

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES
POLIPROPILENO/CARGAS RETARDANTES DE CHAMA**

Rejane Cristina Trombini

São Carlos

2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES
POLIPROPILENO/CARGAS RETARDANTES DE CHAMA**

Rejane Cristina Trombini

**Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Agência Financiadora: CAPES

SÃO CARLOS

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

T849dc

Trombini, Rejane Cristina.

Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama / Rejane Cristina Trombini. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
196 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Polipropileno. 2. Cargas retardantes de chama.
3. Hidróxido de alumínio. 4. Hidróxido de magnésio. I. Título.

CDD: 668.4234 (20^a)

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2000), Licenciada em Física pela UNESP (1998), Bacharel em Física pela UNESP (1997)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

REJANE CRISTINA TROMBINI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE SETEMBRO DE DOIS MIL E QUATRO.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
Orientador
PPG-CEM – UFSCar

Prof. Dr. Hélio Wiebeck
PMT-EPUSP

Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto
UFSCar- UNESP

Prof. Dra. Sati Manrich
PPG-CEM - UFSCar

Profa. Dra. Sandra Mara Martins Franchetti
UNESP- Rio Claro

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli pela orientação, incentivo e apoio.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de realização do Doutorado.

Ao Prof. Giovanni Camino pela atenção e apoio.

Ao CDCMP e à Università degli Studi di Torino pela oportunidade de realização do Doutorado Sanduíche.

À Malú, por todo auxílio e dedicação.

Aos técnicos Lourival, Carlinhos, Mário, José Luís e demais funcionários do Departamento de Engenharia de Matérias.

Ao Ricardo, Donato, Daniele, Wagner, Nelson, Chico, Piero Cavigliasso, Simona Coscia, Mirko Luciani, Simona Serra, Rosalba Gianluca, Romina, Walter, Alessandro e Eva Riva, Alessandro Calogero, Emma, Marzia, Alessandro Prette pela colaboração na realização deste trabalho e principalmente pela amizade.

À Capes pela bolsa de estudo.

Aos professores e funcionários do DEMa.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os principais objetivos deste estudo foram desenvolver e caracterizar composições de polipropileno modificado com cargas retardantes de chama. Duas cargas retardantes de chama (Hidróxido de Alumínio e Hidróxido de Magnésio) foram incorporadas a quatro tipos de polipropileno, sendo dois homopolímeros e dois copolímeros. Os teores das cargas retardantes de chama foram 40 e 60%, em massa. A preparação dos compostos foi realizada utilizando-se duas extrusoras rosca dupla, co-rotacionais, sendo uma de bancada e outra com dimensões superiores. Em seguida houve o processamento dos corpos-de-prova por injeção. Os compostos desenvolvidos foram avaliados com relação aos desempenhos térmico, mecânico, termomecânico e de inflamabilidade. Através dos resultados de termogravimetria verificou-se a ocorrência ou não de perda de água dos compostos, durante o processamento. Verificou-se também que houve um melhor comportamento de inflamabilidade, porém houve redução na maioria das propriedades mecânicas, com maior decréscimo na resistência ao impacto com o aumento da concentração de retardantes de chama. A matriz polimérica formada pelo copolímero propileno-etileno, com maior teor de etileno, permitiu a obtenção de compostos polímero - carga retardante de chama com melhores propriedades físico-mecânicas e menor inflamabilidade. Houve também o estudo das propriedades dos nanocompósitos de polipropileno e argila orgânica, no qual, um tipo de polipropileno mais relacionado aos tipos de polipropileno utilizados na preparação dos compostos com retardantes de chama, foi escolhido visando comparar as propriedades obtidas em relação aos polipropilenos modificados com as cargas retardantes de chama tradicionais. Nas condições empregadas no trabalho, os nanocompósitos mostraram um adequado comportamento físico-mecânico, mas não houve um incremento satisfatório nas avaliações de inflamabilidade.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF PP/FLAME RETARDANT FILLER COMPOSITIONS

ABSTRACT

The main objective of this study was to develop and characterize polypropylene modified with flame retardant fillers. Two flame retardant fillers (Aluminum Hydroxide and Magnesium Hydroxide) were incorporated into four distinct types of polypropylene, two of which were homopolymers and two copolymers. The contents of the flame retardant fillers were 40 and 60%, in mass. The composites were prepared using two co-rotating double screw extruders, one a bench scale device and the other of considerably larger dimensions. The test specimens were then injection processed, after which the composites' thermal, mechanical, thermomechanical and flammability performance were evaluated. An analysis was made of the thermogravimetric results to identify the possible occurrence of water loss during the composite's processing. The flame retardant fillers were found to improve the composite's flammability behavior, albeit with a concomitant decrease in their mechanical properties, most notably a drop in the material's impact strength. The best physical and mechanical properties and the lowest flammability were obtained with polymer-flame retardant filler composites whose polymeric matrix was composed of propylene-ethylene copolymer with the highest ethylene content.

A study was also made of the properties of polypropylene and organic clay nanocomposites, from which a type of polypropylene most closely resembling the ones previously studied was chosen to serve as a standard against which to compare the properties obtained for the polypropylenes modified with traditional flame retardant fillers. Under the conditions utilized in this study, the nanocomposites displayed an adequate physical and mechanical behavior, but the

evaluations revealed that no satisfactory increase in resistance to flammability was achieved.

PUBLICAÇÕES

W.Gianelli^a, G. Ferrara^b, G. Camino^a, G. Pellegatti^b, R. C. Trombini^c ,
^aCDCMP/Politecnico di Torino-sede di Alessandria, Via T. Michel 5, 15100
Alessandria, Italy, ^bBasell R&D, P.le Donegani 12, 44100 Ferrara, Italy,
^cDepartamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sao Carlos,
CEP 13565-905 - Sao Carlos, Sao Paulo, Brasil – “Effect of matrix features on
polypropylene layered silicate nanocomposites” – Polymer, submetido para
publicação.

R. C. Trombini^a, J. A. M. Agnelli^a , W.Gianelli^b, G. Ferrara^c, G. Camino^b , G.
Pellegatti^c , ^aDepartamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de
Sao Carlos, CEP 13565-905 - Sao Carlos, Sao Paulo, Brasil, ^bCDCMP/Politecnico
di Torino-sede di Alessandria, Via T. Michel 5, 15100 Alessandria, Italy, ^cBasell
R&D, P.le Donegani 12, 44100 Ferrara, Italy – “Nanocompósitos
Polipropileno/silicatos laminados” – Polímero: Ciência e Tecnologia”, submetido
para publicação.

R. C. T. Pereira, J. A. M. Agnelli – “Nanocompósitos como possibilidade para
modificar matrizes poliméricas” – Química Nova – submetido para publicação.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxxiii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	07
2.1 – POLIPROPILENO (PP).....	07
2.1.1 – INTRODUÇÃO.....	07
2.1.2 ESTRUTURA E MORFOLOGIA.....	09
2.1.3 PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO.....	15
2.2 CARGAS RETARDANTES DE CHAMA.....	19
2.2.1 INTRODUÇÃO.....	19
2.2.2 O PROCESSO DE COMBUSTÃO DOS POLÍMEROS.....	19
2.2.3 TIPOS E MODO DE ATUAÇÃO DOS RETARDANTES DE CHAMA.....	22
a) ORGÂNICOS NÃO REATIVOS.....	23
a.1) COMPOSTOS HALOGENADOS.....	23
a.2) COMPOSTOS COM FÓSFORO.....	24
b) ORGÂNICOS REATIVOS.....	24
c) INORGÂNICOS.....	25
2.2.4 CUSTO	27
2.2.5 PROCESSAMENTO.....	28

2.2.6 ENCOLHIMENTO NA MOLDAGEM.....	29
2.2.7 RIGIDEZ E TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR.....	29
2.2.8 INFLAMABILIDADE.....	30
2.2.9 APARÊNCIA.....	31
2.2.10 ENVELHECIMENTO.....	32
2.2.11 TENACIDADE.....	32
2.2.12 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO E DO HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	32
a) HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	32
b) HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	34
2.3 NANOCOMPÓSITOS.....	38
2.3.1 INTRODUÇÃO.....	38
2.3.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	39
2.3.3 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO.....	44
2.4 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO EFEITO ANTICHAMA.....	46
2.4.1 ASTM D 635-99.....	47
2.4.2 ASTM D 2863-99.....	47
2.4.3 UL 94 (UNDERWRITERS LABORATORIES).....	47
2.4.4 OUTROS MÉTODOS.....	50
2.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	51
2.5.1 RETARDANTES DE CHAMA.....	51
2.5.2 NANOCOMPÓSITOS.....	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 PRIMEIRA PARTE: COMPOSTOS PP/ATH E PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	59
3.1.1 TIPOS DE POLIPROPILENO EMPREGADOS NA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS PP/ATH.....	59
a) Prolen® TS 6100.....	59
b) Prolen® ZS 6100–T.....	59

c) Prolen® VMT-6150-K.....	59
d) CP-495.....	60
3.1.2 HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	63
3.1.3 COMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS POLIPROPILENO/ATH.....	64
3.1.4 TIPOS DE POLIPROPILENO UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	65
3.1.5 HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO ITAMAG 1100 E ITAMAG 1200.....	65
3.1.6 COMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	65
3.1.7 PROCESSAMENTO DOS COMPOSTOS PP/ATH E PP/ HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	66
a) PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO.....	66
b) MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	70
3.1.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS PP/ATH E PP/ HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	71
a) ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS.....	71
a.1) DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial).....	71
a.2) TG (Termogravimetria).....	72
a.3) Temperatura de Amolecimento Vicat.....	72
a.4) Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT).....	72
a.5) DMTA (Análise Termodinâmico-Mecânica).....	73
b) ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPOSTOS...	73
b.1)Ensaio de Tração.....	73
b.2)Ensaio de Flexão.....	73
b.3)Ensaio de Impacto.....	73
C) ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE INFLAMABILIDADE DOS COMPOSTOS.....	74
c.1)Ensaio de Queima Vertical.....	74
c.2)Ensaio de Índice Limite de Oxigênio.....	74
D) ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS	74

COMPOSTOS.....	
d.1) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
3.2 SEGUNDA PARTE: NANOCOMPÓSITOS.....	75
3.2.1 TIPOS DE POLIPROPILENO EMPREGADOS NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PP/ARGILA ORGÂNICA.....	75
3.2.2 ARGILA ORGÂNICA.....	76
3.2.3 COMPOSIÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS UTILIZANDO-SE REÔMETRO DE TORQUE.....	77
3.2.4 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS UTILIZANDO EXTRUSORA.....	78
3.2.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA ESTRUTURA DOS MATERIAIS UTILIZADOS E PREPARADOS NO ESTUDO.....	85
a) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	85
b) Termogravimetria (TG).....	85
c) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	86
d) Difratomia de raios- X.....	86
3.2.6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE INFLAMABILIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS.....	86
a) Ensaio de Queima Vertical.....	86
b) Calorimetria de Cone.....	87
3.2.7 ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DOS NANOCOMPÓSITOS PROCESSADOS NA EXTRUSORA LEISTRITZ E INJETADOS.....	87
a) Caracterização Físico-Mecânica.....	87
a.1) Determinação das Propriedades de flexão.....	87
a.2) Determinação da Resistência ao Impacto.....	88
a.3) Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT).....	88

a.4) Estudo da Estabilidade Dimensional e Coeficiente Linear de Expansão Térmica (CLTE) das amostras.....	88
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1 PRIMEIRA PARTE: RETARDANTES DE CHAMA.....	89
4.1.1 Caracterização Térmica.....	89
a) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	89
b) Termogravimetria (TG).....	94
c) Temperatura de Amolecimento Vicat.....	100
d) Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT).....	102
e) DMTA (Análise Termodinâmico-Mecânica).....	103
4.1.2 Comportamento Mecânico.....	107
a) Tração.....	107
b) Flexão.....	107
c) Impacto.....	112
4.1.3 Inflamabilidade dos Compostos.....	114
a) Ensaio de queima vertical da UL-94.....	114
b) Índice de Oxigênio.....	116
4.1.4 Estudo da Caracterização Estrutural dos Compostos.....	118
a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	118
4.2 SEGUNDA PARTE: NANOCOMPÓSITOS.....	121
4.2.1 Análise Térmica dos materiais puros.....	122
4.2.2 Análise Térmica e Estrutural dos materiais obtidos utilizando-se Reômetro de Torque.....	127
4.2.3 Análise Térmica e Estrutural dos materiais obtidos utilizando Extrusora de rosca dupla Leistritz.....	132
4.2.4 Análise do comportamento de Inflamabilidade dos materiais obtidos utilizando Extrusora de rosca dupla Leistritz.....	141
a) UL-94.....	141
b) Calorímetro de Cone.....	144

4.2.5 Análise do Comportamento físico-mecânico dos nanocompósitos processados na Extrusora Leistritz e injetados.....	147
5 - CONCLUSÕES.....	151
6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	153
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155
Anexo A – Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	167
Anexo B – Termogravimetria (TG) dos compostos PP/ATH.....	177
Anexo C – Termogravimetria dos compostos PP/Hidróxido de Magnésio..	183
Anexo D – Ensaio de tração.....	187
Anexo E – Microscopia eletrônica de varredura	193
Anexo F – Ensaio de Flexão	195

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 - Consumo de retardantes de chama por tipo e região em 1998 (mil toneladas).[4]	02
Tabela 1.2 - Consumo de Retardantes de Chama nos Estados Unidos em 1998 (630 milhões de dólares). [4]	03
Tabela 1.3 - Consumo de Retardantes de Chama no Leste Europeu em 1998 (685 milhões de dólares). [4].....	03
Tabela 1.4 - Consumo de Retardantes de Chama no Japão em 1998 (373 milhões de dólares). [4].....	03
Tabela 1.5 - Consumo de Retardantes de Chama na Ásia (exceto o Japão) em 1998 (388 milhões de dólares). [4].....	04
Tabela 2.1 - Dados da segmentação do mercado nacional de Polipropileno em 2003 por produto [12].....	09
Tabela 2.2 - Dados da segmentação do mercado nacional de polipropileno em 2003 por processo [12].....	09
Tabela 2.3 - Propriedades do polipropileno isotático. [11].....	16
Tabela 2.4 - Temperaturas de decomposição e auto-ignição para vários tipos de polímeros. [20-23].....	21
Tabela 2.5 - Crescimento na Capacidade mundial para os Hidróxidos de Magnésio retardantes de chama.[27].....	37
Tabela 2.6 - Estrutura química dos filossilicatos 2:1 comumente utilizados.[33].....	41
Tabela 3.1 - Propriedades Físicas do Polipropileno Prolen® TS 6100.....	60
Tabela 3.2 - Propriedades Físicas do Polipropileno Prolen® ZS 6100T.....	61
Tabela 3.3 - Propriedades Físicas do Polipropileno Prolen® VMT 6150K.....	62

