, the Shell of the rubbery core-shell particle needs to be compatible with the matrix in which it will be added. In this work, the obtention\production of core-shell particles (phase rich in polystyrene / polybutadiene-rich phase) by emulsion polymerization and their use as impact modifiers in polystyrene was investigated. The reactions were followed by gravimetric and dynamic light scattering analysis. The particle morphology was analyzed by transmission electron microscopy and the observed results proved the formation of core-shell. This latex, after dried, was incorporated into the PS crystal matrix in a single screw extruder. the properties of impact resistance were evaluated as a function of addition of the dried latex and the number of passages through the extruder. After this step, a non-halogenated flame retardant compound (Charmax NH2000).

The flame retardants may be incorporated by various techniques for incorporation into a polymeric matrix. In this work, have been developed composites, and nanocomposites through the technique of embedding in the molten state (extrusion) with the incorporation of clay Na<sup>+</sup> and flame retardant. The flammability, impact resistance properties and morphology were analyzed. The investigation by the flamability testing of vertical UL-94 the results allowed to obtain results of the composites and nanocomposites where showed satisfactory results for flammability. However it was found that despite the good properties of flammability, the increased amount of flame retardant and the addition of clay materials become less resistant to impact against the virgin polymer.

Keywords: core-shell, emulsion polymerization, nanocomposites, composites, clay, flame retardants.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Etapas do processo de polimerização em emulsão. ....	33
Figura 3.2 - Estrutura cristalina em camadas 2:1, mostrando duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica. ....	48
Figura 3.3 - Estrutura dos nanocompósitos. ....	51
Figura 3.4 - Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa de Gouy- Chapman. ....	54
Figura 3.5 - Morfologia dos aglomerados de polímero/argila, após secagem. ....	55
Figura 4.1 - Esquema do reator e equipamentos utilizados para a polimerização em emulsão(Adaptada de Sayer C). ....	58
Figura 4.2 - Representação esquemática o ensaio Izod. ....	69
Figura 4.3 - Teste da queima vertical segundo a norma UL94. .	70
Figura 5.1 - Reação 1: Evolução da conversão durante a polimerização em emulsão. ....	72
Figura 5.2 - Distribuição do tamanho de partículas da semente (látex S62) e das partículas casca-núcleo após a reação de polimerização em emulsão da Reação 1 (formulação 1). ....	73
Figura 5.3 - Polímero obtido após a secagem do látex da Reação 1. ....	74
Figura 5.4 - Reação 2: Evolução da conversão durante a polimerização em emulsão com duas alimentações. ....	75
Figura 5.5 - Distribuição do tamanho de partículas da semente (látex S62) e das partículas casca-núcleo após a reação de polimerização e, emulsão da Reação 2 (formulação 2). ....	76
Figura 5.6 – Distribuição do diâmetro médio de partículas .....	77
Figura 5.7 - Polímero obtido após a secagem do látex da Reação 2. ....	78
Figura 5.8 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do látex semente s62. ....	79
Figura 5.9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das partículas casca-núcleo obtidas por meio da Reação 2. ....	80
Figura 5.10 - Curva de DSC para o polímero obtido na Reação 2. ....	81
Figura 5.11 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do compósito CH35 cortadas com ultramicrotomo. ....	83

Figura 5.12 - Ensaio para classificação UL94 no corpo de prova CH35. ....	84
Figura 5.13 - Ensaio para classificação UL 94 no corpo de prova CH20 (a) começo do teste (b) final do teste. ....	84
Figura 5.14 – Difratoograma da argila e das amostras NACH20 e NLACH22. ....	87
Figura 5.15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da formulação NACH20 cortadas no ultramicrotomo. ....	89
Figura 5.16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos NLACH22. ....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Formulação das reações de polimerização em emulsão realizadas .....	59
Tabela 5.1 - Formulação da reação de polimerização em emulsão Reação 1. ....	71
Tabela 5.2 - Formulação da reação de polimerização em emulsão com duas alimentações Reação 2. ....	74
Tabela 5.3 - Resultado do teor de gel por extração soxhlet do poliestireno cristal, do látex semente e do casca-núcleo. ....	82
Tabela 5.4 - Formulação dos compósitos com PS e Charmax NH2000.....	82
Tabela 5.5 - Resultados do teste de flamabilidade na vertical UL94.....	83
Tabela 5.6 - Resultados da análise de impacto Izod de PS com diferentes extrusões. ....	85
Tabela 5.7 – Formulação e composição dos compósitos e nanocompósitos. ....	86
Tabela 5.8- Espaçamento basal da amostra de argila e das formulações NACH20 e NLACH22. ....	87
Tabela 5.9 - Resultados do teste de flamabilidade na vertical UL94.....	91
Tabela 5.10 - Resultados da análise de impacto Izod dos compósitos e nanocompósitos com argila. ....	92



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Poli (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno)
CG	Cromatografia gasosa
CMC	Concentração micelar crítica
DLS	<i>Dinamic Light Scattering</i> - Dispersão dinâmica de luz
DRX	Difração de Raios-X
DSC	<i>Diferencial scanning calorimetry</i> -Calorimetria exploratória diferencial
DTP	Distribuição do tamanho d partículas
DVB	Devinilbenzeno
HIPS	Polietireno de alta densidade
KPS	Persulfato de potássio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
OsO <sub>4</sub>	Tetróxido de ósmio
Pdl	Índice de polidispersão
PS	Poliestireno
PB	Polibutadieno
SLS	Lauril sulfato de sódio
STY	Estireno
S62	Taktene Látex S62 - látex semente
Tg	Temperatura de transição vítrea
UL94	Underwriters Laboratory Tests – 94
CH20	Formulação 80% PS + 20% Charmax NH2000
CH30	Formulação 70% PS + 30% Charmax NH2000
CH35	Formulação 65% PS + 35% Charmax NH2000
NLCH20	Formulação 80% (PS:casca-núcleo:argila 80:16,7:3,3) + 20% Chamax NH2000
NLCH22	Formulação 78% (PS:casca-núcleo:argila 80:16,7:3,3) + 22% Charmax NH2000
NLCH25	Formulação 75% (PS:casca-núcleo:argila 80:16,7:3,3) + 25% Charmax NH2000
NACH27	Formulação 70% PS + 27% Charmax NH2000 + 3% Argila
NACH30	Formulação 67% PS + 30% Charmax NH2000 + 3% Argila
NACH31,5	Formulação 65,5% PS + 31,5% Charmax NH2000 + 3% Argila
NACH33	Formulação 64% PS + 33% Chamax NH2000 + 3% Argila



## LISTA DE SÍMBOLOS

$D_p$	Diâmetro médio das partículas (nm)
$E_s$	Valor da energia lido para o corpo de prova
$E_t$	Valor da energia do pendulo sem corpo de prova
$m_{amostra}$	Massa da amostra coletada (g)
$m_{HID}$	Massa de hidroquinona (g)
$m_{mon}$	Massa de monômero (g)
$m_{pf}$	Massa após extração (g)
$m_{pi}$	Massa polímero inicial (g)
$m_{pol}$	Massa de polímero (g)
$m_{RS}$	Massa de resíduo seco (g)
$m_{SNP}$	Massa de sólidos não polimerizáveis (g)
$m_{total}$	Massa total no reator (g)
$RI$	Resistência ao impacto (J/m)
$t$	espessura (m)





## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	25
2. OBJETIVOS .....	29
2.1.    Objetivos Gerais: .....	29
2.2.    Objetivos específicos:.....	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1.    POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	31
3.1.1. Emulsificantes .....	31
3.1.2. Iniciadores .....	32
3.1.3. Aditivos .....	32
3.1.4. Intervalos da polimerização .....	32
3.2.    OUTRAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE LÁTEX SINTÉTICO.....	33
3.3.    PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO.....	34
3.4.    PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A RESISTÊNCIA AO IMPACTO <sup>37</sup>	
3.5.    PROCESSOS DE COMBUSTÃO POLIMÉRICA.....	39
3.6.    RETARDANTES DE CHAMA.....	40
3.6.1. Compostos halogenados .....	42
3.6.2. Retardantes à chama livres de compostos halogenados.....	43
3.7.    ARGILAS .....	46
3.8.    COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	49
3.9.    NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	49
3.9.1. Métodos para a obtenção de nanocompósitos polímero/argila .....	50
3.9.2. Tipos de nanocompósitos polímero/argila.....	51
3.9.3. Mecanismo de formação dos nanocompósitos látex/argila.....	53
3.9.4. Propriedades dos nanocompósitos .....	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	57
4.1.    MATERIAIS .....	57
4.2.    PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	57
4.2.1. Procedimento da reação de polimerização ..	58
4.2.2. Incorporação do látex produzido em poliestireno (ps).....	59
4.2.3. Preparação dos corpos de prova .....	60
4.2.4. Incorporação do retardante de chamas não- halogenado em ps.....	60

4.2.5.	Obtenção de nanocompósitos.....	61
4.3.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	63
4.3.1.	Análise gravimétrica .....	63
4.3.2.	Cromatografia gasosa. ....	64
4.3.3.	Tamanho médio das partículas .....	65
4.3.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (met).....	65
4.3.5.	Teor de gel.....	66
4.3.6.	Difração de raios-x (drx) .....	67
4.3.7.	Calorimetria diferencial de varredura (dsc) ..	68
4.3.8.	Ensaio de impacto izod .....	68
4.3.9.	Teste de flamabilidade na vertical .....	69
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
5.1.	OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO POR REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	71
5.2	Obtenção de compósitos .....	82
5.3	Obtenção de compósitos e nanocompósitos com argila.....	85
6.	CONCLUSÕES .....	95
7.	REFERÊNCIAS.....	97

# 1. INTRODUÇÃO

A tenacificação de polímeros é uma técnica bastante conhecida que consiste na incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz rígida de um polímero sendo esse um dos parâmetros mais importantes que irá determinar a aplicabilidade do polímero como material de engenharia. A resistência ao impacto é um indicativo da tenacidade, pois está relacionada com a capacidade de um determinado material absorver energia mecânica até a fratura. O poliestireno de alto impacto (HIPS) pode ser formado através da inclusão de borracha (polibutadieno) no processo de polimerização do estireno, tendo como objetivo suprir a demanda de aplicação de um poliestireno com maior capacidade de absorção de impacto. As propriedades do HIPS dependem de muitos parâmetros, tanto da matriz vítrea composta por poliestireno (distribuição de massas molares) como da fase borracha (tipo de borracha, tamanhos de partícula, morfologia das partículas, grau de graftização), sendo que um dos parâmetros dos mais importantes é a distribuição de tamanhos de partícula da fase borracha (ROVERE et al., 2008). Partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo podem ser obtidas por processo de polimerização em emulsão, tais como o termopolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e apresentam tamanhos menores e distribuições de tamanho mais estreitas que as partículas da fase borracha do HIPS. Essas partículas com estrutura casca-núcleo permitem a combinação de materiais com propriedades químicas e físicas distintas, gerando um produto final com características próprias, apresentando desempenho superior ao encontrado nos materiais individuais como resistência mecânica e química (GU et al., 2005; PUSCH e VAN HERK, 2005).

Materiais poliméricos podem ter a sua resistência ao impacto modificada pela adição de partículas poliméricas com estrutura casca-núcleo, onde o núcleo é composto por uma fase borrachosa e a casca por uma fase vítrea. Este é o caso do policloreto de vinila (PVC), que tem a sua resistência ao impacto sensivelmente melhorada pela adição de nanopartículas de ABS com estrutura casca-núcleo obtidas via polimerização em emulsão. No caso do PVC, o copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN), que se encontra na casca da nanopartícula, apresenta

uma boa afinidade pelo PVC o que garante uma boa dispersão do modificador de impacto na matriz de PVC. (KIM et al., 1993; JAFARI et al., 2002; MAJUMDAR et al., 1994; KUDVA et al., 2000).

Diversos tipos de aditivos podem ser incorporados à matriz polimérica para obter melhores propriedades. Dependendo da aplicação de um determinado polímero, há necessidade de incorporação de agentes retardantes de chama para diminuir a tendência de queima do material. Existem duas maneiras de atingir a retardância de chama em polímeros, conhecidas como método aditivo e método reativo. No método aditivo, o retardante de chama é incorporado no polímero através de meios físicos. A aplicação do método reativo envolve tanto o design de novos retardantes de chama ou sua modificação através da copolimerização com um retardante de chama na cadeia ou de um grupo pendente (ramificação) (CAMINO e LUDA DI CORTEMIGLIA, 1991).

Na avaliação de um retardante de chama, é importante considerar não somente a relação custo/benefício, mas o potencial tóxico de seus derivados produzidos durante a combustão e os riscos decorrentes de sua utilização. Três principais funções podem ser atribuídas i) modificação do processo de degradação térmica através da redução da quantidade de gases inflamáveis, ii) Geração de espécies de decomposição que extinguem a chama através de reações com os radicais combustíveis, iii) Redução da temperatura do material através da modificação da condução de calor, diminuição da permeabilidade gasosa ou ocorrência de reações endotérmicas (MOURITZ e GIBSON, 2006).

Diversos trabalhos mostram que a adição de argila na matriz polimérica também reduz a flamabilidade do material, desde que a argila se encontre exfoliada na matriz polimérica sob a forma de nanocompósito de polímero/argila. Isto ocorre devido ao mecanismo de barreira proporcionado pela argila, que forma uma película protetora na superfície do polímero impedindo a entrada de oxigênio e evitando a saída de gases de combustão. Além disso, esta película atua como um isolante térmico, evitando a exposição da matriz polimérica ao oxigênio e calor (WILKIE, 2006). Contudo somente a adição da argila não torna o material

incomburentes, é necessária a utilização de algum composto retardante de chama.

Devido às restrições crescentes ao uso de diversos compostos retardantes de chama halogenados, há um grande interesse científico e tecnológico nos compostos não halogenados, que possam ser utilizados de maneira efetiva como retardantes de chama em vários tipos de materiais.

Diversos produtos podem ser utilizados como retardantes de chama não halogenados, entre estes compostos destacam-se os compostos intumescentes e a base de fósforo. No entanto, para que o material com adição destes compostos atinja a classificação V-0 no teste UL94-vertical, é necessário à adição de uma grande quantidade de composto retardante de chama, o que além de aumentar acentuadamente os custos, piora sensivelmente às propriedades mecânicas do material, como por exemplo, a resistência ao impacto. Para compensar esta perda na resistência ao impacto, pode ser adicionadas à matriz polimérica, partículas com estrutura casca-núcleo onde o núcleo seja composto por uma fase elastomérica. No caso de uma matriz polimérica de poliestireno, pode ser adicionada uma partícula elastomérica como a do látex SB (copolímero de estireno-butadieno) com elevada concentração de butadieno. No entanto, ao secar este látex SB, há formação de um filme contínuo devido a sua baixa temperatura de transição vítrea, provocando a perda da morfologia desejada (partículas esféricas elastoméricas) para tenacificação da matriz de PS.

Para evitar que ocorra esta degradação da morfologia da partícula durante a secagem e para aumentar ainda mais a compatibilidade com a matriz de PS, propõe-se neste trabalho o estudo da obtenção de partículas casca-núcleo (PS/SB) através da técnica de polimerização em emulsão semeada visando à sua utilização como modificadores de impacto em PS. Adicionalmente, será verificado o efeito da adição de um agente retardante de chama não halogenado intumescente (Charmax NH2000®) sobre os ensaios de flamabilidade UL94 vertical e impacto izod. Este trabalho está estruturado da seguinte forma: O Capítulo 3 apresenta a Revisão Bibliográfica com uma revisão da literatura sobre as principais técnicas e materiais usados neste trabalho. O Capítulo 4 trata dos Materiais e Métodos onde se explicita os materi-

ais utilizados durante polimerização em emulsão e a produção dos compósitos e nanocompósitos. Os métodos utilizados para a caracterização tanto das reações, dispersões de látex/argila quanto das formulações finais de compósitos e nanocompósitos são apresentados neste capítulo. O Capítulo 5 apresenta os Resultados e Discussão. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros e o Capítulo 7, as Referências Bibliográficas.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho podem ser classificados em gerais e específicos.

### **2.1.OBJETIVOS GERAIS:**

Produzir partículas com morfologia casca-núcleo utilizando a técnica de polimerização em emulsão semeada avaliando o efeito na modificação de impacto do poliestireno com e sem a adição de argila montmorilonita sódica e retardante de chama não halogenado.

### **2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Produção das partículas com morfologia casca-núcleo com núcleo composto pelo copolímero de estireno-butadieno e a casca composta por poliestireno;
- Obtenção e caracterização de compósitos e nanocompósitos poliestireno/partículas casca-núcleo/argila via incorporação por fusão (extrusão);
- Incorporação do retardante de chama no poliestireno e no nanocompósito por extrusão e avaliação do seu efeito na flama-bilidade.





### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura acerca dos assuntos tratados neste trabalho. Primeiramente, é apresentado o processo de polimerização em emulsão. Em seguida os parâmetros que influenciam a resistência ao impacto, os processos de combustão polimérica, retardantes de chama, compósitos e nanocompósitos.