Tabela 3.4 - Análise das amostras coletadas nos sacos de Hydrogard GP – amostras empregadas na preparação dos compostos poliméricos.....	63
Tabela 3.5 - Condições de Processamento para a Preparação dos Compostos PP/ATH na Extrusora de rosca dupla Werner & Pfleiderer – ZSK 30.....	68
Tabela 3.6 - Condições de Processamento para a preparação dos compostos polipropileno (TS-6100 ou CP-495)/Itamag 1100 na Extrusora de rosca dupla Werner & Pfleiderer – ZSK 30.....	69
Tabela 3.7 - Condições de Processamento para a preparação dos compostos polipropileno (TS-6100 ou CP-495)/Itamag 1200 na Extrusora de rosca dupla Werner & Pfleiderer – ZSK 30.....	69
Tabela 3.8 - Condições empregadas para a injeção dos corpos de prova dos compostos polipropileno (TS-6100, ZS-6100-T e VMT-6150-K)/ATH, na injetora Arburg Allorunder 270V/300-120.....	70
Tabela 3.9 - Condições empregadas para a injeção dos corpos de prova dos compostos polipropileno (CP-495)/ATH e polipropileno (CP-495)/Itamag (1100 e 1200), na injetora Arburg Allorunder 270V/300-120.....	71
Tabela 3.10 - Polipropileno (Homopolímero).....	75
Tabela 3.11 - Polipropileno (Copolímero) <i>in situ blends</i>	75
Tabela 3.12 - Resultados da análise do Estearato de Cálcio.....	76
Tabela 3.13 - Nomes dados ao Polibond 3200, temperaturas e Tempos de Residência de cada material utilizado no reômetro de torque.....	77
Tabela 3.14 - Nomes dados aos concentrados (Polibond 3200 (60%)+ Cloisite 20A (40%)), temperaturas e tempos de residência de cada material utilizado no Reômetro de Torque.....	78
Tabela 3.15 - Condições de processamento para a preparação dos compostos polipropileno/argila orgânica na Extrusora de rosca dupla Leistritz 27HP40D com o perfil de rosca Basell 1.....	82

Tabela 3.16 - Condições de processamento para a preparação dos compostos polipropileno/argila orgânica na Extrusora de rosca dupla Leistritz 27HP40D com o perfil de rosca Basell 2.....	83
Tabela 3.17 - Condições de processamento para a preparação dos compostos polipropileno/argila orgânica na Extrusora de rosca dupla Leistritz 27HP40D com o perfil de rosca Basell 3.....	84
Tabela 4.1: Relação dos compostos produzidos utilizando os polipropilenos homopolímeros TS-6100-P, ZS-6100-T e o polipropileno copolímero VMT-6150-K e suas respectivas temperaturas de Cristalização (T_c), Fusão no primeiro aquecimento (T_{m1}) e Fusão no segundo aquecimento (T_{m2}).....	92
Tabela 4.2: Valores de perda de água (%) dos compostos, ocorrida durante o processamento por extrusão dos mesmos.....	97
Tabela 4.3. Resultados de Temperatura de amolecimento Vicat dos compostos PP/cargas retardantes de chama; valores obtidos a partir dos corpos de prova injetados.....	101
Tabela 4.4: Resultados de HDT dos compostos PP/cargas retardantes de chama.....	102
Tabela 4.5: Resultados de HDT dos compostos PP/Hidróxido de Magnésio.....	103
Tabela 4.6: Valores de Resistência à Tração e do Alongamento na ruptura em tração dos compostos preparados.....	108
Tabela 4.7: Valores dos módulos de Flexão (MPa) e da Resistência à Flexão (MPa) dos corpos de prova injetados dos compostos produzidos...	111
Tabela 4.8: Valores médios das resistências ao impacto (J/m) das composições , obtidas a partir dos ensaios de impacto realizados em corpos de prova com e sem entalhe.....	113
Tabela 4.9: Compostos produzidos e suas respectivas classificações nos ensaios de Queima Vertical UI-94.....	115

Tabela 4.10: Compostos preparados e seus respectivos resultados da análise de Índice de Oxigênio (%).....	117
Tabela 4.11: Resultados de % de Cristalinidade, Temperatura de Fusão do primeiro aquecimento – T_{m1} (°C), Temperatura de Fusão do segundo aquecimento – T_{m2} (°C) dos polímeros, obtidos através das análises de DSC.....	122
Tabela 4.12: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada (DTG) e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments).....	123
Tabela 4.13: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada (DTG) e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (Perkin Elmer).....	124
Tabela 4.14: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) para os compostos obtidos através do reômetro de torque.....	131
Tabela 4.15: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) das matrizes processadas utilizando-se o perfil de rosca Basell 1.....	133
Tabela 4.16: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) dos nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 1.....	134
Tabela 4.17: Temperatura na qual ocorrem 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) das matrizes processadas utilizando-se o perfil de rosca Basell 2.....	135

Tabela 4.18 Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) dos nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 2.....	136
Tabela 4.19: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) das matrizes processadas utilizando-se o perfil de rosca Basell 3.....	137
Tabela 4.20: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) dos nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 3.....	137
Tabela 4.21: Resultados obtidos das curvas de Difração de Raios-X para os nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 1, incluindo o valor do pico da Cloisite 20A, também obtido experimentalmente.....	138
Tabela 4.22: Resultados obtidos das curvas de Difração de Raios-X para os nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 2, incluindo o valor do pico da Cloisite 20A, também obtido experimentalmente.....	138
Tabela 4.23: Resultados obtidos das curvas de Difração de Raios-X para os nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 3, incluindo o valor do pico da Cloisite 20A, também obtido experimentalmente.....	139
Tabela 4.24: Valores de t1 e da taxa de combustão das matrizes e de seus respectivos nanocompósitos.....	143
Tabela 4.25: Parâmetros de combustão para as matrizes e nanocompósitos: Tempo para a ignição (TTI, s), Valor Máximo da taxa de perda de calor, (PkHRR, KW/m ²), Índice de comportamento no fogo	

(razão entre o tempo para a ignição e o valor máximo da taxa de perda de calor) ($TTI/PkHRR$, $10^3 \cdot m^2 \cdot s^2 \cdot KJ^{-1}$) e o valor médio da taxa de perda de calor ($AvHRR$, KW/m^2).....	146
Tabela 4.26: Resultados dos ensaios de Tração das matrizes processadas (PP+Polibond 3200).....	147
Tabela 4.27: Aspectos físico-mecânicos das matrizes processadas (PP/Polibond 3200).....	148
Tabela 4.28: Propriedades Físico-mecânicas dos nanocompósitos resultantes.....	148

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Número total anual de fatalidades devido ao fogo no Reino Unido (1985-1995) por causa de mortes.[5].....	04
Figura 2.1: Esquema da adição do propileno (A. Cabeça-cauda e B. Cauda-cauda) para o crescimento da cadeia de PP [9].....	08
Figura 2.2 - Esquema de polimerização do Polipropileno. [13].....	10
Figura 2.3 - Formas configuracionais para o polipropileno; R = CH ₃ . [14].....	12
Figura 2.4 - Conformação da cadeia de polipropileno isotático.[13].....	13
Figura 2.5 - Modelo simplificado de cristal na forma lamelar [13].....	14
Figura 2.6 - Esferulito do polipropileno [13].....	14
Figura 2.7 - Representação esquemática dos estágios de combustão.[5, 20, 21,22,23].....	20
Figura 2.8 - Estrutura dos 2:1 filossilicatos. [33, 38, 39].....	41
Figura 2.9 - Esquema dos diferentes tipos de compósitos obtidos a partir da interação dos silicatos laminados e dos polímeros: (a) microcompósito de fase separada; (b) nanocompósito intercalado (c) nanocompósito.[33].....	42
Figura 2.10 - Representação esquemática do processo de dispersão da argila organizada na matriz de PP com auxílio do PP-MA.[35, 38].	45
Figura 2.11 - Câmara de inflamabilidade dos corpos-de-prova de acordo com as normas UL94.[55].....	48
Figura 2.12 - Comparação da queima dos corpos-de-prova entre o Hidrogard GP (ATH), o Carbonato de Cálcio e um retardante de chama halogenado/Sb ₂ O ₃ . [55].....	49

Figura 2.13 - Representação esquemática dos padrões de raios-X esperados para vários tipos de estruturas híbridas.[38, 45].....	57
Figura 3.1 - Perfil de rosca montado para a preparação de grânulos dos compostos PP/ATH e PP/hidróxido de magnésio na extrusora de rosca dupla modular Werner & Pfleiderer ZSK 30.....	67
Figura 3.2 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite 20A (2M2HT- dimetil, <i>dihydrogenated tallow</i> , ânion quaternário), onde HT é a cera hidrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) e o ânion é o Cloreto.....	76
Figura 3.3 - Perfil de rosca Basell 1.....	79
Figura 3.4 - Perfil de rosca utilizado para a produção dos concentrados (<i>masterbatches</i>) nos perfil de rosca Basell 2 e Basell 3..	80
Figura 3.5 - Perfil de rosca utilizado para a produção dos nanocompósitos e das respectivas matrizes poliméricas no perfil Basell 2.....	80
Figura 3.6 - Perfil de rosca utilizado para a produção dos nanocompósitos e das respectivas matrizes poliméricas no perfil Basell 3.....	81
Figura 4.1: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora de bancada.....	89
Figura 4.2: Curva DSC do composto ZS-6100T (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora de bancada.....	90
Figura 4.3: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	90
Figura 4.4: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	91
Figura 4.5: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+ATH (60%) reprocessado, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	91

Figura 4.6: Curva TG da ATH pura.....	95
Figura 4.7: Curva TG do composto TS-6100 (60%) + ATH (40%) processado na extrusora de bancada.....	95
Figura 4.8: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (60%) + ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	96
Figura 4.9: Curvas TG e DTG do composto CP-495 + ATH (40/60) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	96
Figura 4.10: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%).....	99
Figura 4.11: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (60%)+Itamag 1100 (40%).....	99
Figura 4.12: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (40%)+Itamag 1200 (60%).....	100
Figura 4.13: Análise de DMTA do copolímero CP-495 puro.....	104
Figura 4.14: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+ATH(60%).....	105
Figura 4.15: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%).....	105
Figura 4.16: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+Itamag 1200 (60%).....	106
Figura 4.17: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+ATH(60%).....	106
Figura 4.18: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT- 6150K+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer com 0,5 % de estearato de cálcio.....	107
Figura 4.19: Ensaios de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%TS6100 + 40%ATH.....	110
Figura 4.20: Microscopia Eletrônica de Varredura do composto CP- 495(40%)+ATH(60%).....	118

Figura 4.21: Confirmação através de MEV da adição do agente de acoplamento silano na carga retardante de chama Hidróxido de Magnésio.....	119
Figura 4.22: Confirmação através de MEV da adição do agente de acoplamento silano na matriz em contato com a carga retardante de chama Hidróxido de Magnésio.....	119
Figura 4.23: Microscopia Eletrônica de Varredura do composto CP-495(40%)+Itamag 1100(60%).....	120
Figura 4.24: Microscopia Eletrônica de Varredura do composto CP-495(40%)+Itamag 1200(60%).....	120
Figura 4.25: Curvas TG da Cloisite 20A (PE) em duas atmosferas: ar e N ₂	125
Figura 4.26: Curvas TG da Cloisite 20A (TA) em duas atmosferas: ar e N ₂	125
Figura 4.27: Curvas TG do Polibond C, em duas atmosferas: ar e N ₂	127
Figura 4.28: Curvas TG do Concentrado 1 em duas atmosferas: ar e N ₂	127
Figura 4.29: Resultados das análises de FTIR do Polibond A(preto), Polibond (vermelho), Polibond B(azul).....	128
Figura 4.30: Curvas de Difração de raios-X da Cloisite 20A e dos Concentrados 1, 2, 3, 4, 5 e 6.....	129
Figura 4.31: Curvas de Difração de Raios-X da Cloisite 20A e dos compostos produzidos, chamados Mistura 1 e Mistura 1 repetição (correspondente à mistura 1 refeita) utilizando-se o Brabender.....	132
Figura 4.32: Resultados da análise de infravermelho do nanocompósito produzido com o polipropileno MPHP 400R na extrusora dupla rosca Leistritz utilizando o perfil de rosca Basell 1.....	139
Figura 4.33: Resultados da análise de infravermelho do nanocompósito produzido com o polipropileno MPHP 400R na	

extrusora dupla rosca Leistritz utilizando o perfil de rosca Basell 2.....	140
Figura 4.34: Resultados da análise de infravermelho do nanocompósito produzido com o polipropileno MPHP 400R na extrusora dupla rosca Leistritz utilizando o perfil de rosca Basell 3.....	140
Figura 4.35: Corpos de prova do polímero MP HP 400R para: a) Matriz e b) nanocompósito.....	141
Figura 4.36: Matriz e nanocompósito antes e após o ensaios de queima vertical.....	142
Figura 4.37: Fotos de: a) MP HP 400R matriz e b) MP HP 400R nanocompósito após o teste de calorimetria de cone.....	144
Figura 4.38: Gráfico do resultado de calorimetria de cone obtido para a matriz e para o nanocompósito produzido utilizando-se o polipropileno MP HP 400R.....	145
Figura a.1: Curva DSC do composto ZS-6100 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	167
Figura a.2: Curva DSC do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	167
Figura a.3: Curva DSC do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%) reprocessado, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	168
Figura a.4: Curva DSC do composto VMT-6150K (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	168
Figura a.5: Curva DSC do composto VMT-6150K (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	169
Figura a.6: Curva DSC do composto VMT-6150K (40%)+ATH (60%) reprocessado, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.....	169
Figura a.7: Curva DSC do composto VMT-6150K (40%)+ATH (60%) e	

0,5% de estearato de cálcio como agente compatibilizante, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	170
Figura a.8: Curva DSC do copolímero CP-495 puro.....	170
Figura a.9: Curva DSC do composto CP-495 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	171
Figura a.10: Curva DSC do composto CP-495 (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	171
Figura a.11: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+Itamag 1100 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	172
Figura a.12: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+Itamag 1100 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	172
Figura a.13: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+ Itamag 1200 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	173
Figura a.14: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+ Itamag 1200 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	173
Figura a.15: Curva DSC do composto CP-495 (60%)+Itamag 1100 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	174
Figura a.16: Curva DSC do composto CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	174
Figura a.17: Curva DSC do composto CP-495 (60%)+Itamag 1200 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeleiderer.....	175
Figura a.18: Curva DSC do composto CP-495 (40%)+Itamag 1200	

(60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfeiderer.....	175
Figura b.1: Curva TG do composto ZS-6100 (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de bancada.....	177
Figura b.2: Curva TG do composto TS-6100 (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer.....	177
Figura b.3: Curva TG do composto TS-6100 (40%) +ATH (60%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer.....	178
Figura b.4: Curva TG do composto TS-6100 (40%) + ATH (60%), extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer e reprocessado.....	178
Figura b.5: Curva TG do composto ZS-6100 (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer.....	179
Figura b.6: Curva TG do composto ZS-6100 (40%) +ATH (60%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer.....	179
Figura b.7: Curva TG do composto ZS-6100 (40%) +ATH (60%), extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer e reprocessado.....	180
Figura b.8: Curva TG do composto VMT-6150K (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer.....	180
Figura b.9: Curva TG do composto VMT-6150K (40%) +ATH (60%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer.....	181
Figura b.10: Curva TG do composto VMT-6150K (40%) + ATH (60%), extrusora de rosca dupla Werner&Pfeiderer e	

reprocessado.....	181
Figura b.11: Curva TG do composto VMT-6150K (40%) + ATH (60%), com 0,5% de estearato de cálcio, processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	182
Figura c.1: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (60%)+Itamag 1100 (40%).....	183
Figura c.2: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (40%)+Itamag 1100 (60%).....	183
Figura c.3: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (60%)+Itamag 1200 (40%).....	184
Figura c.4: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (40%)+Itamag 1200 (60%).....	184
Figura c.5: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (60%)+Itamag 1200 (40%).....	185
Figura d.1: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de bancada.....	187
Figura d.2: Resultados dos ensaios de tração do composto TS-6100+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	187
Figura d.3: Resultados dos ensaios de tração do composto TS-6100+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	188
Figura d.4: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	188
Figura d.5: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer	189
Figura d.6: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (40/60) (extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer)	

reprocessado.....	189
Figura d.7: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	190
Figura d.8: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.....	190
Figura d.9: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (40/60) (extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer) reprocessado.....	191
Figura e.1: Microscopia Eletrônica de Varredura do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%).....	193
Figura e.2: Microscopia Eletrônica de Varredura do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%), reprocessado.....	193
Figura f.1: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%VMT6150K + 40%ATH.....	195
Figura f.2: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 40%VMT6150K + 60%ATH.....	195
Figura f.3: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%VMT6150K + 40%ATH reprocessada.....	196
Figura f.4: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%VMT6150K + 40%ATH com 0,5% de estearato de cálcio.....	196

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PP – Polipropileno

ATH – Alumina Trihidratada

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

HDT – Temperatura de Deflexão ao Calor

DMTA – Análise Termodinâmico-Mecânica

CLTE – Coeficiente Linear de Expansão Térmica

HB – Queima Horizontal

MFI – Índice de Fluidez

LOI – Índice Limite de Oxigênio

MEV/EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia por Dispersão de Energia

t1 (s) – Tempo de queima (s) após a primeira aplicação da chama.