#### **3.1. POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

A polimerização em emulsão é a técnica mais empregada para produzir látex polimérico sintético. O sistema inclui a água (fase contínua), um ou mais tipos de monômeros, surfactante e iniciador, aditivos e agitação. Essa polimerização ocorre em meio heterogêneo via radicais livres, em que um monômero ou mistura de monômeros é polimerizada na presença de uma solução aquosa de surfactante para formar uma dispersão coloidal, o látex (EL-AASSER; SUDOL, 1997).

##### **3.1.1. EMULSIFICANTES**

Os emulsificantes exercem duas funções principais que estão relacionadas com a nucleação e crescimento das partículas poliméricas e a manutenção da estabilidade coloidal das partículas formadas e gotas de monômero, presentes no início do processo (WANG et al., 2001). São normalmente constituídos por moléculas que apresentam simultaneamente segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, podendo apresentar natureza aniônica, catiônica ou não-iônica. Os surfactantes aniônicos são os mais empregados nos processos industriais, como dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfato de sódio (SDBS) e lauril sulfato de sódio (SLS). O uso de emulsificantes catiônicos é menos comum na prática industrial. Emulsificantes não-iônicos são utilizados quando se objetiva um maior controle da morfologia e das propriedades finais das partículas de látex. (LOVELL e EL-AASSER, 1997; SAYER 1999; CUNNINGHAM, 2008; CHAI-YASAT, 2008; WANG, 2008).

Nos processos em emulsão, em geral os surfactantes estão presentes acima da sua Concentração Micelar Crítica (CMC). Nessa condição, o excesso de emulsificante forma agregados,

denominados de micelas. As micelas são formadas para minimizar a energia livre da solução, provocando alterações em suas propriedades, como a viscosidade do meio. Na maioria dos casos, o valor da CMC fica na faixa de 0,001-0,1 mol.l<sup>-1</sup> e as micelas têm dimensão de 2-10 nm, sendo constituídas de 50-150 moléculas de surfactante. A concentração de micelas no meio contínuo depende da concentração empregada de emulsificante (ODIAN, 2004).

### **3.1.2. INICIADORES**

Na polimerização em emulsão o iniciador empregado é solúvel na fase aquosa. Com o aquecimento, o iniciador gera espécies ativas que reagem com o monômero dissolvido na fase aquosa e nucleiam as micelas (BRIJMOHAN, 2005; CUNNINGHAM, 2008). Os iniciadores mais empregados são os persulfatos, como persulfato de sódio e persulfato de potássio (LENZI, 2002).

### **3.1.3. ADITIVOS**

O uso de aditivos é muito comum nas polimerizações em emulsões. Para exercer o controle do pH, conferindo maior estabilidade ao sistema. Geralmente é usado uma substância tamponeante, como bicarbonato de sódio. Agentes de transferência de cadeia, como mercaptanas, são também utilizados para o controle da massa molar do polímero final (LOVELL; EL-AASSER, 1997).

### **3.1.4. INTERVALOS DA POLIMERIZAÇÃO**

As polimerizações em emulsão em batelada são compostas por três intervalos distintos, chamados intervalos I, II e III.

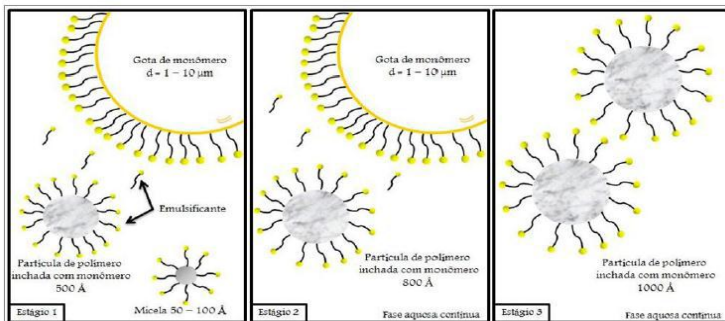
**Intervalo I:** Inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo surfactante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa. O iniciador se decompõe na fase aquosa em radicais livres, que iniciam a propagação. Estes pequenos radicais oligoméricos entram nas micelas para formar partículas (nucleação micelar ou heterogênea), ou continuam a propagar na fase aquosa até um determinado tamanho crítico, formando novas partículas poliméricas por precipitação (nucleação homogênea) (DA COSTA, 2008) Sendo assim no intervalo I há o aumento do número de partículas e da taxa de reação, sendo finalizado com o desaparecimento das micelas.

**Intervalo II** ocorre após a conclusão do período de formação de partículas, nesse estágio estão presentes três fases: a fase aquosa, as gotas de monômero e as partículas poliméricas, a concentração de partículas poliméricas permanece constante enquanto que as partículas crescem devido à propagação no interior destas, pois o monômero vai migrando das gotas e sendo absorvido pelas partículas. A concentração de monômeros é constante e o número de partículas não é alterado com isso a taxa de polimerização permanece constante (THICKETT; GILBERT, 2007).

**Intervalo III:** é a etapa final da reação. Com o consumo do monômero pela polimerização ocorre o esgotamento das gotas de monômero. Somente as partículas poliméricas e a fase aquosa estão presentes neste intervalo, sendo que a maior parte do monômero se encontra inchando as partículas poliméricas. Conforme a reação prossegue, a concentração de monômero nas partículas diminui reduzindo também a taxa de reação.

Na **Figura 3.1** é possível observar os três intervalos da polimerização em emulsão.

Figura 3.1 - Etapas do processo de polimerização em emulsão. BESTETI, 2009; Adaptado de KIPARISSIDES, 1996).



### 3.2. OUTRAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE LÁTEX SINTÉTICO

Além da polimerização em emulsão descrita anteriormente, existem outros sistemas de emulsão importantes, como a miniemulsão, a emulsão livre de surfactante e a emulsão inversa.

A miniemulsão é utilizada para sistemas em que a nucleação de partículas ocorre nas gotas de monômero. Esse processo emprega, além dos componentes comuns à emulsão, um coestabilizador, hidrofóbico, como o hexadecano. Tem como principal função prevenir a degradação das gotas de monômero. Essa técnica é bastante empregada para a obtenção de látex ultrafino e com morfologias pouco usuais, já que diferentes componentes podem ser adicionados ao meio monomérico (SCHORK, 1999; SUZUKI et al., 1999; SAJJADI, 2007; CUNNINGHAM, 2008).

Na emulsão livre de emulsificante, o iniciador empregado pode ser superficialmente ativo, possuindo a função de também estabilizar as partículas de polímero formadas. A formação das cadeias ocorre por um mecanismo de nucleação homogênea, no qual os radicais livres iniciados na fase aquosa também atuam como surfactantes. Esse processo é útil quando a aplicação requer partículas poliméricas com grande pureza. (ODIAN, 2004; BRIJMOHAN et al., 2005; CHEN e SAJJADI, 2009).

Na emulsão inversa, o monômero é solúvel na fase aquosa e a fase contínua deve ser constituída por um solvente orgânico não polar. Essa polimerização é utilizada quando a aplicação final do produto é feita em meio aquoso. Um exemplo é a Polimerização e copolimerização de acrilamidas. (ODIAN, 2004).

### 3.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO

Partículas com morfologia casca-núcleo são aquelas que apresentam um núcleo (região central) com estrutura molecular e/ou morfologia diferente da casca (região superficial). Esses polímeros com esse tipo de morfologia têm sido amplamente empregados, por permitirem o desenvolvimento de materiais funcionalizados e com diversas composições, o controle apropriado do tamanho e da morfologia das partículas e de algumas propriedades finais, além de permitirem a modificação das propriedades plásticas e compatibilidade de misturas poliméricas. (GU et al., 2005, ZHENQIAN et al., 2009).

É comum combinar propriedades de diferentes materiais por meio da formação de misturas poliméricas. Entretanto, essa combinação é mais eficiente quando as partículas têm estrutura casca-núcleo. Isso ocorre porque as moléculas a serem mistura-

das estão inicialmente mais bem distribuídas no polímero casca-núcleo do que quando partículas de diferentes composições são fundidas numa extrusora. (VELEV et al., 1996; PUSCH e VAN HERK, 2005).

A polimerização em emulsão alimentada é bastante empregada para a obtenção de partículas com morfologia casca-núcleo de escala nanométrica. Partículas com esta estrutura podem ser obtidas quando a composição de alimentação é trocada subitamente, podendo formar uma estrutura nova sobre a estrutura previamente existente. Nessa técnica, a variável mais importante a ser controlada é a nucleação secundária do monômero, uma vez que isso pode ocasionar desvios na morfologia, impedindo que as partículas estruturadas sejam obtidas (GONÇALVES et al., 2009). Esses materiais nanoestruturados são úteis em diversas aplicações, em função da morfologia particular, da possibilidade de combinação de funcionalidades e das propriedades químicas e físicas finais da partícula (VELEV et al., 1996).

A combinação de materiais que apresentam cargas eletrostáticas opostas permite também obter partículas com estrutura casca-núcleo, por meio de uma emulsão alimentada. O princípio básico dessa técnica é fazer com que os componentes do núcleo e da casca interajam eletrostaticamente, de forma a melhorar as propriedades mecânicas do composto final. Constatou-se que a interação entre os componentes é tão forte que, em alguns pontos das partículas, devido à intensa interação de cargas opostas, ocorre deformação da superfície (VELEV et al., 1996).

Na polimerização em emulsão semeada as partículas são sintetizadas em um procedimento de dois passos (polimerização em dois estágios). No primeiro estágio uma semente (núcleo) é sintetizada usando polimerização em emulsão convencional; no segundo estágio estas sementes são alimentadas juntamente com os monômeros e com os iniciadores para a formação da casca em uma segunda polimerização em emulsão. Nesta polimerização, o polímero do segundo estágio deve construir-se sobre a superfície das partículas de semente. Lee e Ishikawa (1983) e Morgan (1982) discorrem acerca da morfologia das partículas casca-núcleo produzidas em emulsão em dois estágios. Nesse contexto, entende-se por morfologia das partículas estruturadas a forma com que os dois ou mais polímeros que constituem essas partículas se distribuem em relação um ao outro. No caso de um monômero I (ou mistura de monômeros) na presença

de sementes de um polímero II (copolímero ou homopolímero), pode-se dizer que: (a) se o polímero I for insolúvel no monômero II, o polímero II tende a formar camadas superficiais; (b) se o polímero II for miscível com o polímero I e não houver diferença significativa em relação à hidrofobicidade, há tendência de formação de látex casca-núcleo com casca composta principalmente pelo polímero II; (c) se o monômero II incha o polímero I e o polímero II é imiscível com o polímero I, a separação de fases que isso acarreta pode gerar uma série de morfologias distintas; (d) se o polímero I apresenta ligações cruzadas e é imiscível com o polímero II, os polímeros I e II podem formar duas fases contínuas de formas variadas; (e) se polímero II for mais hidrofílico que o polímero I, o polímero II tende a formar uma estrutura do tipo casca-núcleo; (f) se o polímero I for mais hidrofílico que o polímero II, o polímero II tende a separar fases dentro do polímero I e diferentes estruturas podem ser formadas

O processo de polimerização do HIPS, pode ser basicamente de duas formas: em batelada e em processo contínuo. A pré-polimerização é igual nos dois processos. Na maioria dos processos de produção do HIPS, por exemplo, o PS é polimerizado na presença de 5 a 10% de polibutadieno. Tem-se também a presença de um iniciador, um antioxidante para prevenir a degradação da borracha e, possivelmente, um agente de transferência de cadeia para controlar o comprimento das cadeias de PS. Além disso, um óleo mineral ou um solvente são incorporados para reduzir a viscosidade do sistema nas conversões mais altas (MEIRA et al., 2007).

No processo contínuo existem quatro estágios: dissolução, pré-polimerização, finalização e devolatilização. No estágio de dissolução a borracha é dissolvida no monômero a temperaturas relativamente baixas ( $\approx 70^{\circ}\text{C}$ ) para minimizar a polimerização térmica. Na pré-polimerização a temperatura fica entre  $100$  e  $150^{\circ}\text{C}$ . A solução de borracha é polimerizada a conversões de 20 a 30% (MARTIN et al., 2003). Os iniciadores têm um tempo de meia vida de forma que são principalmente consumidos na pré-polimerização. Dois importantes processos aparecem: a separação de fases e a inversão de fases. Entre a separação e a inversão de fases a fase contínua é rica em borracha e a fase dispersa é rica em PS. A inversão de fases ocorre entre 5 e 25% de conversão (MEIRA et al., 2007).

Depois da inversão de fases, a fase rica em PS passa a ser a fase contínua e o PB passa a ser a fase dispersa. Na pré-polimerização é muito importante que se tenha um controle da temperatura e da agitação, já que as duas influenciam nessa inversão de fases. O copolímero de estireno-butadieno formado na fase inicial da pré-polimerização reduz a tensão interfacial, promove a inversão de fases e controla o tamanho da partícula.

A finalização é feita com temperaturas maiores com objetivo de aumentar a conversão e assim melhorar a eficiência econômica do processo (MARTIN et al., 2003). Também durante a finalização a morfologia das partículas é pouco alterada e neste estágio ocorre um considerável aumento da viscosidade do sistema. Por último a devolatilização que tem por objetivo remover monômero residual e solvente.

### 3.4. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A capacidade de um determinado material de absorver energia do impacto está ligada à sua tenacidade, que por sua vez está relacionada com a sua resistência e a ductilidade. A tenacidade é a capacidade de o material absorver energia mecânica até a fratura. Existem diversos parâmetros que devem ser observados para se obter sucesso na tenacificação. Estes fatores são de fundamental importância na obtenção de blendas comercialmente viáveis e capazes de atender as exigências específicas na engenharia.

Na obtenção de blendas com alta resistência ao impacto, a fase elastomérica deve estar na forma de partículas dispersas na matriz. Desta forma, as partículas de borracha devem aderir à matriz para uma melhor transferência de tensão durante a fratura. Adesão satisfatória é geralmente obtida através da formação de ligações químicas entre a matriz e a fase de borracha. Interações físicas também podem produzir adesão adequada. Analisando-se a interfase polímero-polímero, observa-se que a quantidade de interpenetração dos dois polímeros depende das interações termodinâmicas entre eles (COLLYER, 1994).

Há um tamanho mínimo de partículas abaixo do qual a tenacificação passa a não ser efetiva. Em geral, um intervalo ótimo de tamanho de partículas é requerido. Além disso, existe uma

concentração mínima de borracha que deve ser adicionada. A resistência ao impacto é independente do tipo de borracha e do tamanho de partícula, desde que ele esteja dentro do intervalo apropriado.

Principais parâmetros que influenciam a tenacificação através de adição de borracha:

#### **a) Concentração de borracha**

Na tenacificação, a fase elastomérica deve ser preferencialmente a fase dispersa. Se a fase de borracha contém inclusões, a concentração da fase dispersa aumenta e o módulo e a tensão de escoamento da blenda diminuem.

Vários autores estudaram o efeito da concentração de borracha na tenacificação de poliamidas modificadas. Quando a concentração de borracha aumenta, a resistência ao impacto também aumenta. Borggreve et al. (1989) estudando blendas de PA6 e EPDM observaram que a resistência ao impacto aumentou, até 30%, linearmente com a concentração do elastômero, tanto a  $-40^{\circ}\text{C}$  como em temperaturas acima da temperatura de transição frágil-dútil. Blendas com concentrações mais altas de borracha (acima de 30%) mostraram uma acentuada diminuição da resistência ao impacto.

#### **b) Tamanho de partícula**

Para borracha ser efetiva na tenacificação, o tamanho de partícula tem de ser pequeno. Contudo, partículas muito pequenas não são efetivas. Vários autores relatam na literatura que normalmente as blendas PA/borracha exibem uma faixa de distribuição de tamanhos entre 1,4 e 2,1  $\mu\text{m}$  (BEZZAN, 2006).

Wu (1983) determinou que a espessura interfacial encontra-se na ordem de 50 nm. Oostenbrink e Gaymans (1988) não observaram variações na temperatura de transição vítrea para estas blendas com partícula muito pequenas.

Borggreve *et al* (1989) observaram que a cavitação começa com um defeito interno à partícula (nucleação de cavidades) e a redução do tamanho do defeito aumenta a tensão de cavitação. Desta forma, a diminuição do tamanho de partícula até aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  pode diminuir o tamanho de defeito ou o número de partículas com defeito.

#### **c) Interface partícula-matriz e quantidade de compatibilizante**

Michler *et al.* (1996) mostraram que a modificação da interface partícula-matriz apresenta papéis diferentes dependendo do



tipo de matriz utilizada. Em matrizes onde um processo de absorção de energia é principalmente através da formação de microfibrilações múltiplas (crazes), como por exemplo o PS e o ABS, se o grau de graftização for muito baixo, as partículas não serão bem dispersas e a propagação da trinca deverá ocorrer. Por outro lado, se o grau de graftização for muito alto, aumenta-se o risco da camada graftizada ser muito pronunciada, impedindo a formação das microfibrilações.

#### **d) Tipo de borracha**

O tipo de borracha apresenta pouca influência na resistência ao impacto na região com comportamento dúctil, mas um forte efeito na temperatura de transição frágil-dúctil. Este efeito está relacionado ao módulo de elasticidade do elastômero. Gaymans et al. (1989) mostraram que quando a concentração e o tamanho de partícula de borracha foram mantidos constantes, o módulo da borracha, e a TBT reduziram proporcionalmente. A tensão cavitacional depende do módulo de elasticidade da fase elástica.