1. INTRODUÇÃO

O problema da redução da inflamabilidade dos materiais poliméricos tem se tornado muito importante principalmente devido à não substituição direta das perdas e também dos problemas ecológicos como um todo.

O aspecto ecológico, que em uma primeira visão se mostra indireto, apresenta-se como uma forte ameaça para o homem. Devido ao fato de que os principais retardantes de chama industriais para materiais poliméricos são produtos aromáticos contendo halogêneos e metais pesados, o uso destas composições poliméricas leva à poluição ambiental. No caso dos materiais poliméricos pegarem fogo, sob condições de pirólise de alta temperatura e combustão, produtos tóxicos, tais como o dioxanos, são emitidos diretamente na ecosfera [1].

Os materiais poliméricos com aditivos alterando sua inflamabilidade são amplamente utilizados em muitas áreas da economia nacional. Seus principais usuários são ramos da indústria, tais como construção e áreas associadas (produção de móveis, estofados, colchões, fábricas de camas, etc), a engenharia elétrica e a indústria eletrônica (isolamento de cabos e fios, soquetes, placas para circuitos integrados, etc) e a indústria de transporte.

Cada um destes mercados para retardantes de chama tem requisitos específicos e expectativas com relação à ação e à efetividade destes agentes [2], uma vez que o comportamento dos materiais sob condições de fogo é crucial para a segurança pessoal e para as propriedades do produto que foi desenvolvido [3].

O principal objetivo é prevenir a formação da chama e a sua propagação, especialmente através da adição de determinada substância química que interferirá em um ou mais dos três requisitos para a combustão, ou seja, calor, combustível e oxigênio [3].

Por outro lado, na indústria de transporte, o principal requisito é o de assegurar um período de tempo suficientemente longo desde o aparecimento do fogo até sua propagação. Tempo este, necessário para a evacuação completa de um trem, por seus passageiros, por exemplo. Na construção, o

grau do risco do fogo depende de muitos fatores. O risco é diferente no caso do espalhamento do fogo de uma construção para outra, da propagação de um fogo dentro de uma construção ou da ignição de uma cama ou uma mobília em um pequeno espaço. Estas diferenças nas expectativas determinam o uso de diferentes tecnologias para retardantes de chama [2].

Tem ocorrido um crescimento dinâmico na demanda de retardantes de chama. Por exemplo, nos Estados Unidos, em 1975 mais de 100.000 toneladas de retardantes de chama foram produzidos. Em 1990, a produção superou 320.000 toneladas. Novos consumidores e utilizações estão surgindo. Em 1975 a demanda de inibidores de combustão nas indústrias eletrônicas foi de praticamente zero, enquanto que hoje é um dos principais usuários dos mesmos. Tem ocorrido um grande aumento na demanda destes agentes inibidores na indústria de cabos e fios elétricos [2].

As Tabelas 1.1 a 1.5 descrevem o consumo dos retardantes de chama pelos tipos e pelas regiões em 1998 [4].

Tabela 1.1: Consumo de retardantes de chama por tipo e região em 1998 (mil toneladas) [4].

	Estados Unidos	Leste Europeu	Japão	Ásia	Total	
					Quantidade	Valor (milhões de dólares)
Compostos Bromados	68,3	51,5	47,8	97	264,6	790
Compostos Organofosforados	57,1	71	26,0	19	175,1	435
Compostos Clorados	18,5	24,7	2,1	20	65,3	116
Alumina Triidratada (ATH)	259	160	42	>9	>470	260
Óxidos de Antimônio	28	23	15,5	>20	>86,5	327,5
Outros	42,7	29,8	10,5	>83	>149,5	
Total	474,6	360	143,9	>165	1.444,5	2.078

Tabela 1.2: Consumo de Retardantes de Chama nos Estados Unidos em 1998 (total de 630 milhões de dólares) [4].

Retardante de chama	Consumo (%)
ATH	13
Óxidos de Antimônio	12
Compostos Borados	3
Compostos Clorados	8
Compostos Bromados	35
Compostos Organofosforados	25
Outros	4

Tabela 1.3: Consumo de Retardantes de Chama no Leste Europeu em 1998 (total de 685 milhões de dólares) [4].

Retardante de chama	Consumo (%)
ATH	21
Óxidos de Antimônio	11
Compostos Clorados	4
Compostos Bromados	28
Compostos Organofosforados	25
Outros	11

Tabela 1.4: Consumo de Retardantes de Chama no Japão em 1998 (total de 373 milhões de dólares) [4].

Retardante de chama	Consumo (%)
ATH	7
Óxidos de Antimônio	23
Compostos Clorados	2
Compostos Bromados	40
Compostos Organofosforados	20
Outros	8

Tabela 1.5: Consumo de Retardantes de Chama na Ásia (exceto o Japão) em 1998 (total de 388 milhões de dólares) [4].

<i>Retardante de chama</i>	<i>Consumo (%)</i>
ATH	1
Óxidos de Antimônio	24
Compostos Clorados	8
Compostos Bromados	60
Compostos Organofosforados	7

O número de fatalidades tem diminuído nos últimos 10 anos, devido parcialmente à maior eficiência na detecção do fogo, em geral através do uso de detectores de fumaça, e na habilidade de combate às chamas. Através da Figura 1.1, pode-se observar que a maior parte das fatalidades resulta da tentativa de se superar a combinação de fumaça/gases tóxicos, com as queimaduras causadas pela exposição ao excesso de calor tendo também uma significativa contribuição [5].

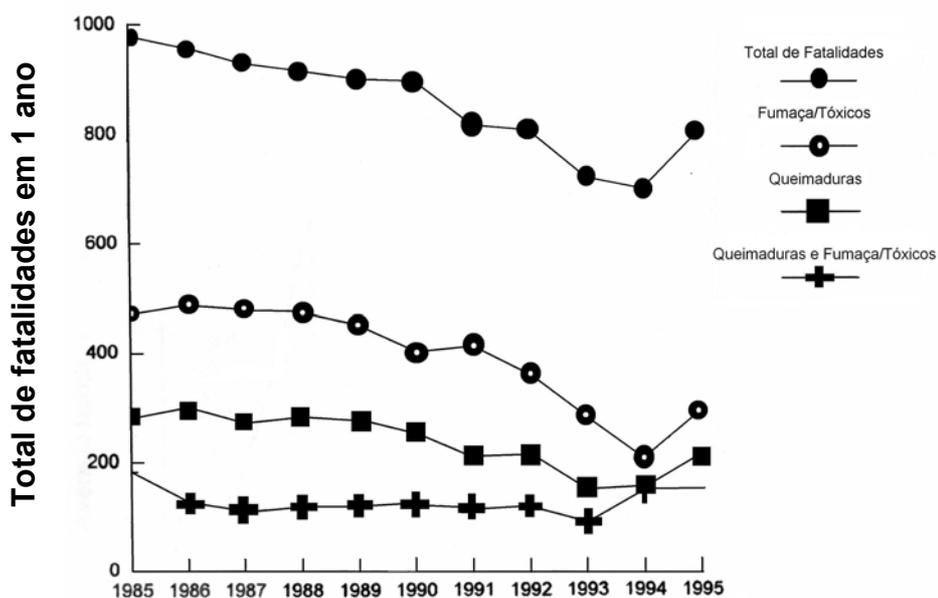


Figura 1.1: Número total anual de fatalidades devido ao fogo no Reino Unido (1985-1995), por causa [5].

Nos Estados Unidos, um levantamento de dados realizados por um período de 14 anos, iniciando em 1979, mostrou que o número total de pessoas mortas em incêndios, devido a queimaduras e inalação de fumaça diminuiu de aproximadamente 6 mil para aproximadamente 4 mil. Uma razão principal para este desenvolvimento foi o uso de retardantes de chama em plásticos [6].

As principais limitações dos termoplásticos com relação ao uso de cargas minerais têm como objetivo a superação do custo, encolhimento na moldagem, dureza, e inflamabilidade. Importantes propriedades que não devem ser tão opostamente afetadas pelas cargas são custo, aparência, tenacidade, densidade e desempenho ao envelhecimento. Há também usos especiais em produtos tais como filmes poliméricos. A necessidade de otimizar os benefícios do uso das cargas contra as prováveis desvantagens é um fator importante nas indústrias envolvidas na produção e uso de cargas, e amplamente determina as características dos produtos no uso comercial. Estas propriedades importantes são discutidas com ênfase nas implicações para a escolha da carga e o método de produção a ser empregado [3].

Entre vários polímeros modificados com retardantes de chama, pode-se fazer referência ao polipropileno (homopolímero e copolímero), que embora seja um termoplástico de grande importância, como poliolefina não modificada tem baixíssima resistência à chama [7].

O mercado mundial de retardantes de chama em 2001 foi estimado em aproximadamente um milhão de toneladas por ano, sendo que praticamente 50% deste volume corresponde à demanda de retardantes de chama nos Estados Unidos [8]. Os retardantes de chama dos hidróxidos metálicos correspondem ao maior segmento (por volume) no mercado de retardantes de chama neste país, cerca de 250.000-300.000 toneladas por ano [8].

Dentro deste contexto, este trabalho de Tese de Doutorado foi desenvolvido com o objetivo de produzir e caracterizar compostos de Polipropileno (PP) contendo dois tipos de cargas retardantes de chama, o Hidróxido de Alumínio (ATH) e o Hidróxido de Magnésio. Também foram desenvolvidos nanocompósitos utilizando o mesmo polímero (Polipropileno) e

silicatos laminados modificados. Pretendeu-se gerar conhecimento com a finalidade de uma posterior comparação dos comportamentos finais obtidos entre os compostos tradicionais e os nanocompósitos.

Os corpos de prova foram produzidos utilizando-se processos de extrusão, seguidos de injeção. A seguir foram analisados os comportamentos com relação à retardância à chama e também o comportamento termomecânico dos mesmos. Para estes compostos atingiu-se uma classificação com relação ao comportamento de retardância à chama, porém, devido à alta quantidade de carga, houve perda nas propriedades mecânicas. Já no caso dos nanocompósitos, não foi possível obter classificação com relação à inflamabilidade, mas devido à quantidade baixa de carga, não houve perda nas propriedades mecânicas.

2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – POLIPROPILENO (PP)

2.1.1 – INTRODUÇÃO

O polipropileno é um dos plásticos convencionais de maior importância devido às suas propriedades intrínsecas, tais como a alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade. É também um material muito versátil, pois permite a produção de compósitos com altas quantidades de carga, agentes de reforço e outros materiais poliméricos [9].

É um polímero termoplástico convencional ou de grande uso, que atualmente tem aplicações em peças técnicas (aplicações de engenharia), e um polímero de grande importância comercial [9].

É um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propileno usando um sistema catalítico estereoespecífico formando cadeias longas. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a configuração do grupo metila nas cadeias poliméricas de forma ordenada [10].

O propileno é um gás hidrocarboneto produzido principalmente a partir do refino do petróleo. As cadeias de polipropileno consistem de um mero com um átomo de carbono assimétrico que pode ser preferencialmente adicionado no modo cabeça-cauda e minoritariamente no modo cabeça-cabeça (ou cauda-cauda) (Figura 2.1). O polímero pode apresentar três tipos de configurações (isotático, sindiotático e atático) dependendo das posições relativas dos grupos metila laterais. As formas isotática e sindiotática possuem grupos situados regularmente com relação aos grupos adjacentes adicionais ao longo da cadeia molecular [9,11].

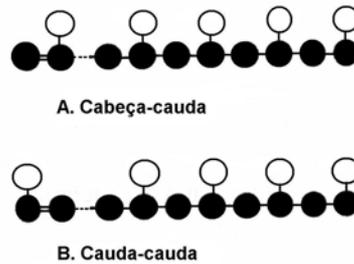


Figura 2.1: Esquema da adição do propileno (A. Cabeça-cauda e B. Cauda-cauda) para o crescimento da cadeia de PP [9].

A razão do rápido crescimento na capacidade de produção do polipropileno é a sua vantagem, com relação a custo e propriedades, comparado aos polietilenos. O custo econômico do material puro e a alta eficiência de catálise têm feito com que o polipropileno seja um material plástico com um custo muito baixo [11].

Atualmente, a Polibrasil é a maior produtora local de polipropileno e opera a maior e mais moderna fábrica de PP da Basell (maior produtora mundial de PP e líder europeu de poliolefinas), co-proprietária da Polibrasil, junto com o grupo Suzano [12].

Com mais de 40% de participação no mercado brasileiro e líder latino-americana, a Polibrasil totalizou a capacidade de 750 mil toneladas anuais de PP, além de 25 mil ton/ano de compostos dessa resina.

A principal meta desta empresa é a exportação do PP para países da América do Sul, Mediterrâneo, Ásia e África. Outra meta é a de aumentar sua participação no mercado nacional para 50% [12].

Já a Braskem procura ampliar a produção do PP com a finalidade de reconquistar o título de líder no mercado nacional de PP. A Ipiranga Petroquímica é também uma Empresa que produz PP no Brasil. Em 2003 o mercado brasileiro de PP apresentou um crescimento de 5,13% no consumo aparente. Porém, devido às importações, que contribuíram para acentuar a queda nas vendas no mercado nacional, as exportações se tornaram vitais, apresentando um acréscimo de 103,69% [12].

As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam os dados da segmentação do mercado nacional de PP em 2002, por produto e por processo, respectivamente [12].

Tabela 2.1: Dados da segmentação do mercado nacional de Polipropileno em 2003 por produto [12].

Produtos	Segmento do mercado nacional (%)
Agrícola	14,4
Brinquedos	2,0
Componentes técnicos	21,2
Descartáveis	4,8
Embalagens	39,0
Utilidades domésticas	15,1
Outros	3,5

Tabela 2.2: Dados da segmentação do mercado nacional de polipropileno em 2003 por processo [12].

Processo	Segmento do mercado nacional (%)
Sopro	7,5
Ráfia	15,0
Filmes	20,7
Injeção	42,3
extrusão	14,5

2.1.2 ESTRUTURA E MORFOLOGIA

Até a metade da década de 50, existiam somente algumas poliolefinas de importância comercial e dentre elas pode-se citar: polietilenos, poliisobutileno e o copolímero de isobutileno-isopreno (borracha butílica). Tentativas de produzir polímeros a partir de outras olefinas tinham resultado,

até então, somente em materiais de baixo peso molecular, de nenhum valor comercial aparente [9].

Entretanto, Giulio Natta e K. Ziegler em 1954, no Instituto Politécnico de Milão, na Itália, analisando catalisadores tipo Ziegler (catalisadores por coordenação ou estereoespecíficos), descobriram que eles eram capazes de produzir polímeros de alto peso molecular do propileno e de muitas outras olefinas. Variando a forma dos catalisadores usados, Natta foi capaz de produzir um número de diferentes tipos de polipropileno de alto peso molecular os quais diferiam extensivamente em suas propriedades [9].