Wu (1985) sugeriu que borrachas diferentes podem gerar diferentes quantidades de tensões internas. Alguns autores estudaram o comportamento cavitacional através de experimentos que medem a variação de volume da blenda. Observaram que em geral, blendas que cavitam mais facilmente apresentam as melhores propriedades de impacto e que a cavitação ocorre geralmente em baixas deformações (2 a 4%).

### **3.5. PROCESSOS DE COMBUSTÃO POLIMÉRICA**

O processo de combustão polimérica tem início quando o polímero é exposto a uma fonte de calor com o qual ocorre a liberação de alguns compostos voláteis inflamáveis presentes neste material. Existem algumas etapas importantes 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 (CAMINO et al, 1991).

A combustão ocorre através de dois mecanismos básicos, a combustão em fase gasosa e em fase condensada. A combus-

tão em fase gasosa pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira, os gases voláteis inflamáveis entram em contato com o oxigênio antes da combustão; já na segunda, o oxigênio do meio ambiente entra em contato com os gases voláteis através da difusão do composto na mistura gasosa (BROSSAS et al, 1989). Nessa fase é onde se concentram os gases provenientes da combustão do polímero.

As interações que ocorrem na fase condensada são responsáveis pelo início do ciclo de queima de um material. A degradação do polímero ocorre via processos radicalares com a formação de espécies não voláteis e macrorradicais de baixa mobilidade (CAMINHO et al., 1991). A combustão completa é caracterizada pela queima completa da matriz polimérica, resultando em dióxido de carbono e água, conforme a Equação 3.1:



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 àquela que não necessita de uma fonte externa para ocorrer; uma vez que se atinge a temperatura de autoignição do polímero é iniciada a combustão e a ignição não espontânea provém do fornecimento de uma fonte externa (chama de um bico de bunsen), (CAMINO et al, 1991). Quando 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).

### 3.6. RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chama são classificados como aditivos ou compostos reativos que são adicionados à matriz polimérica durante o processo de incorporação, e são capazes de conferir

propriedades antichamas ou minimizar a tendência de queima de materiais (MOURITZ, 2006).

Algumas características como pouca geração de fumaça, baixa toxicidade, fácil incorporação, não geração de gases tóxicos, baixa corrosão, entre outras, são desejáveis para 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. 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).

Existem duas maneiras de atingir a retardância à chama em polímeros, conhecidas como método aditivo e método reativo. No método aditivo, o retardante à chama é incorporado no polímero através de meios físicos. Apesar de ser mais barato e utilizado, o método 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 projeto 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). Polímeros já existentes podem ser modificados adicionando retardantes à chama, o que tem se mostrado mais favorável, devido à manutenção das propriedades físicas e mecânicas.

Existem aditivos que são incorporados à resina, previamente ao processo de polimerização, com a intenção de promover uma interação mais efetiva entre as estruturas moleculares, como é o caso das argilas (FÉLIX, 2010).

O mecanismo de ação desses aditivos pode ou não incluir reações químicas com a matriz. Os compostos halogenados, por exemplo, liberam elementos altamente reativos durante a queima interrompendo a reação de combustão oxidativa dos voláteis inflamáveis (MOURITZ E GIBSON, 2006). Já os compostos fosforados podem atuar como agentes de sinergia com organohalogenados, nitrogenados ou ainda com óxidos metálicos (antago-

nismo) (BALLISTRERI ET.AL. 1983; HALL ET.AL.,1985; MIYATA ,1995).

A incorporação de componentes ativos em um sistema pode implicar em um efeito adicional sinérgico ou antagônico (MOY ,1997). Os agentes sinérgicos possuem a capacidade de melhorar o desempenho de um aditivo, previamente incorporado a matriz (CULLIS E HIRSCHLER, 1981; HASTIE 1973 E JAKAB ET.AL. 2003).

### **3.6.1. COMPOSTOS HALOGENADOS**

Os compostos halogenados são utilizados para diminuir a flamabilidade de um polímero. Essas estruturas orgânicas contêm elementos halogenados, de fórmula geral RX, sendo R um radical orgânico e X um halogênio, interferindo no mecanismo de radicais livres na fase gasosa que dá origem ao processo de combustão (NUNES, 2009).

A efetividade dos compostos retardantes de chamas teoricamente deve aumentar conforme a ordem a seguir: F > Cl > Br > I. Neste caso, os compostos contendo Bromo são mais efetivos e utilizados, pois retardantes contendo flúor e iodo não interferem no ponto de ignição exato do processo de combustão. O flúor não pode se tornar interceptor de radical, devido a forte ligação química que ele possui com carbono, não dissociando para formar o radical flúor, não permitindo dessa forma o estabelecimento do mecanismo de retardância de chama. Para o iodo, as ligações são muito sensíveis com o carbono, ocasionando a liberação de radical I de baixa energia que não são capazes de formar ácido iodídrico o que também não permite o estabelecimento do mecanismo de retardância de chama (GREEN, 1996).

Os halogenados apresentam um bom desempenho contra a propagação de chamas e possuem formulação adaptável a quase todos os polímeros. Por outro lado, trazem alguns efeitos colaterais indesejáveis. Esses compostos possuem em suas fórmulas componentes poluentes, produzem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos em incêndios e as mortes provocadas por intoxicação através da fumaça são, em vários casos, mais numerosas do que as provocadas por queimaduras. Kaspersma

et al. (2002) estudaram o mecanismo de retardância à chama de compostos alifáticos de bromo em polipropileno e poliestireno.

### 3.6.2. RETARDANTES À CHAMA LIVRES DE COMPOSTOS HALOGENADOS

Existem diversos compostos retardantes à chama livres de moléculas halogenadas. Os compostos inorgânicos são um exemplo, 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 (ABARCA, 2010).

#### 3.6.2.1. TRIÓXIDO DE ANTIMÔNIO

Além dos produtos de decomposição do polímero e do Retardantes de Chama halogenado, espécies provenientes do trióxido de antimônio também participam das reações na fase gasosa (FELIX 2010).

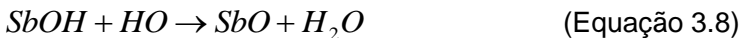
Os radicais intermediários X se combinam com o trióxido de antimônio em uma segunda etapa. Os oxi- ( $SbOX$ ) e tri-haletos de antimônio ( $SbX_3$ ) são formados na fase condensada através da reação com o retardante de chama halogenado (CAMINO, 1991; HASTIE, 1975), ocorrendo a transferência do halogênio e antimônio para a fase gasosa, onde são reativos.

Os haletos voláteis possuem uma ação inibidora superior comparada aos haletos de hidrogênio. Além disso, os haletos metálicos reagem sucessivamente varias vezes, retornando a óxidos e liberando haletos de hidrogênio, como mostram as reações abaixo (FÉLIX, 2010):



Fonte: Camino, (1991)

As partículas de óxido ou hidróxido de antimônio podem recombinar radicais livres através da chamada “wall effect” (FÉLIX, 2010):



Através dessa sequência de reações, é possível explicar o mecanismo de inibição de chama pelo efeito sinérgico.

### 3.6.2.2. COMPOSTOS COM PROPRIEDADES DE INTUMESCÊNCIA

O uso de agentes retardantes de chamas halogenados nos últimos anos vem sendo limitado por gerar subprodutos com alto grau de toxicidade, como as dioxinas. Entre as alternativas para a substituição de compostos halogenados são os agentes intumescentes. Estes agentes intumescentes são compostos retardantes à chama, que 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 (CAMINO et al., 1991).

Atualmente existem diversos agentes intumescentes, sendo que os mais utilizados são os agentes intumescentes fosforados (fosfatos inorgânicos, polifosfato de amônia, organofosforados e fosfonatos). Estes produtos químicos funcionam de formas diferentes em seu mecanismo retardador de chama. Os mecanismos incluem a formação de uma camada de proteção na superfície a fim de proteger o substrato de oxigênio e chama. Comercialmente costuma se utilizar o polifosfato de amônio que 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.

Os retardantes à chama organofosforados do tipo reativo são os mais atrativos (LU e HAMERTON, 2002). Estes compostos formam cadeias poliméricas completas ou parte de cadeias copoliméricas através de ligações covalente. Além disso, podem ser incorporados nas cadeias poliméricas através de homopolimerização, copolimerização, modificação da superfície ou blendas. 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 CO<sub>2</sub> e o segundo envolve a formação de uma superfície carbonácea protetora (ABARCA, 2010).

Os compostos intumescentes possuem algumas desvantagens que, podem limitar a aplicação, como alto percentual de retardante de chama na estrutura do polímero que podem ocasionar uma influência negativa nas propriedades mecânicas do compósito (ABARCA, 2010).

### 3.6.2.3. SINERGISMO ENTRE COMPOSTOS CONTENDO BROMETOS E ORGANOFOSFORADOS

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).

Roderig et al. (1975) desenvolveram estudos relacionados à blenda policarbonato-polietileno tereftalato (PC-PET) aditivada com trifetilfosfato (TEFP) e policarbonatos bromados. Estudos sugerem que a atuação conjunta destes dois compostos aumenta consideravelmente o efeito retardante à chama (GREEN, 1993; DOMBROWSKI, 1996). Recentemente alguns autores sugeriram que os compostos fosforados podem ser os substitutos do antimônio em processos de sinergia com halogênios. (PEARCE, 1990; DOMBROWSKI, 1996)

#### 3.6.2.4. 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 trifenilfosfina (TFFO), Trifenil fosfato (TFF), Sulfato de trifenilfosfina (TFFS) e enxofre.

Uma retardância à chama efetiva do poliestireno pode ser atingida através da combinação da atividade da fase gasosa e fase condensada. 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.

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).

### 3.7. ARGILAS

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 menor (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 foram estudados, como a montmorilonita para o poliestireno (FU e QUTUBUDDIN, 2001 e 2000), e para o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (WANGA et al., 2004) por exemplo.

Comercialmente, existem vários tipos de nanopartículas disponíveis que podem ser incorporados na matriz polimérica para formar nanocompósitos.

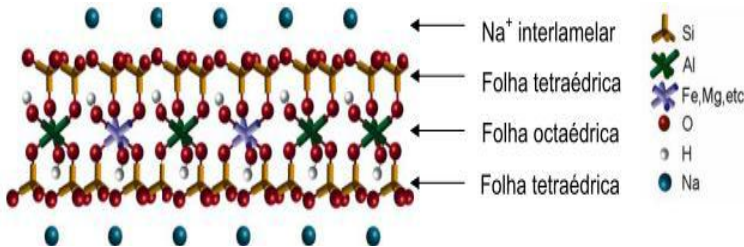
As nanopartículas podem interagir física ou quimicamente com a matriz, dependendo da aplicação do material. Na classe dos argilominerais, os filossilicatos são os mais utilizados para melhoria nas propriedades mecânicas e de barreira à permeabilidade de gases. Possuem também a capacidade de reorganização devido a sua estrutura em camadas ou lamelas (FÉLIX, 2010).

As argilas possuem morfologia cristalina, composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantém unidas por átomos de oxigênio presente em ambas às camadas (MORALES, 2006). A espessura destas folhas pode chegar a um nanômetro e suas dimensões laterais podem variar de 300 Å a vários microns. Em geral, as camadas lamelares nos filossilicatos possuem uma espessura da ordem de 1 nanômetro.

A

**Figura 3.2** mostra a estrutura cristalina da argila montmorilonita sódica.

Figura 3.2 - Estrutura cristalina em camadas 2:1, mostrando duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica.  
(VALADARES, 2005).



Dentro da classe dos filossilicatos, as nanopartículas de montmorilonita são as mais utilizadas em diversos tipos de matrizes poliméricas e para muitas aplicações. Porém, as argilas tendem a ser hidrofílicas e os polímeros organofílicos, o que impede uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. Dessa forma, há necessidade de compatibilização entre a superfície da argila e do polímero. Para a solução deste problema é necessária a modificação da superfície da argila com o uso de surfactantes catiônicos, onde ocorre a substituição dos cátions trocáveis, geralmente  $\text{Na}^+$  por cátions orgânicos de cadeia longa, tornando a argila organofílica, proporcionando a expansão entre as galerias, facilitando a incorporação das cadeias poliméricas (PAIVA, 2006).

### 3.8. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os compósitos são materiais compostos por duas ou mais fases, sendo misturados com a finalidade de agregar propriedades em comparação ao material de origem. Geralmente os compósitos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades (ROSLER, 2007):

- A fase de reforço está incorporada em uma fase contínua;
- A fase de reforço e a matriz são materiais inicialmente separados, e incorporados através de processos específicos;
- As partículas da fase de reforço possuem tamanhos que variam de poucos a vários micrômetros;

As cargas de reforço mais utilizadas são: fibras de vidro, fibras de carbono e cargas mineiras de forma geral. Quando incorporados em matriz polimérica lhe confere um aumento nas propriedades mecânicas, como força de ruptura, módulo de elasticidade, entre outros (FÉLIX, 2010).

### 3.9. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos são materiais modificados da mesma forma do que os compósitos, no entanto, diferentemente dos compósitos, nos nanocompósitos pelo menos um dos componentes do reforço ou carga possuem dimensões nanométricas. Semelhante aos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVES et al., 2004).

No caso de nanocompósitos poliméricos formados pela incorporação de argila organofílica as seguintes propriedades do nanocompósito formado são melhoradas, comparados aos materiais poliméricos tradicionais: aumento das propriedades mecânicas (resistência à tração, tenacidade à fratura), resistência à deformação por alta temperatura, efeito de nucleação, aumento da resistência à permeação de gases, vapor e solventes, aumento

da propriedade de superfícies (printabilidade, lisura), aumento da resistência à chama (GROBMANN, 2004).

### **3.9.1. MÉTODOS PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA**

Existem três principais métodos para a obtenção de nanocompósitos: intercalação em solução, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. Os métodos estão descritos a seguir (RAY, 2003):

**Intercalação por fusão:** Nesse processo, um polímero termoplástico é misturado mecanicamente com uma argila organofílica em elevadas temperaturas. A processabilidade da mistura por cisalhamento e as possíveis interações químicas que possam ocorrer no sistema resultante provocam intercalação e/ou esfoliação entre as cadeias do polímero e as camadas individuais de silicato da argila. Nesse processo, a força motriz envolvida contribui de forma entálpica para as interações polímero/argila organofílica (LIU et al., 2006; RAY, 2003)..

Esse método vem se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos envolvendo termoplásticos podem ser processados por métodos convencionais (extrusão e moldagem por injeção). O método de intercalação por fusão permite o uso de polímeros que não são adequados para polimerização *in-situ* ou intercalação em solução ( RAY, 2003)..

As vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido representam, ambientalmente, uma forma correta devido à ausência de solventes orgânicos. Além disso, minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria (RAY, 2006; ALEXANDRE et al., 2000; PAIVA et al., 2006; LIU et al., 2006).

**Polimerização *in situ*:** Para este método, o monômero líquido é intercalado dentro das lamelas da argila, após inicia a polimerização. A polimerização se dá através de calor ou radiação, através de iniciador de reação ou catalisador, com a finalidade de acelerar a reação. Dependendo das variáveis e do tipo

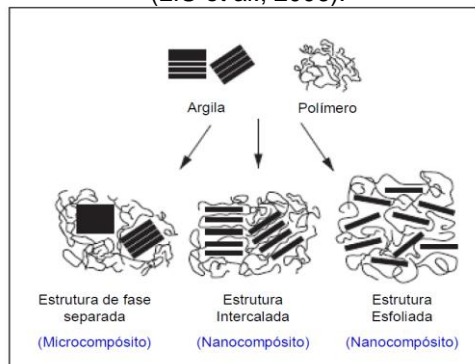
de monômero e argila utilizado, podem-se obter estruturas esfoliadas ou intercaladas (LIU et al., 2006; RAY, 2003).

**Intercalação do polímero em solução:** As argilas tratadas com modificadores orgânicos são chamadas de argilas organofílica, podendo ser esfoliadas parcialmente ou totalmente quando submersas em solventes adequados, sendo que, se o solvente dissolver também o polímero há possibilidade de misturar o polímero com a argila no mesmo solvente, às moléculas do polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas dispersas. Logo após a evaporação do solvente, estas lamelas tendem a formar tactóides, contendo já o polímero intercalado. Para isso, há necessidade de escolher o solvente e o modificador orgânico adequado para cada tipo de polímero e argila a ser utilizado na produção de nanocompósitos polímero/argila (LIU, 1999).

### 3.9.2. TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA

Três principais tipos de estruturas são apresentadas na Figura 3.3 e, podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica. A morfologia do material obtido após a produção da dispersão depende diretamente do grau de interação (homogeneização/dispersão) entre as fases presentes. A natureza destas interações pode ser dividida em três principais categorias descritas a seguir (RAY, 2003):

Figura 3.3 - Estrutura dos nanocompósitos.  
(LIU et al.; 2006).



**Estrutura em fases separadas (não intercaladas):** são os chamados microcompósitos, em que não se observa uma estrutura intercalada, mas sim um compósito de fases separadas e com propriedades características (LIU et al., 2006; RAY, 2003).

**Estrutura intercalada:** quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional (LIU et al., 2006; RAY, 2003).

**Estrutura esfoliada:** estruturas onde as camadas do silicato estão delaminados e dispersos em uma matriz polimérica contínua. As lamelas esfoliadas no material podem ainda estar *ordenadas* ou *não ordenadas*. É o estado morfológico mais desejado para os nanocompósitos de polímero-argila, seguido das estruturas intercaladas (LIU et al., 2006; RAY, 2003).

De acordo com Morgan *et.al.* (2005) não há diferença significativa entre as propriedades de flamabilidade entre os nanocompósitos de poliestireno obtidos com argila sintética ou natural (montmorillonita). Ambos os tipos de argila reduzem a flamabilidade do polímero, mas não afetam a resistência a ignição do polímero. Em alguns casos, a incorporação destas argilas chega a diminuir a resistência à ignição devido aos sais catiônicos utilizados para alterar a hidrofiliabilidade natural das argilas (Si et al., 2007). Desta forma, os autores afirmam que o nanocompósito de poliestireno argila dá a base para a redução da flamabilidade, mas que é necessário adicionar um segundo composto retardante a chama para dar resistência à ignição do material.

Visando melhorar as propriedades de retardamento de chama de uma resina epoxy, Camino et al. (2004) estudaram a incorporação *in situ* de diversas argilas comerciais (Nanofil 757, Nanofil 848, Nanofil 15, Nanofil 32, Cloisite 25A e Cloisite 30B). Os resultados indicaram comportamentos diferentes, ocorrendo um decréscimo do espaçamento basal para a argila Nanofil 32, e apenas uma simples dispersão para as argilas Nanofil 757 e Nanofil 15. Com as demais argilas, foi observada a obtenção de um

nanocompósito intercalado, sendo que o maior aumento do espaçamento basal foi obtido com a argila Nanofil 848.

Olivares et.al. (2008) obtiveram nanocompósitos através de intercalação por fusão para avaliar a taxa de queima do material, observando que ao contrário do esperado, a taxa aumentou com o aumento da quantidade de argila, devido à diminuição da viscosidade do meio. No mesmo trabalho, os autores mostram que, quanto mais nanopartículas presentes no meio, menor é a temperatura de decomposição.

A utilização de argila montmorilonita hidrofílica sódica sem tratamento orgânico prévio, bem como de emulsões cujo meio dispersante é água, dispensando a utilização de solvente no processo, tornam a metodologia ecologicamente viável ao mesmo tempo em que produzem nanocompósitos de grande eficiência (FELIX, 2010).

### **3.9.3. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS LÁTEX/ARGILA**

Os mecanismos que levam a formação de agregados polímero/argila vem sendo estudado, algumas hipóteses foram abordadas na tentativa de explicar a formação desses nanocompósitos.

Recentemente, Valadares 2005; propuseram um mecanismo de adesão borracha natural/argila montmorilonita sódica. Esse modelo nos servirá de base para a descrição da formação de nanocompósitos poliestireno/argila montmorilonita sódica.

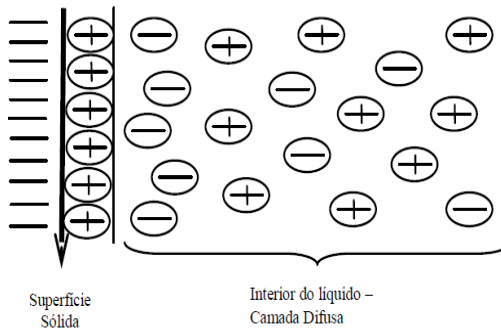
Grande parte das substâncias adquire carga elétrica superficial quando postas em contato com o meio polar, por exemplo, aquoso. O surgimento dessas cargas pode ser originado por ionização ou adsorção de íons.

Na primeira etapa do processo a água promove um inchamento (ou solvatação) das camadas de argila, hidratando não só os grupos aniônicos presente nas lamelas como também os cátions presentes nos espaços interlamelares.

Segundo a teoria de Gouy-Chapman, a dupla camada elétrica é a região que envolve as partículas, sendo constituída por duas regiões (SHAW, 1975), a *interna* que incluem os íons adsorvidos na partícula e a *difusa* na qual os íons são encontrados

distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas (eletroneutralidade) e o movimento térmico, conforme Figura 3.4.

Figura 3.4 - Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa de Gouy- Chapman.



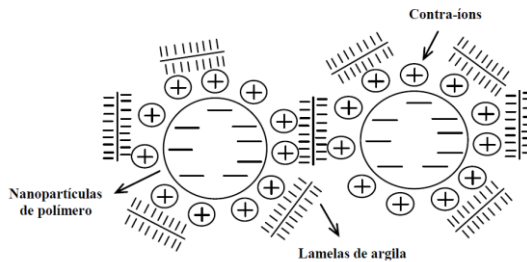
Na segunda etapa do experimento, o látex aniônico de poliestireno é adicionado ao sistema promovendo a interação entre as nanopartículas aniônicas de polímero, nanopartículas negativamente carregadas de argila e os cátions presente na solução.

A interação entre as partículas é definida pela combinação das energias de repulsão (interação entre as duplas camadas) e de atração (van der Waals) entre elas. A resultante dessas forças define a barreira de energia entre as partículas de um sistema e determina sua estabilidade coloidal.

Na terceira e última etapa, durante a secagem, conforme a água é evaporada, ocorre uma aproximação e uma deformação das partículas de látex formando uma estrutura de partículas de polímero e argila, entrepostas. Nesse estágio as forças repulsivas são superadas ocorrendo agregação (FÉLIX, 2010).



Figura 3.5 - Morfologia dos aglomerados de polímero/argila, após secagem.



### 3.9.4. PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos, com o teor de argila na ordem de 2 até 10%, podem apresentar melhorias significativas nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros puros. Essas melhorias incluem (SOUZA et al.;2006):

- Propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura;
- Propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes;
- Propriedades ópticas;
- Condutividade iônica.

Essa vantagem de adição de menor teor de argila relação ao compósito em escala micro apresenta implicações importantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (OLIVEIRA,2010) .

Outras propriedades incluem o aumento da estabilidade térmica e a retardância a chama em níveis muito baixos de reforço. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator de deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (SOUZA et al.;2006).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia serão descritos a seguir os materiais (e/ou) reagentes, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Assim como os métodos utilizados na caracterização do polímero produzido.

### 4.1. MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados os monômeros divinilbenzeno (DVB), estireno (STY) da Merck, e um látex comercial taketene® látex S62 composto de butadieno e estireno com alto teor de butadieno (80%) e um teor de sólidos de 68%. Persulfato de potássio P.A. (KPS), da Vetec, foi usado como iniciador e Lauril Sulfato de Sódio (SLS) da Vetec como emulsificante. Água destilada foi utilizada como meio contínuo da reação. Solução aquosa de hidroquinona 1% p/p foi previamente preparada a partir da hidroquinona sólida (Vetec Química Fina LTDA) e utilizada para cessar a reação nas amostras coletadas.

Foi utilizada argila montmorilonita hidrofílica sódica (Cloisite Na+) fornecida pela Southern Clay Products. O Poliestireno cristal(PS) foi produzido e cedido pela INNOVA S/A.

O composto retardante de chama utilizado foi o polifosfato de amônia (CHARMAX NH2000), fornecido pela Polymer Additives Group/Focus química.

### 4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

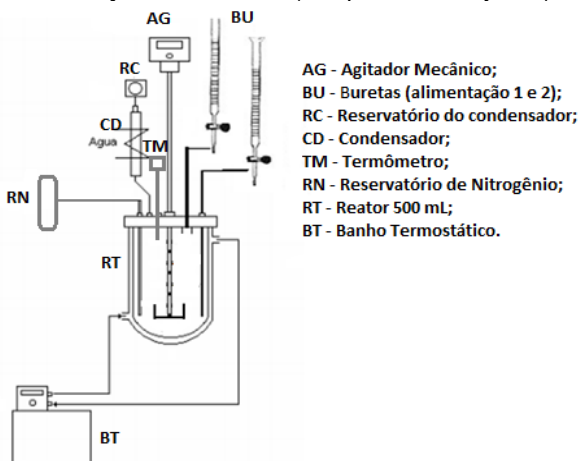
A seguir será descrito detalhadamente o procedimento utilizado nas reações de polimerização em emulsão semeada. Nesta etapa as reações foram realizadas em um sistema constituído de:

- Reator de vidro de borossilicato (DIST), tipo tanque agitado, encamisado, com volume interno de 500mL;
- Banho termocriostático (MQBTCA-100) com controle da temperatura do meio reacional realizada através da circulação de água na camisa do reator;

- Agitador da marca IKA RW 20 DIGITAL com impelidor tipo âncora, com o intervalo de frequência de agitação de 0 a 1600rpm;
- Termopar acoplado a um indicador de temperatura da marca WALTLOW com escala de 0 a 100°C;
- Nitrogênio gasoso foi acoplado a um dos bocais de alimentação e sua vazão foi manipulada através de uma válvula manual. O nitrogênio tem a função de remover o oxigênio que atua como inibidor das reações de polimerização, do meio reacional;
- Condensador acoplado ao reator evita a perda de massa do meio reacional por ocasional volatilização dos reagentes.

A Figura 4.1 mostra um esquema da unidade experimental utilizada nas reações de polimerização em emulsão realizadas no reator.

Figura 4.1 - Esquema do reator e equipamentos utilizados para a polimerização em emulsão (Adaptada de Sayer C).



#### 4.2.1. PROCEDIMENTO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização em emulsão semeadas foram conduzidas em um reator de vidro encamisado com uma

carga inicial de látex S62, KPS e água no reator e uma alimentação com estireno. Também foram realizadas reações com outra formulação com carga inicial de látex S62, KPS e água no reator e duas alimentações simultâneas. Uma alimentação contendo monômero e outra contendo iniciador e tensoativo durante as duas primeiras horas de reação.

Tabela 4.1 – Formulação das reações de polimerização em emulsão realizadas

Formulação 1		Formulação 2	
Reagentes	Quantidade (%)	Reagentes	Quantidade (%)
<i>Alimentação</i>		<i>1 Alimentação</i>	
STY	2,51	STY	18,41
		DVB	0,37
<i>Carga Inicial</i>		<i>2 Alimentação</i>	
Água D	84,77	KPS	0,09
KPS	0,16	SLS	0,06
S62	12,56	Água D	11,25
		<i>Carga Inicial</i>	
		Água D	60,74
		KPS	0,09
		S62	9

As reações foram conduzidas a 80°C nas primeiras 3 horas e aumentada para 90°C na última hora de reação. Foram realizadas também reações de 12 horas para constatar o monômero residual

Amostras foram coletadas em tempos regulares de 20 minutos, para análise gravimétrica e para a medição do tamanho de partícula.

#### 4.2.2. INCORPORAÇÃO DAS PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO EM POLIESTIRENO (PS).

O látex obtido da reação (item 4.2.1) foi seco a 60°C em estufa de convecção forçada por aproximadamente 48 horas e também a 37°C por aproximadamente 10 dias. O polímero seco

foi macerado e incorporados ao poliestireno cristal(PS) usando a metodologia de intercalação por fusão com auxílio de uma extrusora mono-rosca de 14 mm L/D 30, modelo LAB 16. A composição na extrusora foi de 70% em massa de PS e 30% de partículas casca-núcleo. As zonas de temperatura variaram de 150°C a 170°C, com rotação constante de 45 rpm. Essa temperatura máxima de extrusão igual a 170° foi determinada para evitar degradação da fase elastomérica e levou-se em consideração que esta temperatura também está abaixo da temperatura de degradação do Charmax NH2000 que será usado nas etapas posteriores. Na primeira etapa do processamento ocorreu o descarte de cerca de 20% da formulação total o que caracteriza a limpeza e saturação da formulação e também a liberação de uma grande quantidade de gases pela fusão do material. Com a finalidade de comparar o efeito da incorporação durante a extrusão e com isso o efeito na mudança da resistência ao impacto do material foram produzidas amostras com uma, duas e três passagens pela extrusora.

#### **4.2.3. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

O produto obtido após a etapa de extrusão foi moído em moinho granulador vertical da marca SEIBT modelo MGVS 4/85. Os corpos de prova para análise de ensaio de impacto Izod foram confeccionados utilizando uma termoprensa hidráulica MARCON - MPH10 a 185°C. As dimensões dos corpos de prova para o ensaio de impacto Izod seguem a norma ASTM D256, tendo sido estabelecidas as dimensões de 64 mm x 12,7 mm x 5,0 mm, com entalhe em —VI de ângulo 45° e 2,54 mm de profundidade, no centro da peça. Os ensaios de impacto foram realizados em um aparelho para ensaio e impacto por pêndulo pelo método IZOD - EMIC, (Modelo AIC).

#### **4.2.4. INCORPORAÇÃO DO RETARDANTE DE CHAMAS NÃO-HALOGENADO EM PS.**

Usando a metodologia de intercalação por fusão, o aditivo retardante de chamas (Charmax NH2000) foi incorporado à matriz polimérica em diferentes proporções de 20, 30, 35 e 40% em massa com o auxílio de uma extrusora mono-rosca passando por

três processamentos (passagem do material através da rosca) com zonas de temperatura que variaram de 150°C a 170°C, com rotação constante de 45 rpm obtendo-se corpos de prova para análise de flamabilidade UL94 vertical. Com auxílio de uma termoprensa conforme item 4.2.3 obteve-se os corpos de prova para análise de resistência ao Impacto Izod.

#### **4.2.5. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS.**

Os nanocompósitos poliméricos foram obtidos através das etapas de dispersão da argila em água e incorporação em látex com a posterior secagem do mesmo e incorporação em PS cristal através de processamento em extrusora mono-rosca seguindo o procedimento desenvolvido por Felix (2010).

A primeira etapa deste procedimento consistiu na dispersão de argila hidrofílica em água destilada utilizando um dispersor mecânico tipo rotor estator Ultra Turrax modelo IKA T25 por 2 minutos a 15000 rpm. Em seguida, adicionou-se essa dispersão ao látex com partículas casca-núcleo (27% de teor de sólidos) previamente sintetizado (item 4.2.1). Esta mistura foi homogeneizada em dispersor mecânico do tipo rotor-estator por 3min. a 15000 rpm. O produto final foi então seco em estufa de convecção forçada a 60°C por 48 horas. A razão mássica de argila hidrofílica sódica por partícula casca-núcleo foi mantida igual a 1:5.

A caracterização da argila utilizada nesse trabalho pode ser vista com detalhes no trabalho desenvolvido por Timochenco (2009).

##### **4.2.5.1. INCORPORAÇÃO DA DISPERSÃO DE ARGILA/LÁTEX EM POLIESTIRENO CRISTAL.**

Usando a metodologia de intercalação por fusão, a dispersão de argila/partículas casca-núcleo seca e macerada (20% em massa) foi incorporada ao poliestireno cristal (80% em massa) com auxílio de uma extrusora mono-rosca. As zonas de temperatura variaram de 150°C a 170°C, com rotação constante de 45 rpm. O primeiro processamento (passagem do material através da rosca) é caracterizado pela limpeza e saturação da formulação, ou seja, a rosca é preenchida. Nessa etapa ocorre o descarte de cerca de 20% da formulação total e também a liberação de

uma grande quantidade de gases pela fusão do material. A quantidade de material produzido variou entre 200g e 400g, dependendo das análises a que se destinariam. O segundo e o terceiro processamento garantem a ótima incorporação dos reagentes.

#### 4.2.5.2. INCORPORAÇÃO DA DISPERSÃO DE ARGILA/LÁTEX E RETARDANTES DE CHAMAS EM PS.

O produto obtido na etapa anterior foi então incorporado ao retardante de chama (Charmax NH 2000) na proporção de 20, 22 e 25% em massa com o auxílio de uma extrusora mono-rosca passando por três processamentos (passagem do material através da rosca) com zonas de temperatura que variaram de 150°C a 170°C, com rotação constante de 45 rpm obtendo corpos de prova para análise de flamabilidade. Com auxílio de uma termoprensa conforme item 4.2.3 obteve-se os corpos de prova para análise resistência ao Impacto Izod.

#### 4.2.5.3. INCORPORAÇÃO DA ARGILA E RETARDANTE DE CHAMA EM POLIESTIRENO CRISTAL

Primeiramente foram incorporado 3% em massa de argila montmorilonita hidrofílica sódica em poliestireno cristal (PS) usando a metodologia de intercalação por fusão. Após, o aditivo retardante de chama (Charmax NH2000) foi incorporado à matriz polimérica em diferentes proporções de 27, 30, 31,5 e 33% em massa com o auxílio de uma extrusora mono-rosca passando por três processamentos (passagem do material através da rosca) com zonas de temperatura que variaram de 150°C a 170°C, com rotação constante de 45 rpm obtendo-se corpos de prova para análise de flamabilidade UL94 vertical. Também, conforme item 4.2.3 obteve-se os corpos de prova para análise resistência ao Impacto Izod.



### 4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.

Para estudar as propriedades do polímero formado são necessárias análises para caracterização dos materiais obtidos. A conversão do monômero das reações realizadas foi determinada pela técnica de gravimetria, e a caracterização das mesmas, dos nanocompósitos e compósitos envolvem dois principais processos: análise estrutural e morfológica e a determinação das propriedades do material.

A análise estrutural é possível por de técnicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão e DRX, enquanto que as caracterizações das propriedades do material são dependentes da aplicação individual, como ensaios de resistência ao Impacto Izod. A metodologia adotada em cada uma das análises está descrita a seguir.