O sistema catalítico é chamado estereoespecífico, porque controla a posição de cada unidade do mero que é adicionada às cadeias poliméricas e assim conduz à construção de longas cadeias em que o grupo metila das moléculas do polipropileno é arranjado sistematicamente, ou seja, conduz à formação de um polímero final de estrutura espacial regular, pré-determinada, a partir de um monômero assimétrico como o propileno [9, 10].

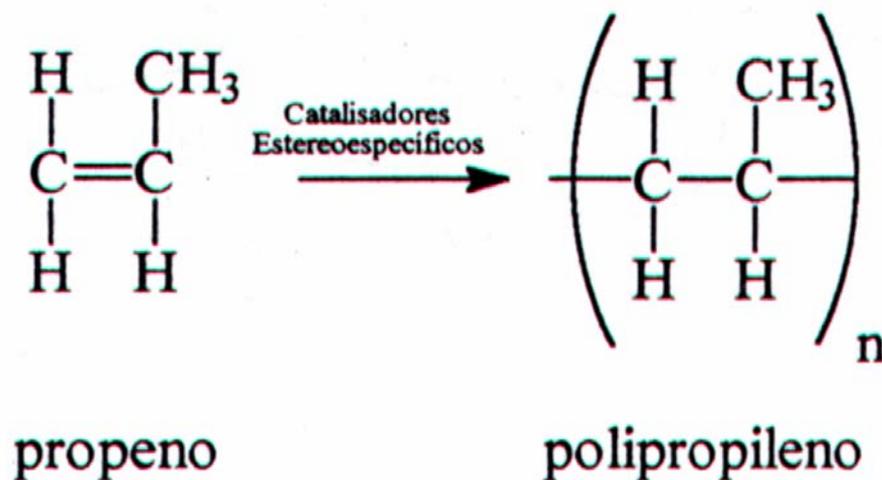


Figura 2.2: Esquema de polimerização do Polipropileno [13].

Entretanto, só em 1957, o polipropileno isotático tornou-se comercialmente disponível e em 1960 estava sendo comercializado por inúmeras companhias, incluindo ICI e Shell. Tal polímero está apresentando grande uso em moldagem por injeção, extrusão, extrusão-sopro, filmes, fibras, filamentos e para uma variedade de outras aplicações [9].

O polipropileno pode ser encontrado apresentando três tipos de estruturas configuracionais, sendo então chamado isotático, sindiotático e atático [10]

- Isotático: é o tipo de estrutura apresentado pelo polipropileno comercial normal, apresentando uma cadeia com todos os grupos metila posicionados para o mesmo lado quando a cadeia está na conformação zigue-zague planar [10]. Esta regularidade do PP isotático permite que ele se cristalize [9].
- Sindiotático: nesta estrutura, os grupos metila estão ordenados de forma alternada de um lado e de outro da cadeia polimérica quando esta está na conformação zigue-zague planar [10].
- Atático: apresenta distribuição aleatória dos grupos metila[10]. Neste caso, não há taticidade e não há cristalinidade, sendo então um polímero amorfo [9].

Uma representação esquemática destes três tipos de estrutura pode ser observada na Figura 2.3 [14].

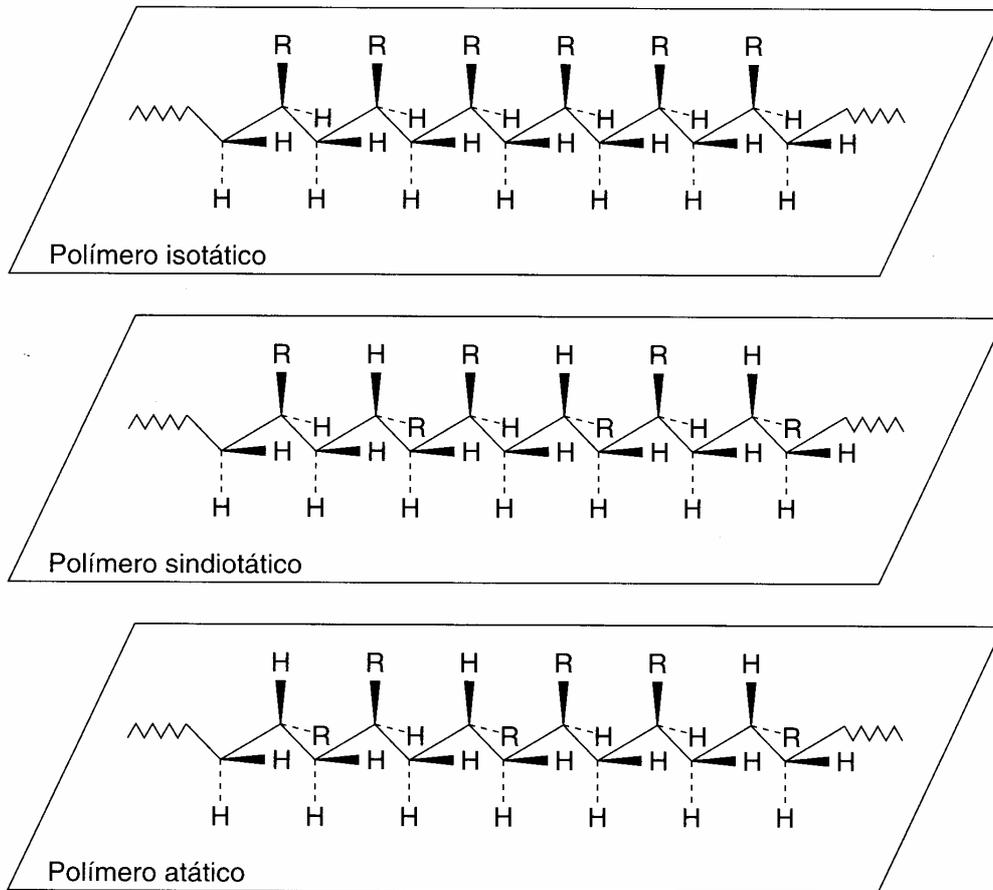


Figura 2.3: Formas configuracionais do polipropileno; R = CH₃ [14].

Devido ao impedimento estérico dos grupos metila, o polipropileno isotático assume a conformação helicoidal e simetria ternária, ou seja, três unidades de repetição são necessárias para completar uma volta da hélice (Figura 2.4) [13].

Um segundo grau de ordem estrutural é devido à interação espacial destas macromoléculas, isotáticas ou sindiotáticas, ou de diferentes segmentos da mesma molécula dobrados sobre si mesmos. Isto pode criar uma ordem tridimensional e então um retículo cristalino real [13].



Figura 2.4: Conformação da cadeia de polipropileno isotático [13].

O polipropileno isotático é um material polimórfico, apresentando um certo número de formas cristalinas, tais como, a monoclínica (α), hexagonal (β) e triclínica (γ). A ocorrência destas formas é dependente de muitos fatores, dentre os quais os mais importantes são o tratamento térmico ao qual as amostras são submetidas, o peso molecular e o grau de isotaticidade [15]. Na cristalização do PP, forma-se essencialmente, a forma monoclínica (α), que pode ser acompanhada por uma menor ou maior quantidade de forma β , a um maior super-resfriamento. A forma γ pode ser encontrada em PP de baixo peso molecular, degradado, ou em amostras cristalizadas sob alta pressão [16].

No polipropileno cristalino as macromoléculas dobras repetidamente sobre elas mesmas em uma ordem tridimensional, formando lamelas (Figura 2.5), cujos tamanhos (10-5 nm) são uma função das condições de cristalização. Maiores graus de ordem são atingidos na formação de agregados cristalinos, chamados esferulitos (Figura 2.6).

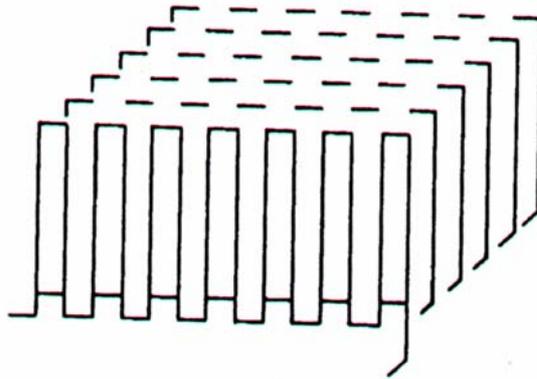


Figura 2.5: Modelo simplificado de cristal na forma lamelar [13].



Figura 2.6: Esfereulito do polipropileno [13].

Padden e Keith [17] caracterizaram quatro tipos de esfereulitos. A forma cristalina α é encontrada nos esfereulitos tipo I e II; a forma β é encontrada nos tipos III e IV. Os esfereulitos tipo I e II apresentam uma Cruz de Malta bem definida e podem ser diferenciados pela birrefringência, que para o primeiro é positiva e para o segundo é levemente negativa. Os esfereulitos de birrefringência mais altamente negativa são os do tipo III. A birrefringência dos esfereulitos tipo IV é mais intensa em seu valor negativo[15].

A razão de resfriamento do polipropileno isotático afeta o número e o tamanho dos esferulitos. Portanto, o crescimento destes deve ser controlado para a obtenção das propriedades desejadas. Em um resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em uma pequena quantidade de grandes esferulitos. Enquanto que, em um resfriamento rápido, uma grande quantidade de núcleos é formada, resultando em uma grande quantidade de pequenos esferulitos [15].

As propriedades ópticas e mecânicas dependem do tamanho e do número dos esferulitos, que podem ser modificados pela introdução de agentes nucleantes, que agem como núcleos de cristalização de polímeros. As regiões entre esferulitos representam zonas fracas da estrutura polimérica.

O grau de cristalinidade é determinado por vários procedimentos analíticos baseados em diferentes critérios. Os mais largamente usados são a solubilização fracional, determinação de densidade, difração de raio-X e calorimetria exploratória diferencial (DSC) [13].

De acordo com Frank [18], a presença dos grupos metila no polipropileno confere um certo enrijecimento da cadeia, limitando o movimento destas e por isso, a cristalização raramente excede 65-75%, mesmo quando o material possui uma isotaticidade de 95-97%. Assim, o polipropileno isotático é um material que apresenta cristalinidade, enquanto o polipropileno atático é praticamente totalmente amorfo.

2.1.3 PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO

Devido ao seu caráter cristalino, o polipropileno isotático é solúvel apenas a temperaturas elevadas, acima de 80°C, nos chamados bons solventes, tais como, xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados [18].

As propriedades gerais do polipropileno isotático estão presentes na Tabela 2.3 [11].

Tabela 2.3: Propriedades do polipropileno isotático [11].

Propriedades	Valor
Teor de umidade (%)	<0,1
Temperatura de fusão (°C)	160-175
Temperatura de amolecimento (°C)	140-160
Tg (°C)	-19
Densidade (g/cm ³)	0,9
Calor específico (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	1,6
Peso Molecular Numérico Médio (\overline{M}_n)	>10 ⁶
Polidispersividade, ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	9-11
Calor de combustão (KJ g ⁻¹)	44
Calor de fusão (J g ⁻¹)	21
LOI (%)	17,4
Intervalo de Decomposição (°C)	328-410

As propriedades mecânicas do polipropileno isotático são largamente influenciadas por sua cristalinidade. Devido à sua temperatura de fusão cristalina ser relativamente alta, quando em comparação a outros polímeros, sua fase cristalina lhe confere uma certa resistência mecânica até altas temperaturas. Por outro lado, a utilização do polipropileno é limitada por sua fragilidade na faixa de transição vítrea [18].

Embora um aumento na massa molar conduza a um aumento na viscosidade do fundido e na resistência ao impacto, isto também causa uma diminuição na resistência à tração no escoamento, dureza, rigidez e temperatura de amolecimento. Este comportamento é creditado ao fato de que

as cadeias com alta massa molar não se cristalizam tão facilmente como cadeias menores, conduzindo a um menor grau de cristalinidade [19].

As propriedades físicas e as características do processamento do polipropileno são determinadas no processo de polimerização dentro do reator, mas, em alguns casos podem sofrer modificações posteriores. Os principais parâmetros que podem ser modificados durante a polimerização são:

- Massa molar (número médio de unidades de propileno na cadeia)
- Distribuição do massa molar (variação no comprimento médio das cadeias)
- Copolimerização com outros monômeros, principalmente o etileno [10].

Existem dois tipos de polipropileno:

- **Homopolímeros (“PP homopolímeros”)**: quando a polimerização é feita apenas com o propileno (monômero do polipropileno), ou seja, quando as cadeias poliméricas são formadas por um único tipo de mero [10]. Estes são mais rígidos e mais resistentes a temperaturas elevadas do que os copolímeros, mas a sua resistência ao impacto é inferior, principalmente a temperaturas abaixo de zero grau Celsius (0°C) [10].
- **Copolímeros (“PP copolímeros”)**: quando a polimerização é feita com propileno e com outros comonômeros (principalmente o etileno), ou seja, quando as cadeias poliméricas são formadas por dois ou mais tipos de meros [10,14]. Além de maior resistência ao impacto acima de 0°C, melhores propriedades ópticas, pontos de amolecimento e de fusão mais baixos [10].

Muitas Empresas líderes no Mercado Petroquímico Mundial estão desenvolvendo novas tecnologias para a produção de poliolefinas em geral e polipropileno em particular, baseadas em catalisadores metalocênicos de última geração, compreendendo metais de transição, geralmente o zircônio ou titânio, coordenando ligantes ciclopenta-dienílicos [9].

O polipropileno obtido via catalisadores metalocênicos têm suas

propriedades superiores relacionadas à maior uniformidade de peso molecular. Entre essas, destaca-se a elevada rigidez (em razão de teores reduzidos de PP atático), baixa temperatura de processamento, baixa viscosidade aparente e ausência de odor (maior estabilidade e ausência de componentes voláteis), tornando a resina mais apropriada a aplicações na indústria de alimentos. Portanto, as poliolefinas estão ganhando espaço entre as demais resinas e o polipropileno, em particular, expande mercados em velocidades superiores aos polietilenos e à maioria dos termoplásticos [9].

O processo metalocênico ainda é mais caro do que o Ziegler-Natta convencional, mas no futuro bem próximo será mais competitivo. Seus núcleos ativos geram moléculas bastante uniformes, o que possibilita melhor controle da cristalização e, conseqüentemente, que as propriedades físicas sejam definidas em função do produto final [9].

A versatilidade do polipropileno é justificada pela suas boas propriedades físicas, aliadas ao baixo custo de produção, além de receber cargas e/ou ser modificado pela mistura com elastômeros, incluindo o copolímero etileno-propileno e o terpolímero etileno-propileno-monômero diênico (EPDM). Pode ser reforçado com fibras de reforço ou modificado por cargas minerais reforçantes ou inertes [9].

2.2 CARGAS RETARDANTES DE CHAMA

2.2.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros têm muitas aplicações na construção civil e nas indústrias de transporte, áreas onde o comportamento de materiais sob condições de fogo é crucial para a segurança pessoal e para as propriedades dos materiais. Além disso, muitos materiais poliméricos utilizados em tais aplicações apresentam resistência à chama, pela adição de uma substância química que interferirá em um ou mais dos três requisitos de combustão: calor, combustível e oxigênio[4].

Estas substâncias conhecidas como retardantes de chama quando adicionadas a polímeros reduzirão ou atrasarão a propagação da chama através da massa ou da superfície de materiais poliméricos. O projeto e o uso dos retardantes de chama são complicados pelo fato de que muitos destes materiais poliméricos são utilizados em estrutura de apoio e a adição dos retardantes de chama pode alterar as propriedades mecânicas destes materiais. Eles também podem ter outros efeitos, os quais são deletérios ao comportamento global ao fogo dos materiais. Por exemplo, muitos retardantes de chama têm sucessivamente uma diminuição da taxa de perda de calor tendendo a aumentar a emissão de fumaça e gases tóxicos [4].

2.2.2 O PROCESSO DE COMBUSTÃO DOS POLÍMEROS

Os componentes essenciais da combustão são: calor, combustível e oxigênio. A combustão é uma sucessão complexa de processos físicos e químicos em que as substâncias reagem com o oxigênio atmosférico liberando calor e formando produtos como água, CO e CO₂. O processo de combustão envolve basicamente cinco estágios, os quais estão mostrados esquematicamente na Figura 2.7 [5,20-23].

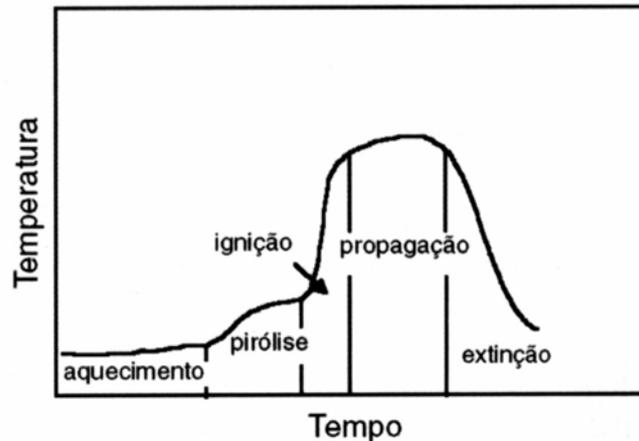


Figura 2.7: Representação esquemática dos estágios de combustão [5,20-23].

- **Aquecimento do Polímero:** A velocidade depende basicamente da temperatura da chama e do tipo de polímero. Neste estágio o polímero termoplástico amolece ou funde-se e começa a fluir. A velocidade de aumento da temperatura do material depende do calor específico, condutividade térmica, calor latente e calor de vaporização. Isto significa que nas mesmas condições é mais difícil elevar a temperaturas de materiais com alto calor específico do que os com baixo calor específico.
- **Decomposição ou Pirólise:** No aquecimento do polímero ocorre a decomposição térmica com a liberação de pequenas moléculas. Nesta etapa formam-se gases combustíveis (como hidrocarbonetos e hidrogênio) e gases não combustíveis (como dióxido e monóxido de carbono). A velocidade com que ocorre a decomposição depende da estabilidade térmica do polímero. A decomposição é um processo exotérmico, o que eleva a temperatura do material.
- **Ignição:** Se a proporção dos gases inflamáveis for suficiente, poderá haver a ignição e a chama se propagar por todo o produto. A temperatura de auto-ignição também depende do tipo de polímero (Ver Tabela 2.4) e sempre situa-se acima da temperatura de decomposição. A inflamabilidade de um material depende, além de sua composição química, da forma e da densidade. As reações de combustão ocorrem por radicais livres cuja

velocidade é proporcional ao aumento da temperatura. A temperatura mínima de ignição depende da:

1. Temperatura do ar ao redor;
2. Exotermia da decomposição;
3. Velocidade de fluxo do ar. Velocidade muito alta resfria o material e dilui os gases combustíveis. Velocidade muito baixa não supre oxigênio suficiente.

Tabela 2.4: Temperaturas de decomposição e auto-ignição para vários tipos de polímeros [20-23].

Polímero	Temperatura de início da decomposição (°C)	Temperatura de auto-ignição (°C)
Polipropileno	320	350
Polietileno	340	350
Poliestireno	300	490
PVC	200	450
PMMA	180	430
PA 6.6	320	530

Os polímeros de ignição mais fácil são os derivados de celulose, como nitrato e acetato de celulose, enquanto os de ignição mais difícil são as resinas fenólicas e melamínicas. A dificuldade de ignição em termofixos é maior porque as reticulações diminuem a quantidade de produtos voláteis combustíveis.

- **Propagação:** Após a ignição, a combustão continua se houver transferência de calor suficiente da chama para o polímero a fim de manter o suprimento de gases combustíveis. Este processo é essencialmente dependente da decomposição térmica e do suprimento de oxigênio para suportar a combustão. A propagação não continua se a decomposição do polímero requerer mais calor do que é suprido pela chama, ou se resíduos não inflamáveis na superfície isolarem o polímero da fonte de calor.
- **Extinção:** Com a propagação da chama a disponibilidade de material combustível e/ou de oxigênio gradativamente diminui, até que o calor

gerado pelas reações de combustão não seja suficiente para manter a região de queima em temperatura elevada. Nesta etapa, a chama diminui até a extinção.

As características de um polímero quando em contato com a chama (cor, odor, densidade de fumaça, severidade da chama, etc) dependem da composição química do polímero e podem ser utilizadas como um critério simples de identificação de polímeros [20-23].

2.2.3 TIPOS E MODO DE ATUAÇÃO DOS RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chama podem ser subdivididos nos seguintes tipos:

- a) Orgânicos não reativos;
- b) Orgânicos reativos;
- c) Inorgânicos.

A aplicação de um determinado tipo depende do polímero, do uso final, do processamento e de outros aditivos presentes [8,20-24].

Os aditivos retardantes de chama podem atuar em vários estágios durante o processo de combustão por um ou mais dos seguintes mecanismos:

- Interferem quimicamente com o mecanismo de propagação da chama, através dos radicais livres gerados durante o processo de queima.
- Podem produzir grandes quantidades de gases não-combustíveis que diluem o suprimento de ar;
- Podem reagir, se decompor ou mudar de estado endotermicamente, isto é, absorvendo calor;
- Podem formar um revestimento impermeável ao fogo, evitando o acesso do oxigênio ao polímero e dificultando a troca de calor [8,11,20-23].

A ação retardante de chama dos principais tipos de aditivos será analisada a seguir [20-23].

a) ORGÂNICOS NÃO REATIVOS

São compostos orgânicos que não são quimicamente ligados nas cadeias do polímero. São incorporados antes do processamento. Compreendem basicamente dois tipos cujos mecanismos de atuação são substancialmente diferentes:

- Halogenados: clorados e bromados;
- Compostos contendo fósforo [20-23].

a.1) COMPOSTOS HALOGENADOS

Estes retardantes de chama agem na fase gasosa do fogo [6].

Durante a combustão, ocorre a decomposição das cadeias do polímero e os radicais livres são gerados e se combinam com o oxigênio do ar, em reação em cadeia de natureza exotérmica. Para que a combustão seja contínua é preciso gases combustíveis e oxigênio em quantidade suficiente [6,20-23]. Os compostos halogenados atuam bloqueando os radicais livres, interrompendo ou apenas retardando, portanto, a combustão.

Os compostos halogenados também podem atuar pela redução da exotermia, absorvendo a energia e contribuindo para a redução da temperatura do material. A velocidade de combustão depende do tipo de vapor combustível e diminui segundo a seqüência:



A eficiência do halogênio como retardante de chama segue a seguinte ordem teórica: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Na prática, entretanto, apenas os clorados e os bromados têm efeito retardante de chama significativo, uma vez que as ligações com flúor são muito fortes e também o iodo apresenta uma polarizabilidade grande, apresentando interações fortes (caráter covalente) não se dissociando para formar radicais livres [20-23].

Os compostos clorados são representados pelas parafinas (10 a 30 átomos de carbono) cloradas com 20 – 70% de cloro, cuja eficiência aumenta

com o teor de cloro. São mais baratos do que os bromados, mas só são aplicáveis em processamentos até 200°C [20-23].

Os compostos bromados são pelo menos duas vezes mais eficientes do que os clorados e, como são utilizados em menores quantidades, afetam menos as propriedades mecânicas dos polímeros. Podendo ser alifáticos ou aromáticos, suportam temperaturas maiores e apresentam alta estabilidade eletrolítica. São os indicados em plásticos de engenharia como poliamidas e poliésteres.

Como os retardantes de chama halogenados atuam através da reação com os gases gerados na combustão, o mecanismo independe da estrutura do polímero e, portanto, podem ser aplicados universalmente. Outra vantagem é que são eficientes em concentrações relativamente baixas, afetando pouco as propriedades do substrato. Por outro lado, apresentam como desvantagens os efeitos corrosivos nos equipamentos de processamento, a geração de vapores tóxicos e a redução na estabilidade térmica e fotoquímica do polímero [20-23].

a.2) COMPOSTOS COM FÓSFORO

Ao contrário dos compostos anteriores, onde o mecanismo de retardamento é muito bem compreendido, a ação de retardamento de chama dos compostos de fósforo não é bem entendida. Supõe-se que o composto se decompõe e o ácido fosfórico obtido (não volátil) reage com o polímero, formando uma camada superficial de proteção e liberando água e gases não inflamáveis. São mais eficientes em polímeros altamente oxigenados. Quimicamente podem ser fosfatos, fosfitos, fosfonatos, etc [20-23].

b) ORGÂNICOS REATIVOS

Basicamente são os mesmos componentes dos não reativos com a diferença de serem quimicamente presos na cadeia polimérica. As grandes

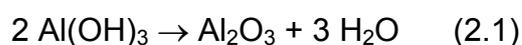
vantagens são: não apresentam qualquer problema de migração e têm melhores propriedades mecânicas. Por outro lado, o custo é maior e apresentam alguns problemas no processamento. O mecanismo de atuação é semelhante ao dos não reativos. São utilizados principalmente em poliuretanos, epóxi e poliéster insaturado. São usados também em conjunto com os não reativos [20-23].

c) INORGÂNICOS

Os aditivos retardantes de chama inorgânicos representam mais de 50% do consumo. Existem três tipos principais:

- Hidróxido de Alumínio ou Alumina trihidratada (ATH);
- Hidróxido de Magnésio;
- Trióxido de Antimônio.

O Hidróxido de Alumínio - ATH é largamente empregado em materiais processados em temperaturas abaixo de 250°C (melhor não ultrapassar 200°C). Na faixa de temperatura entre 250-300°C, o Hidróxido de Alumínio se decompõe endotermicamente:



Esta decomposição absorve cerca de 1,17J/Kg, o que contribui para o abaixamento da temperatura do material. O vapor de água liberado (35%) dilui os gases combustíveis na chama e age como um gás de proteção. Outro aspecto que contribui para o efeito antichama deste aditivo é a formação de Al_2O_3 como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor [6,20-23]. Como são utilizados em grandes quantidades também têm atuação como

cargas, geralmente prejudicando o comportamento mecânico [20-23,25]. Esta desvantagem pode ser, em parte, superada pela realização de tratamentos químicos com silanos ou titanatos antes da incorporação, visando maior aderência ao polímero [20-23].

O Hidróxido de Magnésio, $Mg(OH)_2$, tem atuação muito semelhante ao Hidróxido de Alumínio mas possui uma temperatura de decomposição mais elevada (cerca de $330^{\circ}C$), sendo indicado para polímeros com temperaturas de processamento elevadas, como poliamidas e poliésteres [20-23].

O Trióxido de Antimônio é um importante componente de aditivos antichama em compostos halogenados. Muito embora só sejam eficientes sozinhos em teores muito elevados (altos custos), a atuação sinérgica tem se mostrado de grande eficácia [20-23].

O Trióxido de Antimônio também tem efeito sinérgico com compostos de fósforo. Outros óxidos (dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de molibdênio) são algumas vezes usados como alternativas ou substituições parciais para o antimônio [20-23].

Os retardantes de chama minerais apresentam vantagens distintas quando comparados aos retardantes de chama tradicionais (halogenados).

Estas vantagens incluem:

- Não são corrosivos ao equipamento de processamento,
- Baixa produção de fumaça,
- Não emitem gases ácidos,
- Livres de halogênio,
- Protegem o ambiente,
- Recicláveis,
- O gás produzido não é corrosivo,
- Não apresentam limitação na coloração,
- Baixa toxicidade do gás de combustão [6].

2.2.4 CUSTO

A necessidade de minimizar os custos de produção e conseqüentemente o preço de venda das cargas minerais é um tema dominante dentro da tecnologia. Embora a redução de custo do composto tenha sido uma das principais razões para o uso de cargas no passado, atualmente isto é de pouca importância, devido à queda no custo dos termoplásticos de uso comum. Além disso, o custo no uso de cargas (levando em conta os custo de volume e os custo de incorporação) podem agora levar a um aumento no custo total do composto e é a freqüente minimização deste aumento de custo que tem se tornado importante [26].

Com relação ao efeito das cargas no cálculo do custo, deve-se lembrar que os polímeros são geralmente utilizados em volume, enquanto que tanto o custo da carga quanto o do polímero são usualmente cotados por peso. Muitas cargas minerais são mais densas do que os polímeros (usualmente 2-3 vezes) e por isso, seu custo efetivo é consideravelmente maior que parece a uma primeira vista [26].

Em adição ao custo do material puro, pode-se também levar em conta os custos do composto, o custo de um agente de revestimento ou de um modificador de superfície que não esteja na carga e o custo adicional dos estabilizantes que podem ser necessários [26].

Segundo dados da *Flamemag International*, o mercado para cargas retardantes de chama é de aproximadamente 400.000 toneladas por ano e apresenta um crescimento de aproximadamente 4%. O Hidróxido de Alumínio conta com 90% deste volume, seus preços estão entre 0,4-1,6 dólares/Kg [27].

A utilização do Hidróxido de Magnésio, com relação ao mercado mundial, comumente não ultrapassa 20.000 toneladas e seu intervalo de preços está em 1,1-2,7 dólares/Kg [27].

Porém, estes números são um pouco controversos, de acordo com a *Flamemag International*, pois o mercado de ATH pode ser dividido em dois setores – um para o material hidratado Bayer moído de menor custo e um para os tipos precipitados finos de maior custo. Apenas os últimos podem ser

comparados com o Hidróxido de Alumínio. O atual mercado mundial para retardantes de chama do tipo precipitado fino está em torno de 100 mil toneladas com um valor de 90 milhões de dólares, enquanto que para o Hidróxido de Magnésio está em torno de 20 mil toneladas, com um valor de 45 milhões de dólares [27].

2.2.5 PROCESSAMENTO

As cargas minerais têm uma forte influência nos procedimentos de composição usados para o processamento de termoplásticos. Estes devem ser escolhidos para assegurar uma boa dispersão, enquanto produzindo um aspecto mínimo da razão de degradação quando cargas no formato de fibras ou placas estão sendo utilizadas [26].

Em geral, as cargas aumentam a viscosidade do fundido e isto pode ser um problema sério, especialmente na extrusão. A quantidade pela qual isto ocorre é dependente da distribuição do tamanho e do formato das partículas e das propriedades da superfície da carga. Estes parâmetros são usualmente controlados durante o processamento da carga para obter as medidas de viscosidade mais baixas com o efeito final desejado (em geral, algum aumento na viscosidade tem que ser tolerado quando cargas de alta razão de aspecto estão sendo usadas) [26].

Os tratamentos superficiais das cargas, tais como ácidos graxos, são muito usuais para reduzir as viscosidades do material fundido e não seria recomendável usar algumas cargas nos carregamentos necessários para certas aplicações tais como a retardância ao fogo sem alguma forma de tratamento superficial. Em alguns casos, a viscosidade do fundido pode ser mantida em níveis similares ao de polímeros sem carga, mesmo em sistemas com altas quantidades de cargas [26].

2.2.6 ENCOLHIMENTO NA MOLDAGEM

Devido à sua natureza cristalina, os termoplásticos cristalinos exibem um considerável encolhimento no resfriamento a partir da fusão e isto pode causar problemas na precisão das peças que estão sendo moldadas. A presença de cargas minerais reduz o nível geral de encolhimento, porém se as partículas forem isotrópicas, elas poderão causar um encolhimento diferencial levando a problemas de deformação [26].

Uma das principais razões do uso dessas cargas minerais nesses polímeros é o de reduzir estes problemas de encolhimento. Cargas em forma de placas têm sido consideradas como sendo a solução mais efetiva com relação a esse problema, dando os níveis mais altos de redução do encolhimento, consistente com a manutenção adequada das propriedades em outras áreas [26].