#### 4.3.1. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A conversão gravimétrica ( $X$ ) é a razão entre a massa de polímero ( $m_{pol}$ ) presente no reator e a massa de monômero ( $m_{mon}$ ) alimentada.

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mon}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

A conversão foi obtida através de dados gravimétricos, onde uma alíquota da amostra é retirada periodicamente e a reação é interrompida imediatamente com a adição de uma solução de 1% em massa de hidroquinona em cápsulas previamente pesadas de alumínio. A massa de polímero foi determinada a partir da evaporação de uma alíquota de látex em uma estufa com convecção forçada a 60°C por 24 horas. Para calcular a massa de polímero é necessário subtrair a massa de resíduo seco ( $m_{RS}$ ) e a massa de hidroquinona ( $m_{HID}$ ) presentes no resíduo seco.

$$mpol = (m_{RS} - m_{HID}) * \frac{m_{total}}{m_{amostra}} - m_{SNP} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde:

$m_{HID}$  = massa de hidroquinona adicionada a amostra

$m_{total}$  = massa total no reator

$m_{RS}$  = massa do resíduo seco

$m_{amostra}$  = massa da amostra

$m_{SNP}$  = massa de sólidos não polimerizáveis no reator

### 4.3.2. CROMATOGRAFIA GASOSA.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação e análises de misturas de substâncias voláteis. A técnica se baseia na diferença de solubilidade das substâncias a serem analisadas, as quais são distribuídas entre uma fase móvel e uma fase estacionária. As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso modelo GC-2010AF acoplado a um *headspace* (modelo AOC- 5000 Shimadzu). É equipado com um detector por ionização de chama a temperatura de 220°C e, um sistema de injeção *split/splitless* com razão de *split* igual a 10 e temperatura igual a 200°C. A programação linear da coluna do cromatógrafo gasoso (modelo RTX-5) foi de iniciar a 50°C por 3 minutos, seguido por uma rampa até 190°C, para eliminar possíveis resíduos, com uma vazão de nitrogênio igual a 1,39 ml.min<sup>-1</sup>. Devido ao fato de a amostra ser polimérica, a fração volátil da amostra é previamente vaporizada antes de ser injetada a coluna. Sendo que a amostra sofreu uma evaporação total dentro do forno do *headspace*. Ou seja, todos os componentes voláteis são evaporados, e a coleta da amostra é realizada por uma agulha aquecida, evitando que a amostra condense na agulha.

As condições de operação do *headspace* foram de 4 minutos de incubação da amostra no forno com uma agitação baixa de 250 rpm a uma temperatura igual a 110°C e a seringa se encontra a uma temperatura igual a 120°C. As amostras para análise foram preparadas pesando-se 45µl da solução de VAc no frasco para *headspace*.

A análise de monômero residual permite verificar se a formulação e/ou tempo de reação estão corretamente dimensionados a ponto de possibilitar o consumo de todo o monômero presente na reação.

### 4.3.3. TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS

A medida do tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado utilizando a técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering – DSL*), que determina o diâmetro médio das partículas por meio da taxa de difusão das partículas através do fluido. Foi utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series ZEN1600– Malvern Instruments, alocado no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina.

O comprimento de onda da luz incidida sobre a amostra é de 633 nm e o detector está posicionado a 173° do ponto oposto à incidência do feixe, caracterizando a leitura por detecção da luz retro-espalhada (*backscatter detection*).

Para realizar esta análise, 1 mL das amostras retiradas periodicamente foram diluídas em 5 mL de água destilada com 1% em massa de monômero para evitar a difusão do monômero da fase dispersa para a fase contínua. Os resultados obtidos incluem distribuição do tamanho das partículas (DTP), diâmetro médio das partículas (Dp) em função da intensidade de luz espalhada e índice de polidispersão (Pdl). As leituras foram feitas a 25°C a partir da diluição de uma alíquota de látex em água destilada, para os látices obtidos via polimerização em emulsão.

### 4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para análise da morfologia das partículas poliméricas utilizou-se microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas através do equipamento da marca JEOL, modelo JEM-1011, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV e faixa de magnificação de 50 a 600.000 vezes, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para esta análise as amostras foram preparadas a partir da diluição dos látices em água destilada até a obtenção de um teor de sólido de 10%. Em seguida, algumas gotas dos látices diluídos foram gotejadas sobre grades de cobre de 200 mesh/in<sup>2</sup> previamente recobertas com filme de parlódio. Após preparadas, as

grades foram deixadas para secar por 24 horas à temperatura ambiente e então, analisadas. Algumas amostras foram pós-fixadas com vapor de tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ). O tetróxido de ósmio é um sólido cristalino de cor amarelada e volátil a temperatura ambiente, uma gota de uma solução contendo 1% em massa de  $\text{OsO}_4$  foi gotejada a aproximadamente a 1 cm de distância da grade de MET em um recipiente com tampa de rosca com aproximadamente 2 cm de diâmetro e 1 cm de altura. A grade foi previamente preparada e seca. O tempo de exposição ao vapor foi entre 1 e 3 horas. O procedimento de preparação de amostras apresentado foi baseado no procedimento de Ferguson *et al.* (2002).

Para a análise dos compósitos e nanocompósitos as amostras foram preparadas utilizando um ultramicrotomo para fazer os cortes. Os cortes micrométricos foram colocados na grade e levados ao microscópio eletrônico de transmissão.

#### 4.3.5. TEOR DE GEL

Para determinação do teor de gel (polímero insolúvel), foi usada a técnica de extração sólido-líquido em extrator soxhlet de 100mL empregando metiletilcetona (MEK) como solvente. O polímero da amostra final do látex, da amostra do látex comercial Taktene látex S62 e do poliestireno cristal puro foram previamente secos em estufa a 60°C para retirar a umidade presente.

Primeiramente, pesou-se o papel filtro, do qual também foi retirada a sua umidade em uma estufa a 60°C. O papel com o polímero seco foi pesado e então colocado no extrator Soxhlet, o qual estava conectado a um balão volumétrico contendo o solvente e a um condensador com água recirculando a 15°C.

O solvente foi aquecido por meio de uma manta térmica e, o vapor formado atingiu o condensador. Neste instante, o vapor do solvente condensou-se sobre o papel de filtro contendo a amostra sólida enchendo lentamente o extrator. Após o acúmulo de determinado volume de solvente no extrator, este foi sifonado para o balão volumétrico completando-se assim um ciclo. Durante cada ciclo, a porção solúvel do material sólido foi dissolvida pelo solvente condensado e foi sifonada para o balão volumétrico. Este procedimento foi repetido por vários ciclos até que a porção solúvel fosse completamente removida do papel de filtro.

A etapa de extração apresentou duração de 24 horas. Ao final do processo, o papel de filtro foi levado à estufa a 60°C para remoção do excesso de solvente por 24 horas. O teor de gel foi determinado por análise gravimétrica a partir da razão entre a massa após a extração ( $m_{pf}$ ) e a massa de polímero inicial ( $m_{pi}$ ).

$$\% \text{ gel} = \frac{m_{pf}}{m_{pi}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

#### 4.3.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta útil para a medida do grau de cristalinidade de polímeros e outros materiais. A informação primária geralmente obtida das análises é a estrutura de polímeros semicristalinos. A cristalinidade do polímero pode ser obtida através da medida de intensidade relativa dos picos de difração nas partes cristalina e amorfa. Quando a estrutura é ordenada, a interferência das radiações com os segmentos da cadeia polimérica é mais acentuada, permitindo distinguir essas estruturas das regiões amorfas, desordenadas. A intensidade de tais interferências é suscetível de determinação experimental, uma vez que os comprimentos de onda dessas radiações têm dimensões comparáveis às distâncias interatômicas encontradas nos cristais (0.5-2.5 Å) (MANO e MENDES, 1999; SANDLER et al, 1998). As informações obtidas desta análise podem ser usadas para determinar o tipo de nanocompósitos formado, como:

- Imiscível (sem variação em d);
- Não intercalado (o espaço d decresce);
- Intercalado (o espaço d aumenta);
- Esfoliado (o espaço entre as lamelas não pode ser determinado).

A fase cristalina das nanopartículas poliméricas foi identificada por medidas de difração de Raios-X utilizando uma radiação cobre  $K\alpha$  (1,54056 Å) a 45 kV/40 mA em um difratômetro de Raios-X, modelo Xpert-Pro, numa velocidade de varredura angular de  $2\theta$  e com um tempo de passo de 1 segundo. Esta análise

foi realizada no Departamento de Física (LFFS) da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.3.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras foi determinada através de análises de calorimetria diferencial de varredura (*Differential scanning calorimetry* – DSC), utilizando um equipamento Perkin Elmer (Jade DSC) localizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento foi calibrado com zinco e índio e as análises foram realizadas com aproximadamente de 4,0 mg de massa das amostras. A faixa de temperatura usada em todas as amostras foi de 0 a 200°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio gasoso (20 ml/min) e com exclusão da história térmica da amostra.

#### 4.3.8. ENSAIO DE IMPACTO IZOD

O ensaio de impacto consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra quando submetida à ação de um choque, desferido por um peso em oscilação.

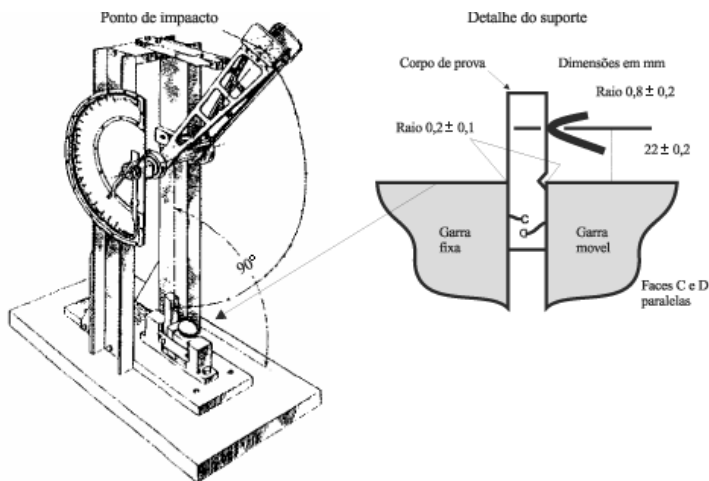
A energia absorvida pelo material é calculada através da altura inicial e final do pêndulo de massa conhecida. O aparelho possui um mostrador que registra apenas a diferença entre a altura final e inicial após o rompimento do corpo de prova. As dimensões dos corpos de prova e o ensaio de impacto Izod seguem a norma ASTM D256, tendo sido estabelecidas as dimensões de 64 mm x 12,7 mm x 5,0 mm de espessura, com entalhe em —VII de ângulo 45° e 2,54 mm de profundidade, no centro da peça.

Os valores de resistência ao impacto ( $RI$ ), para cada corpo de prova foram calculados através da relação:

$$RI(J/m) = \frac{(E_s - E_t)}{t} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde:  $E_s$  é o valor de energia lido para o corpo de prova,  $E_t$  valor da energia do pêndulo sem corpo de prova e  $t$  a espessura, em metros, do corpo de prova ensaiado. Os ensaios de impacto foram realizados em um aparelho de ensaio da EMIC, modelo AIC, no Laboratório de Análises do Departamento de Química, nesta Universidade.

Figura 4.2 - Representação esquemática o ensaio Izod.  
Ref. ASTM D256.



#### 4.3.9. TESTE DE FLAMABILIDADE NA VERTICAL

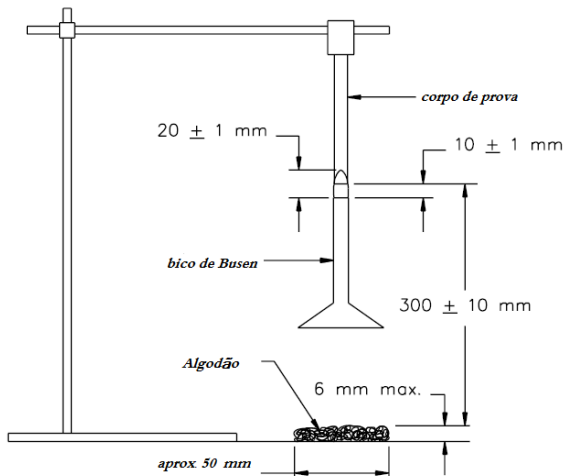
O teste de flamabilidade na vertical UL94, elaborado pela Underwriters Laboratories Incorporation (Northbrook, EUA), seguindo a norma ASTM D3801, permite a obtenção de informações acerca da resistência à chama de materiais plásticos.

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. O teste consiste na aplicação de uma chama de

20 mm de altura, a um corpo de prova de 125 mm de comprimento x 13 mm largura x 10 mm espessura, preso verticalmente.

Os testes de flamabilidade na vertical foram realizados em uma capela de flamabilidade, no Laboratório de Controle de Processos (LCP), ENQ/UFSC, sendo comum a todas as formulações realizadas neste trabalho. A **Figura 4.3** apresenta um esquema do teste da queima vertical segundo a norma UL94.

Figura 4.3 - Teste da queima vertical segundo a norma UL94.  
Fonte: UL 94, 2006.



A padronização para tal ensaio segue os critérios da norma *American Society for Testing and Materials D 3801* (RABELLO, 2000).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas reações de polimerização em emulsão semeada. O foco principal dos experimentos de polimerização realizados foi verificar se é possível obter partículas casca-núcleo, visando a sua utilização como modificadores de impacto em PS. Também foi verificado o efeito da adição de um agente retardante de chama não halogenado Charmax NH2000 sobre os ensaios de flamabilidade UL94 vertical e impacto Izod. Para facilitar a análise e discussão dos resultados serão apresentadas as formulações utilizadas, os resultados e discussões.

### 5.1. OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO POR REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Foram realizadas reações via polimerização em emulsão, semeadas com uma carga inicial de látex S62, KPS e água no reator e realizada a alimentação com estireno conforme formulação apresentada na Tabela 5.1.

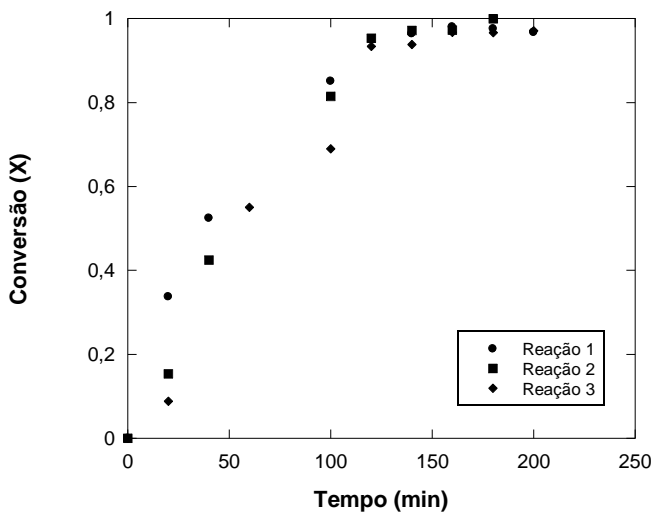
O objetivo desta etapa do trabalho foi definir uma formulação para a obtenção de partículas casca-núcleo e avaliar as características do polímero obtido após a secagem.

Tabela 5.1 - Formulação da reação de polimerização em emulsão  
Reação 1.

<b>Reagentes</b>	<b>Quantidade (%)</b>
<b><i>Alimentação</i></b>	
STY	2,51
<b><i>Carga Inicial</i></b>	
Água D	84,77
KPS	0,16
S62	12,56

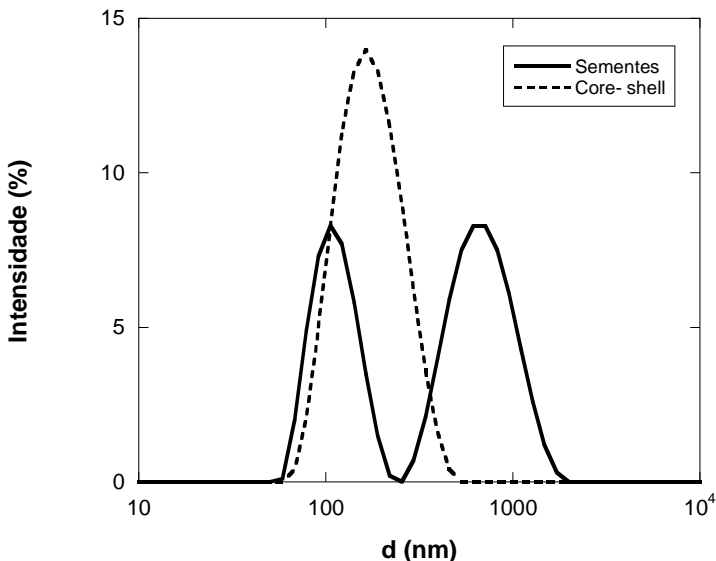
Os resultados apresentados na Figura 5.1 mostra a evolução da conversão durante as reações de polimerização em emulsão, para a Reação 1. Pode-se verificar que em aproximadamente 150 minutos já se obteve conversão final, em torno de 97%, e a velocidade da reação foi maior no início, devido à maior quantidade de iniciador presente no início da reação

Figura 5.1 - Reação 1: Evolução da conversão durante a polimerização em emulsão.