2.2.7 RIGIDEZ E TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR

Uma das principais limitações dos polímeros termoplásticos é a sua baixa rigidez (módulo), especialmente em temperaturas elevadas (distorção térmica). Certos tipos de cargas são muito boas na melhora destas características incentivando portanto, o uso das mesmas nestes polímeros [26].

O módulo aumenta com o carregamento e com a alta razão do aspecto das cargas (placas ou fibras). Acredita-se que o tamanho de partícula seja também importante, com a rigidez aumentando significativamente quando partículas pequenas são usadas e que isto seja devido à formação de uma carapaça de polímero imobilizado em torno da carga [26].

É importante que o composto mantenha a tenacidade o máximo possível e isto pode levar a importantes restrições do tamanho de partículas. Tecnologias de tratamentos superficiais podem ser importantes para atingir o melhor balanço entre tenacidade e rigidez [26].

2.2.8 INFLAMABILIDADE

Uma outra limitação dos termoplásticos é a sua inflamabilidade inerente. Onde é importante, ela tem sido tradicionalmente superada pelo uso de combinações muito eficiente de halogêneos/óxido de antimônio que apresentam certas limitações, notavelmente a formação de consideráveis quantidades de fumaça e gases corrosivos na combustão e alguns problemas de possível toxicidade. Por isso, várias tecnologias alternativas têm sido desenvolvidas e são de crescente importância [26].

Entre elas está o uso de cargas minerais hidratadas tais como os Hidróxidos de Alumínio e Magnésio, que podem fornecer altos níveis de retardância à chama sem a formação de fumaça ou gases corrosivos e potencialmente tóxicos. Essencialmente os principais aspectos são uma decomposição endotérmica para reduzir a temperatura, a liberação de um gás inerte para diluir os gases da combustão e a formação de uma camada de óxido para isolar o polímero e prender e oxidar os precursores da fuligem [26]. Porém, o Hidróxido de Alumínio ou ATH, para ser efetivamente um agente anti-chamas e atuar como um supressor de fumaça é necessário ser acrescentado em quantidades muito altas, o que prejudica as propriedades mecânicas pelo fato desta carga não ser uma carga de reforço, necessitando assim, o uso desta última [25].

As cargas retardantes de chama têm sido usadas há muitos anos em termofixos, sendo apenas recentemente usadas na área de termoplásticos devido à necessidade do desenvolvimento de produtos suficientemente estáveis aos padrões das maiores temperaturas de processamento envolvidas [26].

Os principais requisitos das cargas para esta aplicação são:

- Estabilidade na temperatura de processamento do polímero;
- Decomposição altamente endotérmica na, ou próxima da, temperatura de degradação do polímero liberando grandes quantidades de gases inertes (água, dióxido de carbono);

O tamanho e a forma da partícula não são considerados muito importantes para a retardância à chama, embora seja preferível tamanho de partícula pequeno [26].

Para serem efetivas, estas cargas têm que ser usadas em altos carregamentos e é essencial minimizar algum problema associado à perda em importantes propriedades tais como a tenacidade. Este é um aspecto que amplamente determina a morfologia ótima da partícula, ao invés da retardância à chama.

Em adição às cargas retardantes de chama, as quais são certamente efetivas, um número de cargas minerais são usadas como componentes dos sistemas retardantes de chama para termoplásticos. O principal é o óxido de antimônio.

2.2.9 APARÊNCIA

A adição de cargas a polímeros termoplásticos freqüentemente afeta sua aparência. Enquanto não absolutamente essencial, é geralmente considerado um benefício se a carga produz uma boa aparência branca ou não tenha efeitos sobre a coloração. É uma grande desvantagem se a carga produz uma coloração escura e dificulta a pigmentação do composto.

Os principais problemas de aparência são provavelmente devido à presença de impurezas, as quais podem causar efeitos de coloração deles mesmos ou promover a degradação do polímero.

A principal necessidade nesta área é então minimizar a presença de impurezas deletérias, notavelmente elementos de transição e materiais orgânicos [26].

2.2.10 ENVELHECIMENTO

Alguns termoplásticos, notavelmente o polipropileno, são relativamente não estáveis ao calor e à luz ultravioleta exceto se eles apresentarem aditivos estabilizantes [26].

As cargas minerais podem produzir tanto efeitos pró-degradantes quando estabilizantes nos polímeros termoplásticos. As razões para isto são variadas e complexas como fatores de adsorção dos estabilizantes e a presença de traços detrimenais de impurezas, tais como certos metais [26].

2.2.11 TENACIDADE

Na maioria, mas não em todos os casos, a incorporação de cargas minerais nos níveis necessitados para produzir efeitos usuais, causa uma diminuição significativa na tenacidade ou na resistência ao impacto dos compostos.

Os fatores envolvidos têm sido identificados como incluindo o tamanho e a distribuição do formato da carga, o tratamento superficial da carga, o tipo do polímero e mesmo o teste usado para medir a tenacidade [26].

2.2.12 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO E DO HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

a) HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

Também conhecido como Alumina Trihidratada (ATH), é o retardante de chama mais amplamente usado, em termos de volume, representando 43% de todos os retardantes químicos em volume [24], sendo, portanto, o retardante de chama mais amplamente utilizado no mundo [28].

O Hidróxido de Alumínio tem sido produzido há décadas a partir da bauxita através do processo Bayer, no qual a bauxita é dissolvida em uma solução com soda caustica para produzir o “licor de aluminato” e assim, deste último, o Hidróxido de Alumínio pode ser cristalizado diretamente.

A distribuição do tamanho e a forma das partículas podem ser controladas a fim de produzir um produto que em um sistema polimérico seja específico para a aplicação desejada [28].

Este produto pode ser submetido a futuros processamentos tais como moagem, mistura de diferentes tipos e coberturas com a finalidade de torná-lo adequado às mais variadas aplicações [28].

Decompõe-se endotermicamente com a liberação de vapor de água e alumina em aproximadamente 220°C e isto o torna uma carga retardante de chama útil, sendo esta a principal razão para o seu uso em polímeros. É comum o uso de carregamentos de até 75% em peso do polímero. O vapor de água produz defeitos inaceitáveis na superfície e porosidade no produto final, e também pode prejudicar o equipamento onde o processo está ocorrendo [29].

A Alumina Trihidratada é efetiva como um retardante de chama pois sua decomposição endotérmica age como um resfriador para remover o calor do plástico – calor que ordinariamente iria para a decomposição do plástico em elementos gasosos de baixo peso molecular para manter a combustão. A água liberada da decomposição do hidrato também serve para inibir o acesso do oxigênio nos sistemas plásticos. Então, a adição da Alumina Trihidratada transforma um sistema polimérico exotérmico, fogo-propagante, em um sistema endotérmico, fogo-retardante [29].

A sua temperatura de decomposição é de fato muito baixa para muitas aplicações em termoplásticos, mas ele é amplamente usado em aplicações de PVC com baixa fumaça e nas poliolefinas. Embora seja quimicamente um hidróxido, há muitos anos ele é conhecido como Alumina Trihidratada ou apenas por ATH [26].

Com a decomposição, 34,6% em massa é liberado como água. Esta “água de hidratação” é estável entre 220 e 230°C nas taxas de aquecimento e tempos de residência usados em muitos sistemas de processamento de

plásticos. Aquecendo-se a Alumina Trihidratada a temperaturas superiores a 220° ou 230°C, o hidrato (grupo hidroxila) começa a se decompor endotermicamente. Os produtos da decomposição são basicamente óxido de alumínio e água, como já descrito pela reação (2.1).

A água é liberada na forma de oxigênio e hidrogênio gasosos. A entalpia medida (calor de desidroxilação) para a Alumina Trihidratada é de 1170J/g [29].

Quando a Alumina Trihidratada é usada como um retardante de chama em sistemas poliméricos, sua considerável absorção de calor faz com que menos calor seja destinado à decomposição de um sistema polimérico em gases combustíveis de baixo peso molecular, os quais suportam a combustão [29].

Muitas modificações superficiais podem ser usadas com o Hidróxido de Alumínio, o qual responde para ambos tratamentos com silanos e ácidos graxos [26].

b) HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

Tem um considerável potencial como retardante de chama livre de halogêneos e ácidos [30].

Começa a se decompor endotermicamente com a liberação de água em aproximadamente 300°C [26,31], liberando cerca de 30,9% da sua massa [30,32], com a endoterma associada de 1450J/g. O principal interesse neste produto é o de utilizá-lo como carga retardante de chama para termoplásticos como poliolefinas e poliamidas, onde a temperatura de processamento é muito alta para o Hidróxido de Alumínio ser utilizado efetivamente. Apresenta uma tendência natural de formar cristais hexagonais e planos [26,31].

Na decomposição térmica, o Hidróxido de Magnésio se transforma em um óxido altamente ativo, com área superficial muito dependente das condições de exposição térmica, mas da ordem de várias centenas de metros quadrados por grama [30].

A magnésia ativa tem uma quantidade muito alta de energia, atribuída à existência de uma energia de deformação aumentada na rede. Tais superfícies podem conferir propriedades catalíticas, tais como na desidratação dos álcoois. A superfície de óxido altamente ativa formada durante a combustão do polímero é considerada como sendo o principal fator contribuinte para a significativa redução da fumaça observada nos polímeros contendo o Hidróxido de Magnésio como carga [30].

Os produtos da decomposição são óxido de magnésio e água [31,32]:



Uma explicação para a supressão de fumaça nos polímeros contendo Hidróxido de Magnésio, requer um entendimento da formação das cinzas durante a combustão do material orgânico, e mais especificamente, a consideração do mecanismo de formação do carbono e sua destruição dentro da chama, da deposição sobre o substrato nas áreas cobertas pela chama e a subsequente volatilização na exposição ao oxigênio [30].

Como já relatado, a decomposição do Hidróxido de Magnésio leva a uma superfície oxidada altamente ativa, capaz de adsorver muitas espécies, incluindo o carbono, que é depositado como lixo residual formado durante a combustão. Em temperaturas suficientemente altas e exposto ao oxigênio, este subsequente volatiliza. Às vezes, a análise térmica do resíduo óxido/cinza após a combustão do polímero tem revelado a presença de apreciáveis quantidades de carbono [30].

Através do estudo do papel da água liberada durante o processo de produção de fumaça, verifica-se que a reação entre o carbono e o vapor de água pode ocorrer, resultando em uma emissão aumentada de monóxido de carbono. Em contraste a isto, tem sido observado que o monitoramento da liberação de monóxido de carbono durante o ensaio de fumaça, sob chama, sugere que os polímeros contendo Hidróxido de Magnésio, apresentam menor

emissão de monóxido de carbono que o correspondente material preenchido com Óxido de Magnésio [30].

O fato das cargas retardantes de chama serem usadas em grandes quantidades, próximo ao máximo que o polímero pode suportar, faz com que o tamanho e a forma das partículas sejam controladas com o intuito de obter compostos aceitáveis [31].

Um outro fator importante na processabilidade e tensão dos polímeros carregados é o Hidróxido de Magnésio poder ser modificado por ácidos graxos, silanos e ácidos poliméricos insaturados [31].

Comparado ao ATH, o Hidróxido de Magnésio é um retardante de chama mais novo. Tem sido usado comercialmente desde os últimos anos da década de 80 e já apresenta um mercado mundial de 20.000 toneladas [6].

O crescimento dos cristais do Hidróxido de Magnésio é difícil de se controlar, por isso, formas cristalinas adequadas têm sido testadas já há muitos anos. Porém os procedimentos são muito complexos, o que resulta em produtos relativamente caros [31].

A ação retardante de chama do Hidróxido de Magnésio nos polímeros depende não apenas da decomposição endotérmica e da água liberada, como já mencionado, mas depende também da formação de uma superfície de óxido estável sobre o substrato polimérico e a diluição do material combustível dentro da composição, isolando o polímero da chama [30].

Isto faz com que o Hidróxido de Magnésio seja conhecido como uma carga retardante de chama efetiva, porém apresenta um preço relativamente alto comparado com outras cargas. Por isso, tem seu uso restrito a certos tipos de produtos [27,31]. O crescente interesse em compostos retardantes de chamas com baixa eliminação de gases e fumaça oferece novas oportunidades para o Hidróxido de Magnésio, particularmente como um retardante de chama para termoplásticos tais como o polipropileno [27].

A Tabela 2.5 mostra o crescimento mundial para os retardantes de chama Hidróxido de Magnésio.

Tabela 2.5: Crescimento na Capacidade mundial para os hidróxidos de Magnésio retardantes de chama [27].

Ano	Capacidade de Produção estimada (toneladas)	Consumo Estimado (Toneladas)
1980	6.000	1.000
1984	6.000	3.000
1988	6.000	5.000
1992	20.000	8.000
1996	22.000	14.000
1999	22.000	20.000
2005	50.000	-----

A *Flamemag International* afirma que os principais mercados para o Hidróxido de Magnésio serão os elastômeros e os termoplásticos, embora ele ainda apresente um preço de 2-3 vezes o preço do ATH de precipitados finos padrão [27]. O Hidróxido de Magnésio tem todas as características para ser uma ótima carga retardante de chama, atingindo altos níveis de retardância à chama, sem fumaça e produtos corrosivos associados a outros tipos de retardantes de chama [31].

2.3 NANOCOMPÓSITOS

2.3.1 INTRODUÇÃO

Devido à necessidade muito grande de modernos materiais de engenharia e pelo fato de que os polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados [32].

A adição de cargas minerais em polímeros comerciais foi realizada principalmente com a finalidade de redução de custos e melhora na rigidez dos materiais, o que proporcionaria melhora nas propriedades de barreira, resistência ao fogo e à ignição ou simplesmente a redução de custo. Porém, no caso de partículas com dimensões micrométricas, uma grande quantidade de carga (geralmente maior de 20% em volume) é geralmente necessária para a obtenção dos efeitos positivos que estão sendo desejados. Isto produziria efeitos negativos em algumas propriedades da matriz polimérica, tais como a processabilidade, aparência, densidade e comportamento com relação ao envelhecimento, fragilidade e opacidade [33], além disto, um compósito com melhores propriedades e baixa concentração de partículas é muito desejado o que faz com que os nanocompósitos sejam candidatos muito fortes [34].

Desde o desenvolvimento de poliamidas reforçadas com nanocompósitos pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos com silicatos laminados têm recebido uma considerável atenção[32,35,36,37,38,39], em laboratórios acadêmicos, industriais e governamentais [38,39] e atualmente amplamente estudados por centenas de grupos de pesquisa em todo o mundo a fim obter uma compreensão mais fundamental de suas propriedades, o desenvolvimento de materiais com características pré-determinadas [40], e também de desenvolvê-los em uma variedade de aplicações [41]. Estas podem variar desde a automotiva, até embalagens de alimentos [42], tais como as áreas de eletrônicos, transportes, construção e produtos de consumo [43], permitindo assim, a elaboração em nível molecular com a finalidade de criar

grandes estruturas com uma organização molecular fundamentalmente nova [42], consistindo de polímeros intercalados entre galerias de espaços de silicatos laminados 2:1 cujas propriedades são muito melhores do que as dos compósitos convencionais [41].

2.3.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Uma das características mais importantes dos materiais poliméricos é a possibilidade de controlar as suas propriedades físicas macroscópicas através da manipulação de suas estruturas em nível nanoscópico [44] enquanto que as nanopartículas apresentam como uma das características mais atrativas a área superficial muito alta, propiciando a criação de uma grande quantidade de interfase no compósito, mudando assim, a interação intermolecular da matriz [34] e apresentando propriedades físicas e químicas muito diferentes daquelas dos compósitos [45].

Os nanocompósitos contendo entre 2 a 10% em massa de silicatos laminados modificados, podem demonstrar significantes vantagens, quando comparados a polímeros virgens [39,41,46,47].

Entre estas vantagens podem-se citar:

- Propriedades mecânicas, tais como tensão, compressão e fratura;
- Propriedades de barreira, tais como permeabilidade e resistência a solventes;
- Propriedades ópticas; e
- Condutividade iônica[32,36,38,39,41,46,48,49,50,51].

Entre outras propriedades interessantes exibidas pelos nanocompósitos polímero-silicato laminado estão o aumento na estabilidade térmica e a habilidade de promover a retardância à chama a partir de níveis de cargas muito baixos, entre 3 e 5% [32,36,38,39,46-51]. A formação de uma camada de baixa permeabilidade e isolante térmica é responsável por estas melhoras nas propriedades [32, 46].

Estas vantagens aumentam como uma função da razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto) e da dispersão da fase inorgânica e estão limitadas em polímeros carregados por causa da distinção macroscópica de separação de duas fases. Isto é superado na nova classe de materiais conhecida como nanocompósitos polímero-silicato laminado (PLSN) pelo fato de que as partículas da fase dispersa, neste caso, são da ordem de poucos nanômetros [51].

Os silicatos laminados comumente utilizados nos nanocompósitos pertencem a uma família conhecida como 2:1 filosilicatos. Suas redes cristalinas consistem de camadas bidimensionais onde uma placa octaédrica central de alumina ou magnésia está presa nas extremidades a dois tetraedros de sílica externos, a fim de que os íons oxigênio que pertencem às placas octaédricas pertençam também às placas tetraédricas. A espessura das camadas é de aproximadamente 1nm e as dimensões laterais destas camadas podem variar de 300Å a vários micrômetros ou até mesmo maiores, dependendo do silicato a ser utilizado.

Estas camadas se organizam para formar empilhamentos com regulares espaços de Van der Waals entre as chamadas camadas ou as galerias. A substituição isomórfica dentro das camadas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou por Fe^{2+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^+) gera cargas negativas que são contrabalançadas por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos situados entre as camadas. Como as forças que mantêm os empilhamentos são relativamente fracas, a intercalação de pequenas moléculas entre as camadas é facilitada. A fim de tornar estes filossilicatos mais organofílicos, suas energias superficiais são diminuídas e estes se tornam mais compatíveis com os polímeros orgânicos, permitindo assim, que estes últimos se intercalem entre as galerias [33,51,52].

A Montmorilonita, a hectorita e a saponita são os silicatos laminados mais comumente utilizados. A estrutura está representada na Figura 2.8 e as fórmulas químicas mostradas na Tabela 2.6 [33,38,39].

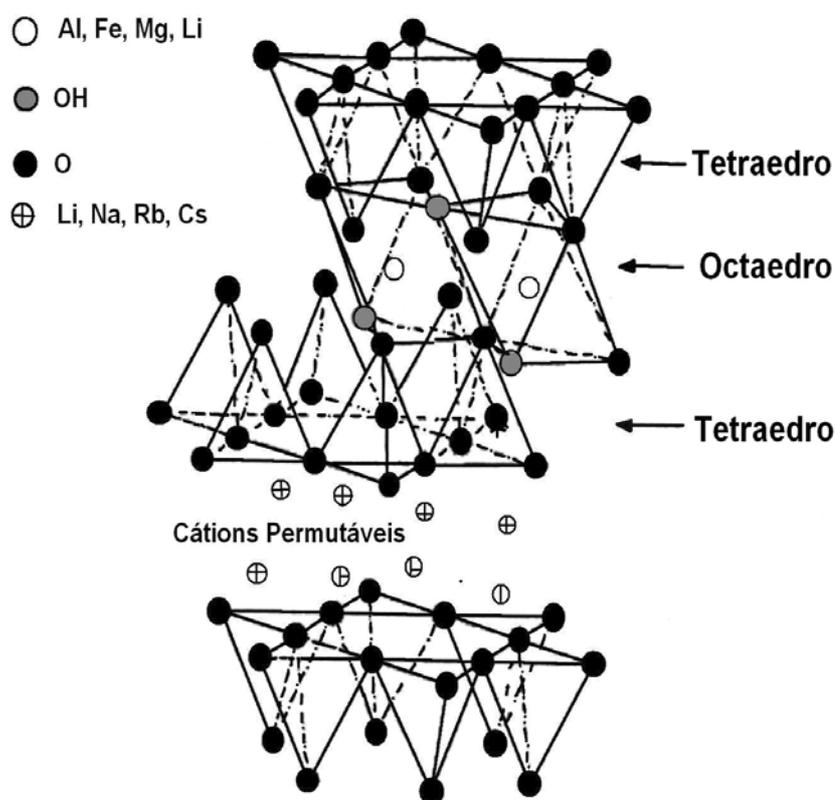


Figura 2.8: Estrutura dos 2:1 filossilicatos [33,38,39].

Tabela 2.6: Estrutura química dos 2:1 filossilicatos comumente utilizados [33].

Filossilicato 2:1	Fórmula geral
Montmorillonita	$M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hectorita	$M_x(\text{Al}_6-x\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Saponita	$M_x\text{Mg}_6(\text{Si}_8-x\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Três métodos têm sido utilizados para a produção de nanocompósitos: *melt-blending*, solução-mistura e polimerização *in situ*. Nos dois primeiros casos, o polímero puro é misturado com a argila, seja no estado fundido ou na solução, até que a dispersão da argila no polímero seja obtida. No caso da

polimerização, a argila é dispersa no monômero e a reação de polimerização é realizada [32,47].

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicatos laminados, cátions orgânicos e matriz polimérica) e do método de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando a argila laminada está associada com um polímero (Figure 2.9) [33].

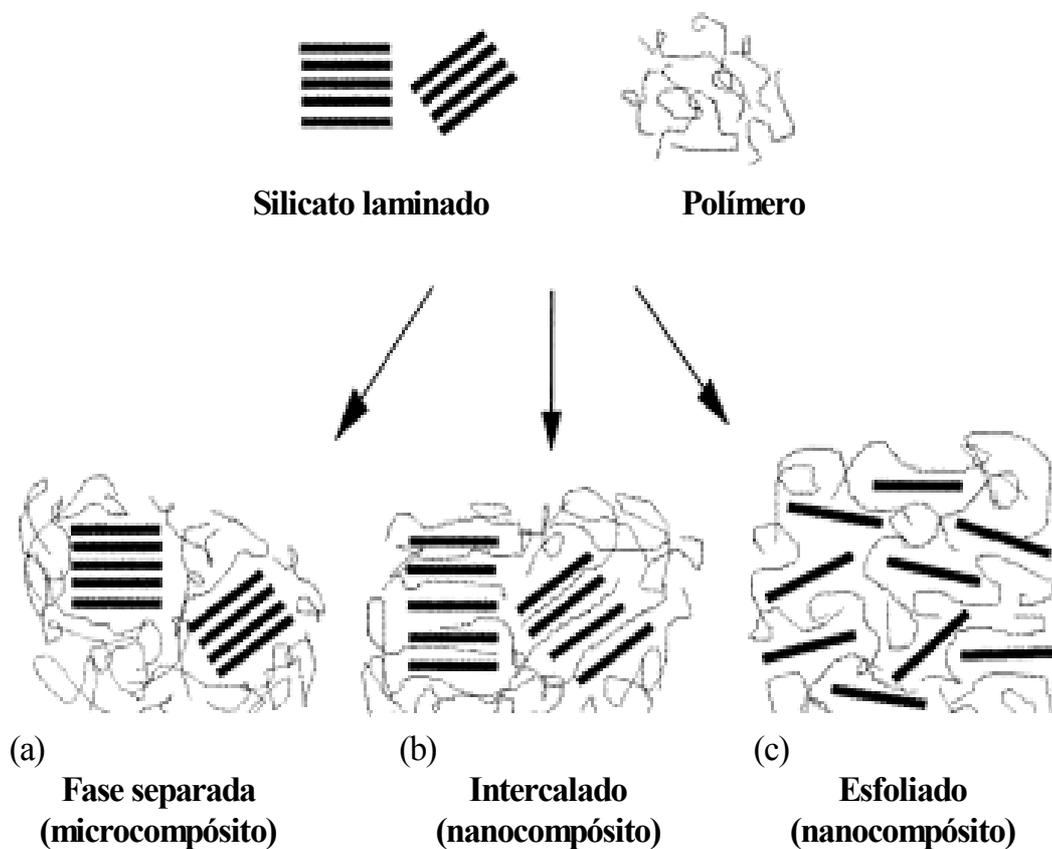


Figura 2.9: Esquema dos diferentes tipos de compósitos obtidos a partir da interação dos silicatos laminados e dos polímeros: (a) microcompósito de fase separada; (b) nanocompósito intercalado (c) nanocompósito esfoliado [33].

Quando um polímero não consegue se intercalar entre as placas de silicato, obtém-se um compósito de fase separada (Fig. 2.9a), cujas

propriedades são muito semelhantes às dos tradicionais microcompósitos. Além desta clássica família de compósitos, dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos. A estrutura intercalada (Fig. 2.9b), na qual uma única cadeia polimérica estendida (ou às vezes mais do que uma) é intercalada entre as camadas do silicato resultando em uma morfologia bem ordenada construída a partir da alternância entre polímeros e camadas inorgânicas. Quando as camadas de silicatos estão todas uniformemente distribuídas em uma matriz polimérica contínua, uma estrutura esfoliada ou delaminada é então obtida (Fig. 2.9c) [33,41,47,48]. Isto ocorre quando a extensiva penetração polimérica resultante da desordem e da eventual delaminação das camadas de silicato produz híbridos esfoliados consistindo de eventuais lâminas de silicatos de espessura de nanômetros suspensas em uma matriz polimérica [45].

Ao contrário, se o polímero e o silicato são imiscíveis, macrocompósitos, ao invés de nanocompósitos são formados. Estes híbridos em macro-escala consistem de aglomerados de silicatos laminados (algumas vezes com diâmetros maiores que 1mm) e envolvidos pelo polímero ou por algumas borrachas convencionais carregadas e plásticos [48].

Duas técnicas complementares utilizadas para caracterizar estas estruturas são Difração de Raios-X (XRD), utilizada para identificar estruturas intercaladas e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), utilizada para caracterizar a morfologia do nanocompósito [33,41].

As reflexões na região de baixo ângulo indicam o espaçamento-d (espaçamento basal) dos nanocompósitos ordenados intercalados, enquanto que os nanocompósitos delaminados que não apresentam picos nesta região devido à perda do registro estrutural das camadas e os grandes espaçamentos-d (>10 nm) [41].

A intercalação polimérica nas argilas minerais orgânicas compostas de silicatos laminados na fusão é uma técnica viável de sintetizar uma variedade de nanocompósitos polímeros-argila. Estes nanocompósitos exibem propriedades superiores, tais como: melhor tensão, reduzida permeabilidade a gás e melhor resistência à chama. Neste caso, esta intercalação é feita através do aquecimento da mistura de polímero e argila acima da temperatura de

transição vítrea ou de temperatura de fusão do polímero. A intercalação pode ser feita através do cisalhamento (em geral, através da mistura em uma extrusora). A formação do nanocompósito polímero-argila depende muito das características superficiais da argila modificada com um íon orgânico (*organoclay*). Além disso, uma vez que a intercalação na fusão ocorre usualmente em altas temperaturas, as características térmicas da argila orgânica podem também afetar a formação da microestrutura [53].

2.3.3 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é uma das poliolefinas mais amplamente utilizadas atualmente [35,53], exibindo uma atrativa combinação de baixo custo, baixo peso e extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem [36,49], porém não inclui grupos polares em sua cadeia principal [35,53]. Este fator o torna incompatível às argilas constituídas de camadas de silicatos, pois estas são muito polares [35,54].

A solução deste problema corresponde aos oligômeros de poliolefinas com funcionalidade polar que podem ser intercaladas dentro das galerias da argila organofílica durante a mistura na fusão, permitindo assim, a dispersão dos silicatos esfoliados nas poliolefinas [35,54].

Através da mistura na fusão do PP com a argila organofílica na presença do oligômero de PP modificado com o anidrido maleico (MA), é possível obter híbridos de PP e argila, nos quais uma grande fração dos silicatos da argila é esfoliada [54].

Uma representação esquemática do processo de mistura do PP, PP-MA e das argilas organizadas, nos híbridos PP-argila é apresentada na Figura 2.10 [35,38].

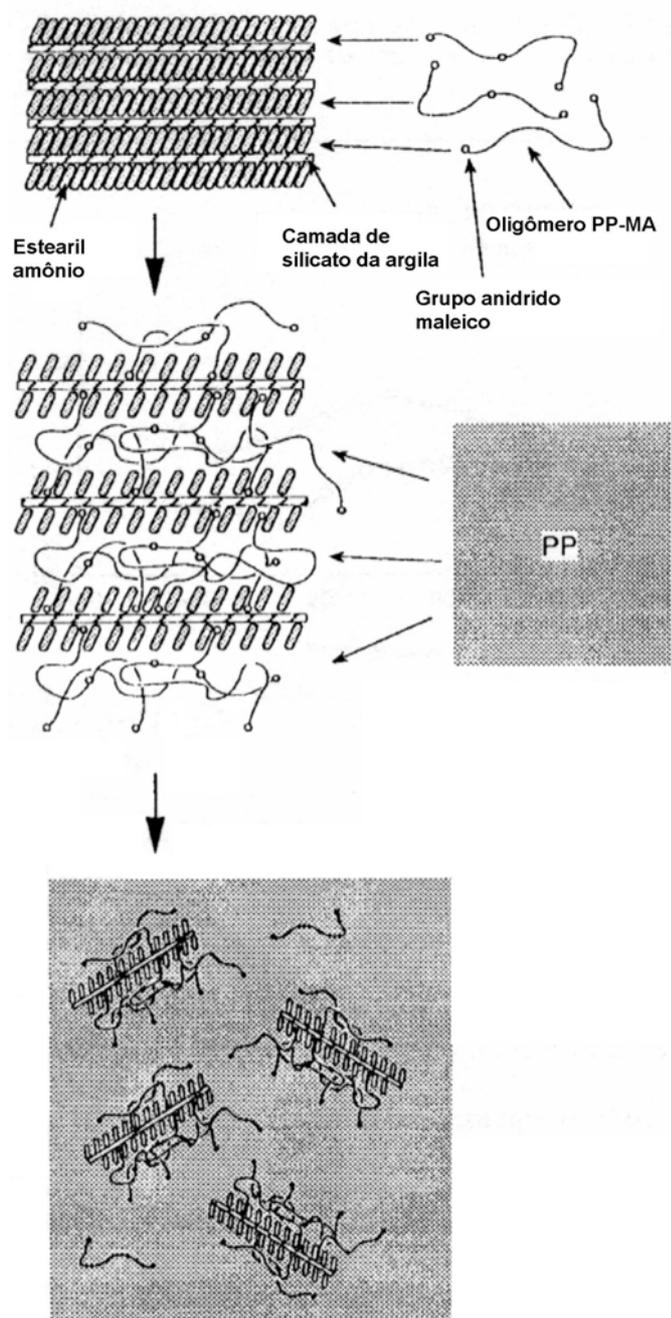


Figura 2.10: Representação esquemática do processo de dispersão da argila organizada na matriz de PP com auxílio do PP-MA [35, 38].

As forças diretoras da intercalação se originam das fortes ligações de hidrogênio entre o grupo anidrido maleico (ou grupo COOH produzido a partir da hidrólise do grupo anidrido maleico) e os grupos oxigênio dos silicatos. O

espaçamento entre as camadas da argila aumenta e a interação entre as camadas da argila se torna mais fraca.