Na Figura 5.2 são apresentadas as distribuições de tamanho de partículas (DTP) da semente (látex S62) e das partículas obtidas nas Reações 1, medidas em intensidade e obtidas por DLS. Pode ser observado que a distribuição inicial das sementes é larga e apresenta bimodalidade devido ao alto teor de sólidos de 68%, enquanto que a distribuição final das partículas apresentou uma forma unimodal com diâmetros maiores que a primeira moda de partículas (partículas menores) da semente.

Figura 5.2 - Distribuição do tamanho de partículas da semente (látex S62) e das partículas casca-núcleo após a reação de polimerização em emulsão da Reação 1 (formulação 1).



Para avaliar o produto final obtido nestas reações, fez-se a secagem do látex em estufa de convecção forçada a 60°C, por um período de dois dias. O polímero obtido na Reação 1 apresentou formação de filme após a secagem, como pode ser observado na Figura 5.3. A formação de filme elastomérico não é desejada para a continuação das próximas etapas deste trabalho, pois sem a possibilidade de maceração, a incorporação por extrusão fica comprometida.

Figura 5.3 - Polímero obtido após a secagem do látex da Reação 1.



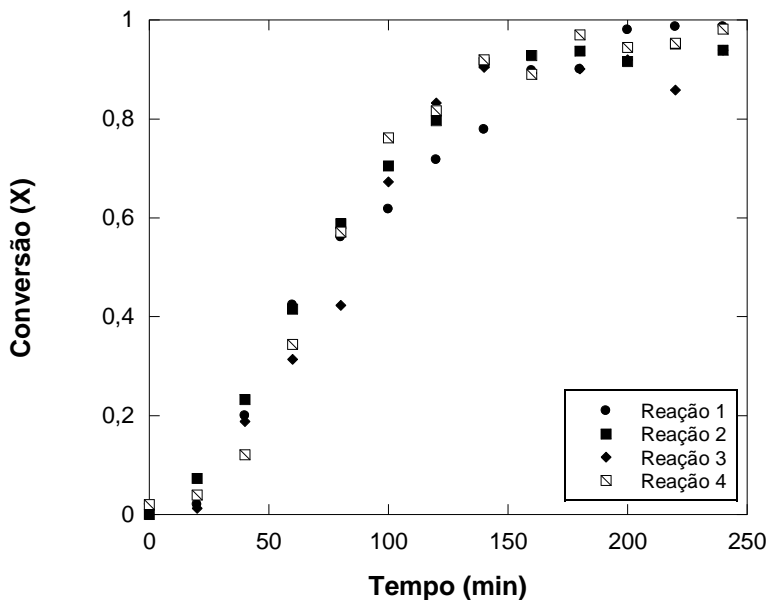
Devido ao aspecto do polímero final obtido pela Reação 1, foram realizadas outras reações via polimerização em emulsão, semeadas cuja formulação está apresentada na Tabela 5.2. Nessa reação tem-se uma carga inicial de látex S62, KPS e água no reator e duas alimentações simultâneas, uma contendo monômero e outra contendo iniciador e tensoativo nas duas primeiras horas de reação. Nesta formulação também foi usado um agente reticulante em uma das alimentações para aumentar a estabilidade da reação e uma quantidade maior de estireno na alimentação em relação a carga inicial.

Tabela 5.2 - Formulação da reação de polimerização em emulsão com duas alimentações Reação 2.

<b>Reagentes</b>	<b>Quantidade (%)</b>
<b>1 - Alimentação</b>	
STY	18,41
DVB	0,37
<b>2- Alimentação</b>	
KPS	0,09
SLS	0,06
Água D	11,25
<b>Carga Inicial</b>	
Água D	60,74
KPS	0,09
S62	9,00

Os resultados apresentados na Figura 5.4 mostram a evolução da conversão durante as reações de polimerização em emulsão, para a Reação 2. Pode-se verificar que em aproximadamente 150 minutos já se obteve conversão final, em torno de 95%. A evolução da conversão foi mais lenta nas duas primeiras horas devido às alimentações de iniciador e surfactante realizadas durante este intervalo de tempo.

Figura 5.4 - Reação 2: Evolução da conversão durante a polimerização em emulsão com duas alimentações.

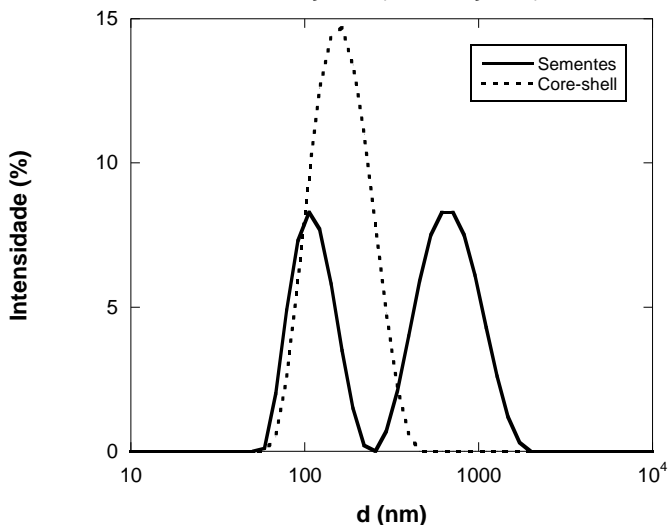


Na Figura 5.5 são apresentadas as distribuições de tamanho de partículas (DTP) da semente (látex S62) e das partículas obtidas nas Reações 2, ambas medidas em intensidade e obtidas por DLS. Pode ser observado que a distribuição inicial das sementes é larga e apresenta bimodalidade devido ao alto teor de sólidos (68%), enquanto que a distribuição final das partículas apresentou uma forma unimodal com diâmetros maiores que a primeira moda de partículas (partículas menores) da semente

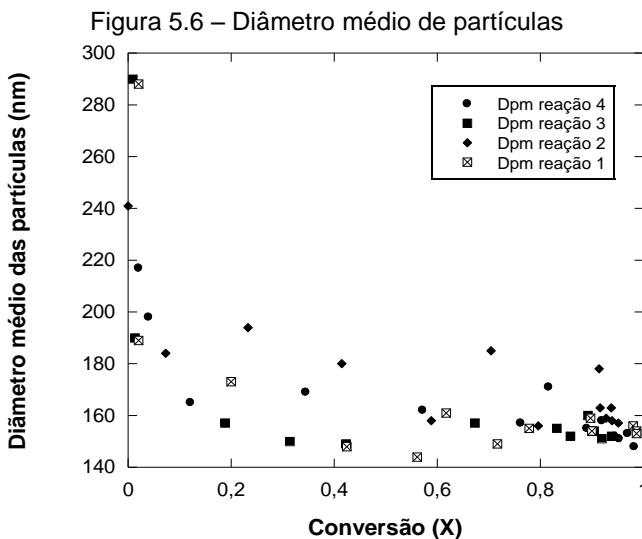
com um teor de sólidos de 27%. Estes resultados indicam que as partículas grandes presentes nas sementes apresentaram um crescimento durante a reação muito inferior ao das partículas menores. Isto se deve ao fato de que podem apresentar uma mesma massa de partículas pequenas e grandes, a relação área/volume das partículas pequenas é muito superior ao das partículas grandes. Conseqüentemente, o número de partículas pequenas é superior ao das partículas grandes e a área total das partículas pequenas é, portanto, maior que o das partículas grandes.

A maior área superficial total da fração de partículas pequenas da semente resultam em uma maior área superficial para captura dos radicais oligoméricos formados na fase aquosa, o que faz com que a velocidade da reação de polimerização seja maior nestas partículas que crescem mais do que as partículas maiores durante a reação. Desta forma, ao final da polimerização, a massa de polímero presente nas partículas menores será muito superior ao das partículas maiores, o que diminui o peso relativo desta 2ª moda na DTP final.

Figura 5.5 - Distribuição do tamanho de partículas da semente (látex S62) e das partículas casca-núcleo após a reação de polimerização e, emulsão da Reação 2 (formulação 2).



Durante o tempo de reação as partículas apresentaram uma redução no diâmetro médio das partículas com o aumento da conversão sendo esta variação de 288nm para 153nm para a reação 1, 251nm para 158nm para a reação 2, 290nm para 152nm para a reação 3, 217nm para 148nm para a reação 4 como pode ser observado na Figura 5.6.



Após a secagem do látex da Reação 2, obteve-se um polímero com aspecto de pó conforme Figura 5.7. Analisando o aspecto final e as características físicas obtidas do polímero seco, optou-se pelo uso da formulação da Reação 2 para os trabalhos futuros, visto a facilidade de incorporação na etapa de extrusão. Assim, todos os ensaios subsequentes foram realizados utilizando-se o polímero obtido com a Reação 2.

Figura 5.7 - Polímero obtido após a secagem do látex da Reação 2.



Foram calculadas as conversões finais médias de 16 e 8 replicatas de reações, respectivamente, para reações com 4 h e com 12 h de duração. Para ambos os tempos de reação a conversão gravimétrica média obtida ao final das reações ( 93%) foi um pouco menor do que a conversão final média obtida por cromatografia gasosa (acima de 99 %). .

A diferença observada da conversão gravimétrica pode ser explicada pelo fato de ter ocorrido volatilização de monômero durante a reação. Como a conversão gravimétrica é calculada a partir da razão entre massa de polímero final e massa de monômero inicial (conforme Equação 4.1), a perda de monômero durante a reação implica em erro no cálculo efetuado para conversão. As reações de 12 horas foram realizadas para garantir que não tivesse monômero residual. Com esse resultado pode-se perceber que para os dois tempos de reação houve praticamente conversão total do monômero não tendo uma diferença optando-se por continuar somente com as reações de 4 horas.

Utilizando a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), pôde-se verificar a morfologia das partículas do látex semente (S62) e do polímero final (casca-núcleo). Como se observa na Figura 5.8, o látex semente (S62) apresenta algumas partículas de tamanhos relativamente grandes (500nm-1 $\mu$ m) e



muitas partículas de tamanhos menores ( $\sim 100\text{nm}$ ). Na micrografia do polímero final obtido após a reação (Figura 5.9) não foi observada a presença de partículas grandes e a faixa de tamanhos de partícula se mostrou estreita, com a maioria das partículas com diâmetros em torno de  $100\text{nm}$ . Este resultado mostra uma boa concordância com a curva de DTP obtida por DLS (Figura 5.5). Vale ressaltar que estas amostras foram tingidas com tetróxido de ósmio, para melhorar a visualização. O tetróxido de ósmio reage com as duplas ligações do polibutadieno (PB) presente nas sementes, de forma que a fase rica em PB fica mais escura nas micrografias. Na Figura 5.9 pode-se observar em maior detalhe a formação de uma casca clara, que corresponde ao poliestireno (PS), em torno do núcleo mais escuro de PB. Pode-se afirmar, portanto, que foram obtidas partículas casca-núcleo, com um núcleo rico em PB e uma casca rica em PS.

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do látex semente s62.

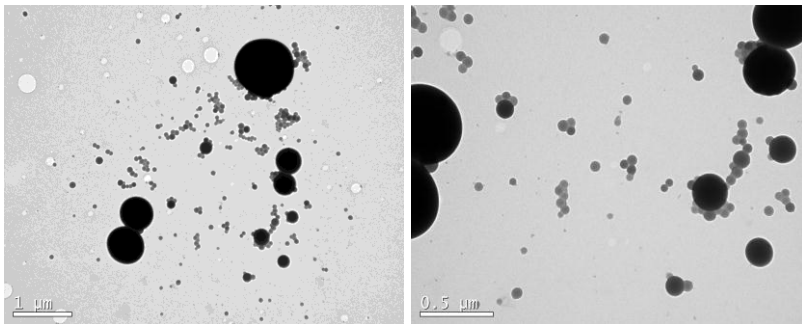
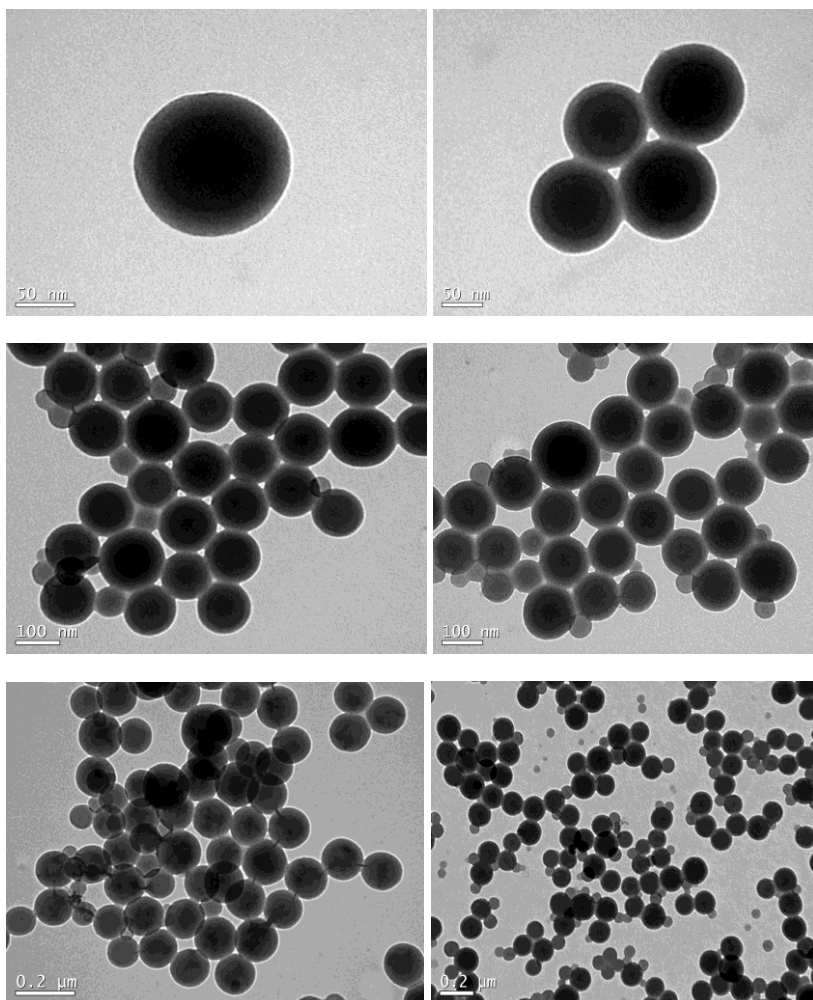


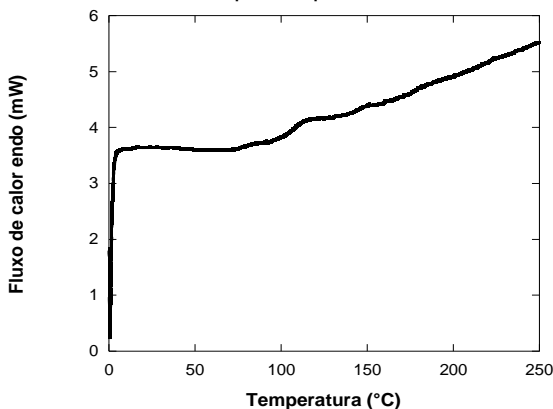
Figura 5.9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das partículas casca-núcleo obtidas por meio da Reação 2.



Foram realizados ensaios de DSC para investigar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero final (casca-núcleo). A  $T_g$  é uma propriedade importante a ser determinada, pois está relacionada com a faixa de temperatura que um material pode ser empregado. A curva de DSC obtida para o polímero final é

apresentada na Figura 5.10. Para o PS casca-núcleo, o valor de  $T_g$  obtido foi igual a  $106\text{ }^\circ\text{C}$ . Sabendo-se que a  $T_g$  do poliestireno é de aproximadamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , pode-se afirmar que a  $T_g$  representada na curva da Figura 5.10 refere-se à  $T_g$  da fração de PS presente no polímero. Para que fosse observada a  $T_g$  do PB, seria necessária uma análise até aproximadamente  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , o que não foi possível devido a limitações do equipamento utilizado.

Figura 5.10 - Curva de DSC para o polímero obtido na Reação 2.



Análises de teor de gel pela fração de polímero solúvel foram realizadas utilizando a técnica de extração Soxhlet, em duplicata, para avaliar a reticulação do polímero. Analisou-se o teor de gel do poliestireno cristal, do látex semente (S62) e do polímero casca-núcleo produzido. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Para o poliestireno cristal, obteve-se 0,16% e 0,32% em massa de polímero reticulado. Para o látex semente (S62), os teores de gel foram iguais a 87,07% e 86,81% devido a elevada fração de butadieno no copolímero e para o casca-núcleo 86,68% e 88,98% em massa de polímero reticulado. Pode-se verificar que o poliestireno cristal praticamente não apresentou reticulado, enquanto o látex semente e o casca-núcleo apresentaram bastante polímero reticulado. O polímero casca-núcleo produzido apresentou um teor de gel semelhante ao do látex semente, mostrando que ambos possuem praticamente o mesmo grau de reticulação devido a utilização de uma agente reticulante (DVB) na reação 2. Esse resultado mostra que o látex casca-núcleo pode possuir propriedades idênticas ao do látex

semente em termos de reticulação podendo, eventualmente, ser utilizado nas mesmas aplicações e/ou melhorar algumas propriedades desejadas.

Tabela 5.3 - Resultado do teor de gel por extração soxhlet do poliestireno cristal, do látex semente e do casca-núcleo.

<b>Material</b>	<b>Média do Teor de gel (%)</b>
<b>Poliestireno (PS)</b>	0,24
<b>Látex semente S62</b>	86,94
<b>Casca-núcleo</b>	87,83

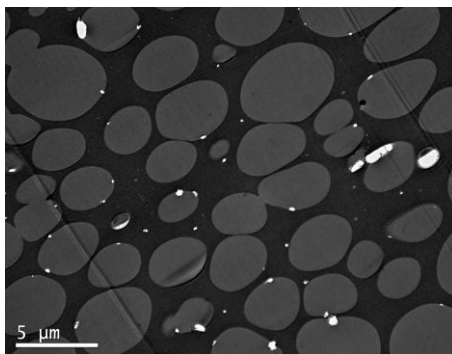
## 5.2 OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS

Foram produzidos compósitos de poliestireno com retardante de chama intumescente não halogenado (Charmax NH2000) de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 5.4. A Figura 5.11 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do compósito CH35. Observa-se a presença de domínios ou bolhas de coloração mais clara, em meio a uma matriz escura. Estes domínios possivelmente representam o composto retardante de chamas utilizado (Charmax NH2000), disperso na matriz polimérica de PS.

Tabela 5.4 - Formulação dos compósitos com PS e Charmax NH2000.

<b>FORMULAÇÃO</b>	<b>COMPOSIÇÃO EM %</b>
CH20	PS(80%) Charmax NH2000(20%)
CH30	PS(70%) Charmax NH2000(30%)
CH35	PS(65%) Charmax NH2000(35%)

Figura 5.11 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do compósito CH35 cortadas com ultramicrotomo.



O teste de flamabilidade UL94 vertical permitiu a obtenção de informações acerca da resistência á chama do material obtido. Conforme pode ser verificado na Tabela 5.5 e na Figura 5.12, o Charmax NH2000 aplicado em PS com concentrações entre 20% a 35% em peso de retardante, gerou efeito antichamas na matriz polimérica somente com 35% de retardante o qual atingiu classificação V-0 em que a chama aplicada ao corpo de prova se extinguiu em menos de 30 segundos. Nos corpos de prova com concentrações menores (Figura 5.13) observou-se que o material incandesceu e não apresentou classificação antichamas.

Tabela 5.5 - Resultados do teste de flamabilidade na vertical UL94.

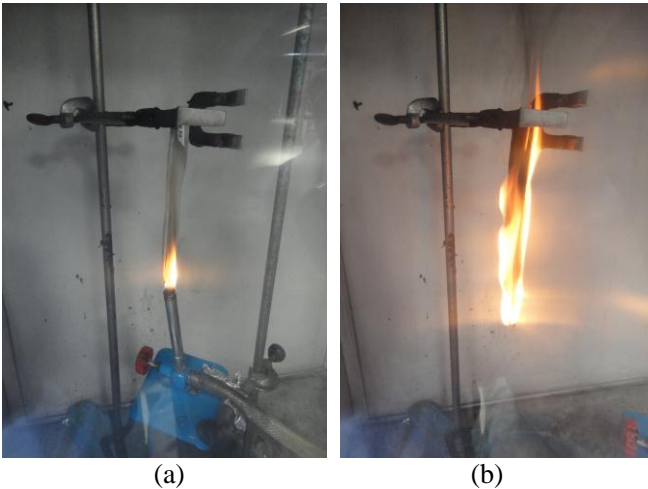
<b>Amostra</b>	<b>UL 94</b>
PS	NC*
CH (20%)	NC
CH (30%)	NC
CH (35%)	V- 0

\*NC- Material não classificado conforme norma UL-94.

Figura 5.12 - Ensaio para classificação UL94 no corpo de prova CH35.



Figura 5.13 - Ensaio para classificação UL 94 no corpo de prova CH20  
(a) começo do teste (b) final do teste.



Os resultados de resistência obtidos pelo ensaio de impacto Izod são apresentados na Tabela 5.6 sendo os valores para cada corpo de prova, obtidos através da equação 4.4 do capítulo 4.

Tabela 5.6 - Resultados da análise de impacto Izod de PS com diferentes extrusões.

Material	Extrusão*	RI (J/m)
PS cristal	-	21,8 ± 2,3
PS-Látex	1	15,9 ± 0,8
PS-Látex	2	26,1 ± 3,4
PS-Látex	3	37,2 ± 0,4
CH20	3	35,6 ± 4,6
CH30	3	32,3 ± 4,6
CH35	3	29,8 ± 4,1

\* número de passagens na extrusora.

Com os resultados apresentados na Tabela 5.6 pode-se observar que a amostra PS-Látex (70/30 em massa de PS cristal por látex core-shell) teve os melhores resultados com 2 e 3 extrusões apresentando um aumento da resistência ao impacto em relação ao PS cristal. Isso pode ser explicado pela melhor dispersão do látex seco na matriz de PS com o aumento da quantidade de passagens pela extrusora. A incorporação de partículas casca-núcleo se mostrou efetiva como agente modificador de impacto, com adição de 30% em massa de partículas casca-núcleo, a resistência ao impacto do PS cristal aumentou em 70%.

Ao adicionar 20% em massa de Charmax NH2000 ao poliestireno, a resistência ao impacto manteve-se próxima da do látex com PS cristal após 3 passagens. No entanto, ao aumentar a concentração de agente retardante de chama para 35% em massa (CH35), para garantir uma classificação V-0, a resistência ao impacto apresentou uma diminuição. Portanto, o aumento da quantidade de retardante de chama tornou o material menos resistente ao impacto.

### 5.3 OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

Para a obtenção de compósitos e nanocompósitos foram produzidas algumas formulações apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Formulação e composição dos compósitos e nanocompósitos.

<b>FORMULAÇÃO</b>	<b>COMPOSIÇÃO EM (%)</b>
<b>NACH20</b>	77% PS +20% Charmax NH2000 + 3% Argila
<b>NACH27</b>	70% PS + 27% Charmax NH2000 + 3% Argila
<b>NACH30</b>	67% PS + 30% Charmax NH2000 + 3% Argila
<b>NACH31,5</b>	65,5% PS + 31,5% Charmax NH2000 + 3% Argila
<b>NACH33</b>	64% PS + 33% Chamax NH2000 + 3% Argila
<b>NLCH20</b>	80% (PS:casca-núcleo:argila 80:16,7:3,3) + 20% Chamax NH2000
<b>NLCH22</b>	78% (PS:casca-núcleo:argila 80:16,7:3,3) + 22% Charmax NH2000
<b>NLCH25</b>	75% (PS:casca-núcleo:argila 80:16,7:3,3) + 25% Charmax NH2000

Realizou-se análises de difração de raio-X na argila Cloisite Na<sup>+</sup> e nas amostras contendo argila a fim de quantificar o espaçamento basal da argila, através da Lei de Bragg e avaliar a interação entre a matriz polimérica e a carga mineral.

A Figura 5.14 apresenta os resultados dos difratogramas de raio-X para a argila Cloisite Na<sup>+</sup> e para as amostras NACH20 (PS, Charmax e argila) e NLACH22 (PS, Charmax, látex e argila) contendo 3% em peso de argila na formulação de ambas. Estimou-se o espaçamento basal de 1,30 nm para o primeiro pico da curva da argila, valor característico para a montmorilonita sódica difundido na literatura (SANTOS, 1989).

Pode-se verificar que a amostra NACH20 (PS, Charmax e argila) apresentou pico em torno de  $2\theta = 3,08^\circ$  (Tabela 5.8) o que corresponde a um espaçamento basal de 1,44 nm que é característico da argila não formando nanocompósito.

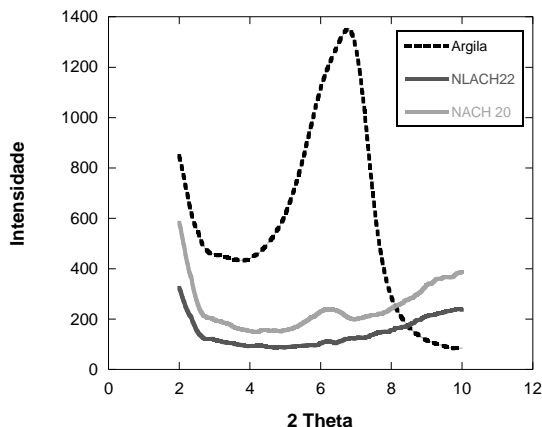


Tabela 5.8- Espaçamento basal da amostra de argila e das formulações NACH20 e NLACH22.

Amostra	Parâmetro DRX	
	$2\theta$ (°)	d (nm)
Argila	3,39	1,30
NACH20	3,08	1,44
NLACH22	-	-

É possível observar para a amostra NLACH22 (PS, Charmax, látex e argila) que o pico correspondente ao espaçamento basal característico da argila desapareceu, o que caracteriza a presença de estruturas organizadas. Esse comportamento mostra que houve uma boa dispersão da argila pela matriz polimérica e este é um forte indicativo de que foram obtidos nanocompósitos.

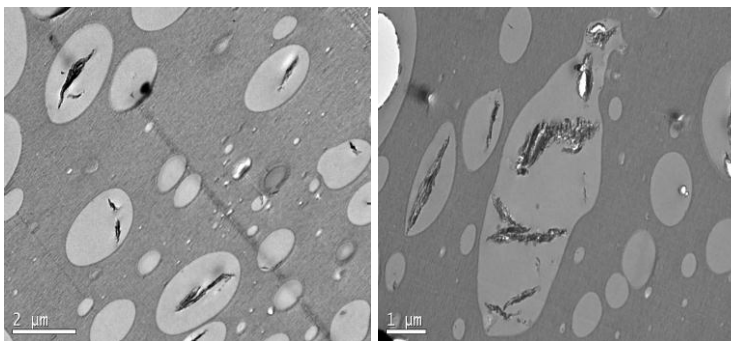
Figura 5.14 – Difratograma da argila e das amostras NACH20 e NLACH22.



Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), pode-se verificar a morfologia dos compósitos. Como é possível observar na

Figura 5. para a amostra NACH20 as imagens apresentaram domínios ou bolhas de coloração mais clara que podem ser caracterizados como o composto retardante de chamas intumescente utilizado e no interior desses domínios percebe-se a presença da argila montmorilonita hidrofílica, em forma de tactóides. A presença dos tactóides de argila na fase Charmax mostra a maior afinidade da argila por este composto em relação ao PS. Isto ocorre porque os complexos de polifosfato de amônio, que compõem o Charmax, possuem caráter hidrofílico. Portanto, possivelmente com o aumento das interações durante o processo físico de extrusão a argila montmorilonita hidrofílica tende a se dispersar na fase composta pelo agente intumescente. É interessante notar que o composto intumescente ajudou na dispersão da argila hidrofílica na fase PS, melhorando a dispersão da mesma, o que pode ser observado pela presença de pequenos tactóides e não grandes aglomerados. Pode-se concluir então que, durante a etapa de extrusão com o alto cisalhamento aplicado no polímero fundido os componentes tendem a estabilizar-se de forma a minimizar as interações hidrofílicas ou hidrofóbicas de acordo com sua natureza. Os resultados indicam que o cisalhamento sofrido pela argila não foi suficiente para modificar o espaçamento de suas lamelas, apesar de ter sido possível uma melhor dispersão da mesma no compósito polimérico.

Figura 5.15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da formulação NACH20 cortadas no ultramicrotomo.

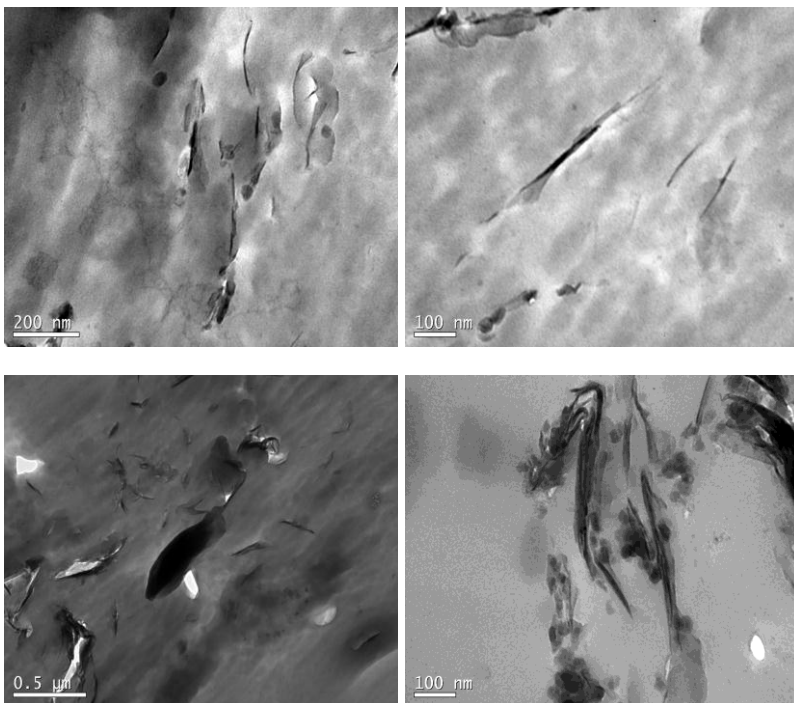


As micrografias da fase das partículas casca-núcleo na argila para os nanocompósitos tenacificados da amostra NLACH22 (PS,Charmax,látex e argila) são mostradas na Figura 5.16.

Pode ser notado que a incorporação de argila e do retardante de chamas utilizados influenciou a morfologia do material. A micrografia confirma a morfologia de fases elastoméricas dispersas na matriz de poliestireno (Figura 5.16) correspondentes às regiões claras da imagem. Ainda, pode-se notar que parte da argila está esfoliada e que há alguns tactóides de argila (regiões escuras). As lamelas de argila encontram-se distribuídas na matriz, fato que é desejável para as propriedades do nanocompósito. Pode-se verificar também que não houve a formação de domínios visíveis de Charmax o que indica que provavelmente está disperso na matriz polimérica. Estes resultados corroboram as análises de DRX apresentadas anteriormente.

Paul e Robeson (2008) citam que a coexistência de diferentes níveis de esfoliação, desde totalmente não esfoliado (tactóides) até a esfoliação total (lamelas de silicato dispersas na matriz polimérica), é comum em nanocompósitos obtidos pelo processo de intercalação por fusão. Isto ocorre em função do próprio mecanismo de dispersão e esfoliação da argila.

Figura 5.16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos NLACH22.



Na Tabela 5.5 pode-se observar que o compósito CH35 apresentou resultados satisfatórios do UL94 com classificação V-0 reduzindo a velocidade de queima. Com relação aos compósitos e nanocompósitos com teores de 3% em massa de argila tanto com adição de partículas casca-núcleo como sem a sua adição, obteve-se resultados melhores quanto à quantidade de retardante de chama aplicado, conforme pode ser observado nos resultados do teste de flamabilidade apresentados na Tabela 5.9. Os melhores resultados foram apresentados pelo nanocompósito NLACH22 que contém em sua formulação as partículas casca-núcleo apresentando classificação V-0 com redução de 37% em relação à quantidade de retardante de chama aplicado e com baixo teor de argila utilizado. Este resultado da adição conjunta de argila e partículas casca-núcleo pode ser explicado pela me-

lhor dispersão das partículas casca-núcleo na matriz polimérica e pela adição da argila que contribui para um aumento da estabilidade térmica formando uma barreira ao oxigênio e uma melhor resistência a chama do material. Também se obteve classificação V-0 para os compósitos NACH31,5 sem a adição de partículas casca-núcleo com uma redução de 10 % em relação a quantidade de retardante de chama. A partir desses resultados é possível verificar que mesmo em pequenas quantidades a argila tem importante papel na resistência à chama.

Os compósitos e nanocompósitos com concentrações menores de retardante (abaixo de 22% para os nanocompósitos NLACH com adição de partículas casca-núcleo e abaixo de 31,5% para os nanocompósitos NACH sem adição de partículas casca-núcleo) não apresentaram classificação perante a norma UL94 vertical, persistindo a chama com tempo superior a 30 segundos. Isto pode ser explicado pelo fato de não haver percentual suficiente de agente intumescente capaz de formar o filme de proteção homogêneo capaz de impedir a passagem de oxigênio e bloquear a liberação dos gases voláteis durante a combustão da matriz ou a incompatibilidade do agente intumescente em relação à matriz polimérica de PS.

Tabela 5.9 - Resultados do teste de flamabilidade na vertical UL94.

<b>Amostra</b>	<b>UL 94</b>
NLACH (20%)	NC
NLACH (22%)	V-0
NLACH (25%)	V-0
NLACH (20%)	NC
NACH (27%)	NC
NACH (30%)	NC
NACH (31,5%)	V-0
NACH (33%)	V-0

\*NC- Material não classificado conforme norma UL-94.

Os resultados de resistência ao impacto para os compósitos e nanocompósitos contendo argila obtidos pelo ensaio de im-

pacto Izod são apresentados na Tabela 5.10. Os valores, para cada corpo de prova foram calculados do mesmo modo como para os compósitos descritos no item 4.3.8.

Tabela 5.10 - Resultados da análise de impacto Izod dos compósitos e nanocompósitos com argila.

<b>Material</b>	<b>Extrusão</b>	<b>RI (J/m)</b>
PS Cristal	-	21,8 ± 2,3
PS-látex	3	37,2 ± 0,4
NLACH20	3	23,8 ± 5,9
NLACH22	3	22,5 ± 4,6
NACH20	3	20,5 ± 4,0
NACH30	3	20,7 ± 1,1
NACH33	3	17,3 ± 1,6

Com os resultados apresentados na Tabela 5.6 pode-se observar que a amostra de PS-látex apresentou os melhores resultados com um aumento significativo em relação ao PS cristal aumentando a resistência ao impacto.

Verificou-se que as formulações NACH20, NACH 30 e NACH33 que apresentam em sua composição argila, retardante de chamas e PS, tiveram perda maior da resistência ao impacto comparado às formulações NLACH20 e NLACH22 (cuja composição apresenta partículas casca-núcleo, argila, retardante de chamas e PS). Isso pode ser explicado devido à presença de argila e o aumento da quantidade de retardante de chama, pois, tornam os materiais menos resistentes ao impacto, devido às fracas interações com a matriz polimérica. Também é importante salientar que nas formulações com partículas casca-núcleo o método de adição utilizado para incorporação contribuiu para se obter uma pequena melhora em consideração a formulação sem adição de partículas.

Quando comparados os compósitos e nanocompósitos é interessante perceber que o CH20 (sem adição de argila) e o NLACH20 (com adição de argila) cujos valores de resistência ao impacto são 35,6J/m (Tabela 5.6) e 23,8J/m (Tabela 5.10), respectivamente, indicam uma diferença acentuada com a adição de argila

no aumento da fragilidade do material final. Os valores de resistência para os compósitos (Tabela 5.10) apresentaram um decréscimo com o aumento do teor de retardantes de chama na amostra, confirmando que a presença e o tipo de aditivos incorporados na matriz polimérica torna o material mais susceptível a choques mecânicos. O mesmo comportamento foi observado para os compósitos e nanocompósitos com argila (Tabela 5.10), porem com maior intensidade devido à adição de argila.





## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio dos experimentos mostram que houve a formação de partículas com estrutura casca-núcleo, onde a casca é composta de poliestireno e o núcleo por um copolímero de estireno-butadieno (SB) que pode ser observado pelas micrografias apresentadas.

Ao incorporar a argila sódica hidrofílica através de sua dispersão em água e mistura com o látex casca-núcleo no PS cristal obteve-se a formação de nanocompósitos esfoliados de polímero/argila com a presença também de pequenos tactóides de argila dispersos na matriz polimérica. Através das análises de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de raios-X observou-se que após a incorporação do agente retardante de chamas Charmax NH2000, foi mantida a estrutura esfoliada do nanocompósito com a presença de pequenos tactóides (NLACH). O mesmo não ocorreu com a amostra NACH em que a argila foi incorporada ao PS sem a adição de partículas casca-núcleo e na presença de Charmax-NH2000. Neste caso, as imagens de MET mostraram a presença de duas fases distintas, uma matriz contínua de PS e outra fase dispersa de Charmax-NH-2000, sendo que a argila incorporada se encontrou na fase Charmax-NH2000. Este resultado se deve a maior polaridade da fase Charmax-NH2000, o que a torna mais compatível com a argila sódica adicionada. É interessante notar também, que ao incorporar o Charmax-NH2000 no nanocompósito previamente formado não houve a formação de duas fases distintas. Acredita-se, que a presença de argila esfoliada na matriz polimérica auxiliou a dispersão de Charmax na matriz de PS evitando a segregação de fases.

Com as análises de flamabilidade verificou-se que foi possível atingir uma classificação V-0 (teste UL94 vertical) com a adição de 35% em massa de retardante de chama não halogenado Charmax NH2000 em poliestireno. Ao adicionar o Charmax NH2000 ao nanocompósito de PS/partículas casca-núcleo/argila, verificou-se que a classificação V-0 foi atingida com apenas 22% em massa de retardante de chama Charmax NH2000, o que representa uma redução de quase 40% na fração mássica deste composto. Este efeito de sinergia observado entre o nanocompósito e o agente retardante de chamas se deve provavelmente a dois fatores: a melhor dispersão do composto Charmax na matriz

polimérica sem a formação de duas fases incompatíveis e ao efeito de barreira da argila, que dificulta a permeação de oxigênio durante a queima.

Também se obteve classificação V-0 para o compósito de PS com 3% de argila e 31,5% em massa de Charmax NH2000 (NACH31,5). Neste caso, não houve a dispersão prévia da argila com as partículas casca-núcleo. Desta forma, a dispersão da argila ocorreu somente durante a extrusão do PS junto com o Charmax-NH2000, o que não foi suficiente para obter o nanocompósito. Os resultados mostraram que a argila se encontrou preferencialmente na fase Charmax NH2000 e que esta contribuiu para redução da flamabilidade do compósito de poliestireno:Charmax NH2000:argila devido provavelmente a um efeito de barreira parcial promovido pela presença da argila.

Em relação à resistência ao impacto, pode-se afirmar que a incorporação de partículas com estrutura casca-núcleo (casca composta por poliestireno e o núcleo composto por um copolímero de estireno-butadieno) na matriz de poliestireno contribuiu no aumento da resistência ao impacto do material com adição de 30% em massa de partículas casca-núcleo, a resistência ao impacto do PS cristal aumentou em 70%.

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Estudar a adição de outros compostos retardantes de chama não halogenados.
- Realizar reações para obtenção de partículas estruturadas do tipo casca-núcleo com baixo teor de reticulação e com a menor razão casca:núcleo possível.
- Obtenção de partículas estruturadas casca-núcleo com um diâmetro de partícula próxima de um micrômetro de núcleo elastomérico e verificar o efeito do tamanho na resistência ao impacto.

## 7. REFERÊNCIAS

ABARCA, S. A. C. **Obtenção de poliestireno expansível com retardância à chama via produção in situ.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p. 1-62, 2000.

BALLISTRERI A, MONTAUDO G, PUGLISI C, SCAMPORRINO E, VITALINI D. Intumescent Flame Retardants for Polymers. I. The polyacrylonitrile-ammonium polyphosphate-hexabromocyclododecane system. **Journal of Applied Polymer Science.**, v. 28, p. 1743-1750, 1983.

BESTETI, M. D., **Produção e caracterização de partículas casca-núcleo Obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e Emulsão.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

BESTETI, M. D., CUNHA, A. G., FREIRE, D. G., et al., Desenvolvimento de Partículas Poliméricas Casca-Núcleo para a Imobilização de Enzimas, **10º Congresso Brasileiro de Polímeros/CBPol**, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 13-17 Outubro, 2009.

BEZZAN, A. L., **Blendas tenacificadas de poliamida 6 e copolímero de polipropileno.** 161p. Dissertação (Mestrado) - Universidade São Francisco. São Paulo, 2006.

BORGGREVE, R. J. M., GAYMANS, R. J., EINCHEWALD, H. M. Impact behaviour of Nylon/rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism. **Polymer**, v 30, Issue 1, p. 78- 83, 1989.

BRIJMONHAN, S. B., SWIER S., WEISS, R. A., et al., Synthesis and Characterization of Cross-Linked Sulfonated Polystyrene Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry and Research**, v. 44, p. 8039-8045, 2005.

- BROSSAS, J. Fire retardancy in polymers: an introductory lecture. **Polymer Degradation and Stability** v. 23, p. 313-325, 1989.
- CAMINO, G.; COSTA, L.; LUDA DI CORTEMIGLIA, M.P. Overview of fire retardant mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, v. 33, p. 131-154, 1991.
- CHAIYASAT, A., YAMADA, M., KOBAYASHI, H., et al., Incorporation of Nonionic Emulsifiers Inside Styrene-Methacrylic Acid Copolymer Particles During Emulsion Copolymerization, **Polymer**, v. 49, p. 3042-3047, 2008.
- CHEN, Y., SAJJADI, S., Particle Formation and Growth in an Initiator Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Under Monomer-Starved Conditions, **Polymer**, v. 50, p. 357-365, 2009.
- CHO, J. W. & PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p. 1083, 2000.
- COLLYER, A. A. **Rubber toughened engineering plastics**. 1<sup>a</sup> ed., London: Chapman&Hall. p.384, 1994.
- CULLIS CF, HIRSCHLER M. The Combustion of Organic Polymers. **Oxford: Clarendon Press**, p.229-296, 1981.
- CUNNINGHAM, M. F., Microsuspension Polymerization of Methyl Methacrylate, **Polymer Chemical Engineering**, v. 7, p. 231-257, 1999.
- DA COSTA, C. **Efeito da Radiação Microondas na Polimerização em Emulsão**. Estudo Dirigido (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- DOMBROVSKI, R.; HUGGARD, M. Antimony free fire retardants based on halogens: phosphorus substitution of antimony. **Proc. 4th Intern. Symp. Additives-95** (1996)
- FÉLIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas**.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

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

FU. X.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. **Materials Letters**, v. 42, p. 12–15, 2000.

GAYMANS, R. J., SCHIJER, J., BORGGREVE, R. J. M. Impact behavior of Nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer. **Polymer**, v. 30, Issue 1, p 71-77, 1989.

GONÇALVES, O. H., MACHADO, R. A. F., ARAÚJO, P. H. H., et al., Secondary Particle Formation in Seeded Suspension Polymerization, **Polymer**, v. 50, p. 375- 381, 2009.

GRASSI, V. G. **Estudo da Resistência Química de Poliestireno de Alto Impacto às Gorduras**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GREEN, J. Phosphorus/bromine Flame Retardant Synergy in polycarbonate Blends. **Rec. Adv. in Flame Retardancy of Polym. Materials.**, v. 4, p. 8, 1993.

GREEN, J. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke Suppression- A Review. **J. Fire Sciences**. Nov; 14.p.426-442; 1996

GU, Q., LIN, Q., HU, C., et al., Study on Emulsion and Suspension In Situ Polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 404-412, 2005.

HALL DR, HIRSCHLER MM, YAVORNITZKY CM. Halogen-Free Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethanes. Fire Safety Science, **Proceedings of the First International Symposium, Berkeley, CA, 1985**.

HASTIE, J. W. Molecular Basic of Flame Inhibition. **J. Res. Natl. Bur. Stand.** v.77A, p.733-754, 1973.

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

JAFARI, S. H.; PÖTSCHKE, P.; STEPHAN, M.; WARTH, H.; ALBERTS, H. Multicomponent blends based on polyamide 6 and styrenic polymers: Morphology and melt rheology. **Polymer**, v. 43, p. 6985-6992, 2002.

JAKAB E, UDDIN MDA, BHASKAR T, SAKATA Y. Thermal Decomposition os Flame-Retarded High Impact Polystyrene. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 68-69.p.83-99. 2003.

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

KIM, B.K.; LEE, Y.M.; JEONG, H.M. Physical properties of ABS/SMA/nylon-6 ternary blends: effect of blending sequence. **Polymer** v.34, p. 2075-2080, 1993.

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

KUDVA, R.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends: Part II. Effects of compatibilizer type and processing history. **Polymer** v.41, p.239-258, 2000.

LENZI, M. K., **Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

LIU, J.; BOO, W.-J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H.-J. Intercalation and exfoliation: A review on the morphology of polymer nanocomposites reinforced by inorganic layer structures. **Materials and manufacturing Processes**, v. 20, p.143-151, 2006.

LIU, L. M.; QI, Z.N.; ZNU, X.G.; Studies on nylon 6 clay nano-compósitos by melt-intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p.1133-1138, 1999.

LOVELL, P. A., EL-AASSER, M. S., **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**, 1 ed., New York, USA, John Wiley & Sons, 1997.

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

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**, v. 11, p. 511-526, 1987.

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

MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Morphology of nylon 6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer. **Polymer** v. 35, p. 3164-3172, 1994.

MARTIN, M. F.; VIOLA, J. P.; WUENSCH, J. R. Preparation, Properties and Applications of High-impact Polystyrene. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**, 2003.

MEIRA, G.R.; LUCIANI, C. V.; ESTENOZ, D. A. Continuous Bulk Process for the Production of High-Impact Polystyrene: Recent Developments in Modeling and Control. **Macromol. React. Eng.**, 1, 25–39, 2007.

MICHLER, G. H., STARKE, J. U. Toughened Plastics II. Riew, C. K. & Kinloch, A. J. (editors), **American Chemical Society**, Washington, p.251, 1996.

MIYATA S. **Composite Metal Hydroxide and its use**. US Patent 5,401,442, 1995.

MORALES G, LEON RD, ACUÑA P, FLORES RF, ROBLES AM. Improved Toughness in HIPS Obtained from Different Styrene/Butadiene-Graded Block Copolymers through Modification of the Polydispersity index of the PS block. **Polymer. Eng. Sci.** v. 46, p.1333, 2006.

MORGAN A. B., BUNDY M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. **Fire and Materials**, v.31, p.257–283, 2007.

MOURITZ AP, GIBSON AG. **Fire Properties of Polymer Composite Materials**. Netherlands: Springer., p.237-286, 2006.

MOY P. Phosphate Ester Plasticizers and Antimony Oxide-How Flame Retardant are they in PVC. **Plast Eng.**, Nov, p.61-63, 1997.

NUNES, S. N.; **Retardantes a Chama Halogenados e Não Halogenados Aplicados em Poliolefinas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ODIAN, G., **Principles of Polymerization, chapter 1**, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2004.

OLIVARES GS, SOLIS AS, MANERO O. Effect of Montmorillonite Clay on the Burning Rate of High-Impact Polystyrene. **International Journal of Polymeric Materials**, v.57, p.245-257, 2008.

OOSTENBRINK, A. J., GAYMANS, R. J. Maleic anhydride grafting on EPDM rubber in the melt. **Polymer**, v. 33, Issue 14, p. 3086-3088, 1988.

PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 136-140, 2006.

PAPA, A. J.; PROOPS, W. R. Influence of Structural Effects of Halogen and Phosphorus Polyol Mixture on Flame Retardancy of



flexible Polyurethanes Foam. **Journal of Applied Polymer Science.**, v. 16, p. 236-73, 1972.

PAUL, D.R.; ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PEARCE, E. M. Some Polymer Flammability Structure Relationships. **Rec. Adv. in Polymeric Materials.**, v. 1, p. 36, 1990.

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

PUSCH, J., VAN HERK, A. M., Emulsion Polymerization of Transparent Casca-núcleo Latices With a Polydivinylbenzene Styrene and Vinyl Acetate, **Macromolecules**, v. 38, p. 6909-6914, 2005.

RAY, S.S.. Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.12, p. 811-842, 2006.

RAY SS, OKAMOTO M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. **Progr.Polymer Science.** v.28, p.1539-1641, 2003.

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

RÖSLER J, HARDERS H, BÄKER M. **Mechanical Behaviour of Engineering Materials**. Berlin: Springer; 2007.

ROVERE, J.; CORREA, C. A.; GRASSI, V. G.; DAL PIZZOL, M. F. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 1, p. 12-19, 2008.

SAJJADI, S., Nanoparticle Formation by Monomer-Starved Semibatch Emulsion Polymerization, **Langmuir**, v. 23, pp. 1018-1024, 2007.

- SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas: Fundamentos**. v. 1, 2. ed., São Paulo, Edgar Blucher, 1989.
- SAYER, C., **Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão**, Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.
- SCHORK, F. J., POEHLEIN, G. W., WANG, S., et al., Miniemulsion Polymerization, **Colloids and Surfaces**, v. 153, p. 39-45, 1999.
- SHAW DJ. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher; 1975.
- SI M., ZAITSEV V., GOLDMAN M., FRENKEL A., PEIFFER D. G., WEIL E. D., SOKOLOV J. C., RAFAILOVICH M. H.: Self-extinguishing polymer/organoclay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.86–93, 2007.
- SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A.. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 257- 262, 2006.
- THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, v. 48, p. 6965-6991, 2007.
- TIMOCHENCO, L. V. **Efeito da afinidade da argila organofílica pelo Estireno nas propriedades dos nanocompósitos de poliestireno/argila**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- VALADARES L. F. **Nanocompósitos de Borracha Natural e Argila: Preparação a partir de Látex**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2005.
- VELEV, O. D., FURUSAWA, K., NAGAYAMA, K., Assembly of Latex Particles Using Emulsion Droplets as Templates. 2. Ball-Like and Composite Aggregates, **Langmuir**, v. 12, p. 2385-2391, 1996.

ZHENQIAN, Z., YONGZHONG, B., ZHIMING H., et al., Preparation of Polystyrene/Poly(Methyl Methacrylate) Casca-núcleo Composite Particles by Suspension-Emulsion Combined Polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1659-1669, 2009.

WANG, H., WANG, M., GE, X., One-Step Fabrication of Multihollow Polystyrene Particles From Miniemulsion System With Nonionic Surfactant, **Polymer**, v. 49, p. 4974-4980, 2008.

WANG, X., SUDOL, E. D., EL-AASSER, M. S., Emulsion Polymerization of Styrene Using The Homopolymer of a Reactive Surfactant, **Langmuir**, v. 17, p. 6865-6870, 2001.

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

WU, S. Impact fracture mechanisms in polymer blends: Rubber-toughened Nylon. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, Issue 5, p. 699-716, 1983.

WU, S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. **Polymer**, v. 26, Issue 12, p. 1855-1863, 1985.