Se a miscibilidade do PP e do PP-g-MA é suficiente para dispersar em nível molecular, a esfoliação da argila intercalada deveria ocorrer facilmente (Figura 2.10). Por outro lado, se a miscibilidade não for boa o suficiente, a separação de fase ocorre sem a esfoliação. Além disso, é muito razoável dizer que não apenas a habilidade dos oligômeros, mas também a miscibilidade deve ser um fator muito importante para se atingir uma dispersão homogênea esfoliada das argilas neste método utilizando-se oligômeros como compatibilizantes. [35]

2.4 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO EFEITO ANTICHAMA

O comportamento ao fogo de materiais em determinadas aplicações, especialmente em transportes (automóveis e aeronaves), construção civil e equipamentos eletrônicos, deve ser aferido adequadamente. É preferível testar a peça já pronta e nas condições de utilização mas, devido aos custos extremamente elevados destes testes, realizam-se os testes de laboratório. O comportamento ao fogo dos produtos depende não só do material mas também da forma, superfície e massa. Foram desenvolvidos testes específicos para cada tipo de artigo: fibras, filmes, revestimentos, espumas e testes que utilizam a própria peça (exemplo: um tanque de combustível) no local do uso [20,22,23].

É muito difícil se obter dados absolutos válidos para todos os materiais em todas as aplicações, uma vez que as condições reais onde serão exigidos variam muito. Cada organismo de segurança ou de teste de materiais tem cadastrado um grande número de métodos avaliando, por exemplo, temperatura mínima de ignição, velocidade de propagação da chama, densidade da fumaça, perda de massa, etc. Alguns métodos importantes internacionalmente estão descritos a seguir [20,22,23].

2.4.1 ASTM D 635-99

Amostras com 12,5cm de comprimento, 1,25cm de largura e espessura de 0,3-1,2cm são fixadas horizontalmente no eixo longitudinal e 45° no eixo transversal. Em uma extremidade coloca-se em contato com a chama do bico de Bunsen (2,5cm de altura) durante 30 segundos. Mede-se a velocidade média de combustão (em cm/min) pelo tempo necessário para a chama alcançar uma marca feita a 10cm da extremidade da amostra. Se houver auto-extinção antes de se atingir a marca, tem-se o tempo médio de combustão (ATB) em segundos e a extensão da combustão (AEB) em milímetros [20,22,23].

2.4.2 ASTM D 2863-99

Determina-se neste teste o índice de oxigênio (LOI = Limited Oxygen Index) que indica a concentração mínima de oxigênio para suportar a combustão em uma mistura oxigênio-nitrogênio. A amostra é confinada em uma câmara contendo a mistura de gases [20,22,23]. Um baixo valor de LOI indica uma fácil combustão, enquanto que um LOI de pelo menos 27% é requerido para haver retardamento de chama. O aumento do percentual de resíduo carbonizado na superfície do material aumenta o LOI pois isto dificulta a difusão do oxigênio para a mesma [20].

2.4.3 UL 94 (UNDERWRITERS LABORATORIES)

No teste UL94-Vertical a amostra é fixada verticalmente, de modo que a extremidade é colocada 3,5 cm acima de um chumaço de algodão de 0,6 cm de espessura. A chama é colocada por 10 segundos na extremidade superior

da amostra. Se a amostra extingue-se após a remoção da chama, esta é colocada por mais 10 segundos. Os resultados são classificados como segue:

- **Classe 94 V-0:** a soma dos tempos de duração da chama (5 amostras = 10 ignições) não é superior a 50s. A camada de algodão não deve ser incendiada por gotejamento do material.
- **Classe 94 V-1:** soma dos tempos de combustão não superior a 250s. Camada de algodão não incendiada.
- **Classe 94 V-2:** igual a V-1 mas com a camada de algodão incendiada pelo gotejamento [20,22,23].

A Figura 2.11 corresponde a uma câmara para a realização dos ensaios de acordo com a norma UL94 [55].

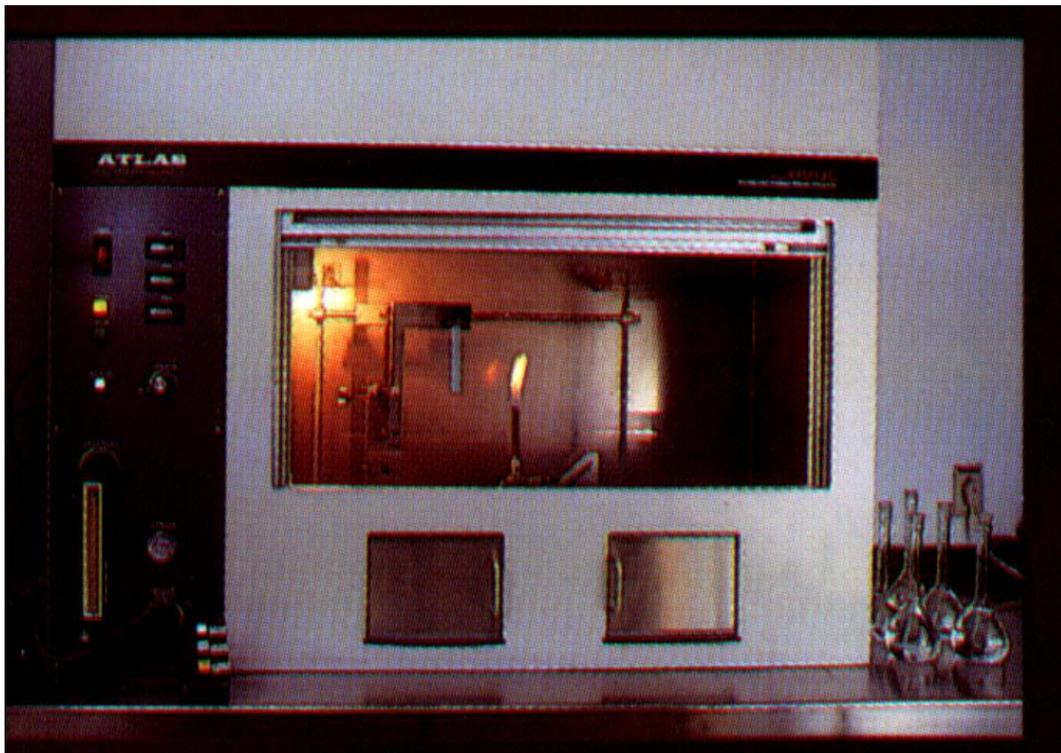


Figura 2.11: Câmara de inflamabilidade para testes de corpos-de-prova de acordo com as normas UL 94 [55].

A Figura 2.12 corresponde a uma comparação da queima dos corpos-de-prova entre o Hidrogard GP (ATH), o Carbonato de Cálcio e um sistema retardante de chama halogenado/ Sb_2O_3 .

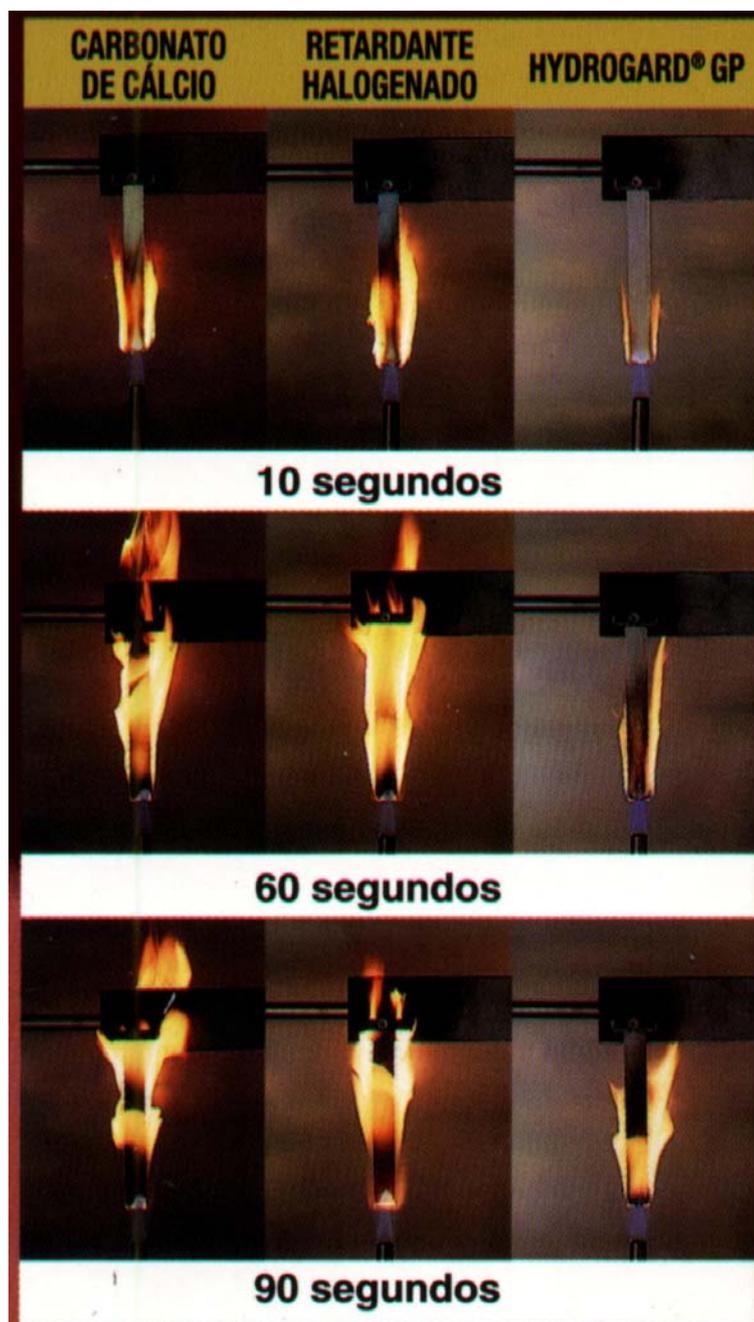


Figura 2.12: Comparação da queima dos corpos-de-prova entre o Hidrogard GP (ATH), o Carbonato de Cálcio e um sistema retardante de chama halogenado/ Sb_2O_3 [55].

2.4.4 OUTROS MÉTODOS

Outros testes que podem ser utilizados para se avaliar as propriedades de combustão dos polímeros são:

- **ASTM D-1929**: temperatura de auto-ignição;
- **ASTM D- 2843**: densidade de fumaça;
- **ASTM E-662**: emissão de fumaça;
- **BS6425 e IEC 754-1**: vapores corrosivos;
- **ISSO 5657**: tempo de ignição [20,22,23].

2.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi realizada uma ampla pesquisa bibliográfica adotando os procedimentos cientificamente recomendados, isto é, com consulta às principais Bases de Dados referentes à área de compostos poliméricos (RAPRA; Web of Science e PROBE / FAPESP; Polymer Contents), precedida de uma escolha criteriosa de palavras-chave.

Também pela internet foram consultados *sites*, nacionais e internacionais, referentes a: periódicos especializados em tecnologia de compostos poliméricos; associações relacionadas com matérias-primas e com produtos poliméricos; principais *sites* de busca via palavras-chave.

Nesta revisão bibliográfica encontram-se presentes apenas alguns dos trabalhos considerados mais relevantes para a realização do nosso estudo.

2.5.1 RETARDANTES DE CHAMA

Larcey et al [56] estudaram o comportamento do Hidróxido de Magnésio no polipropileno utilizando-se TG-DSC simultâneos e verificaram que quando a quantidade de Hidróxido de Magnésio aumenta, a temperatura de degradação do PP também aumenta, pois a decomposição endotérmica do Hidróxido de Magnésio absorve calor do polímero, diminuindo assim, a taxa de degradação térmica do mesmo. Além disso, devido à capacidade térmica relativamente alta do Hidróxido de Magnésio restante (quando comparado à matriz polimérica), a energia térmica avaliável para degradar a matriz é reduzida e resulta em um aumento na temperatura de degradação.

Liauw et al [57] estudaram a adsorção de um anidrido dicarboxílico (DAA) no Hidróxido de Alumínio. Os estudos através da espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier e reflectância difusa (DRIFT) mostraram que a adsorção química de ambos os grupos ácidos do DAA hidrolisado via ligações do sal carboxilato com o substrato, podem apenas

ocorrer em temperaturas elevadas. A dosagem ótima do DAA no Hidróxido de Alumínio foi determinada usando medidas do volume de sedimentação, técnicas reológicas e estudos de extração.

Uma boa concordância entre os métodos foi obtida e um ótimo nível comparado com as previsões teóricas dos modelos computacionais produzidos para os possíveis adsorbatos. Estudaram também o efeito do nível de DAA na dispersão da carga no polipropileno. Através de um Reômetro de Torque a dispersão da carga atingiu valores limites em um nível ótimo de DAA. Neste caso, considerou-se a dosagem ótima de DAA correspondente a aproximadamente uma molécula em espessura [57].

Shimasaki et al [58] estudaram a influência de um retardante de chama sem halogêneo, a melamina, na decomposição e na combustão do polipropileno (PP), do polietileno de baixa densidade (LDPE) e da poliamida-6 (PA-6).

Os resultados mostraram que o processo de degradação térmica da poliamida-6 é fortemente modificado pela presença da melamina, ou seja, a temperatura de decomposição é diminuída e a composição dos produtos voláteis resultantes é modificada, fato este que não ocorre com o PP e o LDPE, concluindo-se portanto que com relação ao PP e ao LDPE a poliamida-6 é muito mais suscetível aos efeitos da melamina. Este fator também deve ser levado em consideração no momento da escolha do retardante de chama adequado para cada matriz polimérica [58].

Marosi et al [59] compararam os efeitos de modificação da interface em três tipos de filmes cortados de fibras de polipropileno contendo cargas com relação à tensão de tração, capacidade de adsorção e resistência à chama, respectivamente, e para descobrir os requisitos e os modos para se igualar as interfases de cada um deles.

As técnicas por eles utilizadas foram XPS e DSC, as quais mostraram que os surfactantes reativos reagem com o PP e com o CaCO_3 e conseguem manter o contato entre as três fases em fibras com cargas altamente orientadas, aumentando assim, as tensões de tração [59].

Liau et al [60] trataram o hidróxido de Magnésio com combinações de viniltriétoxissilano (VS), peróxido de dicumila (DCP) e triacrilato trimetilolpropano (TMPTA).

Os resultados por eles obtidos mostraram que um pré-tratamento das partículas de carga com uma combinação do viniltriétoxissilano e o peróxido de dicumila resulta em uma camada encapsulante com ligações cruzadas, relativamente fina, do copolímero aleatório propileno-etileno em torno das partículas de carga. Estes dois materiais formam a base de vários sistemas de tratamentos comerciais de cargas. A encapsulação elastomérica leva a uma significativa melhora nas propriedades mecânicas de compostos baseados em PP altamente carregados com propriedades de impacto modificadas [60].

Acredita-se que o mecanismo de encapsulação EPRC (copolímero aleatório propileno-etileno) esteja relacionado aos diferentes comportamentos do EPRC e do PP quando estão sofrendo ataques por radicais livres [60].

Este trabalho indica a complexidade da formação da interfase em tais compostos e a importância do entendimento das relações entre propriedade-estrutura da interfase [60].

Weil et al [61] estudaram melhorias na retardância de chama do polipropileno usando Hidróxido de Magnésio, Melamina e Novolac.

Eles encontraram que mesmo em níveis muito baixos de Hidróxido de Magnésio para efetuar retardância de chama ao polipropileno, a adição da melamina tornou possível reduzir o tempo de queima, por meio das condições da técnica UL94, suficientemente para atingir a condição V-2. Porém o gotejamento ainda persiste, não permitindo que uma condição V-0 seja atingida [61].

Encontraram também que através da adição de Novolac, com níveis em torno de 1%, junto com a melamina, atingiu-se a condição V-0 de acordo com a UL94 [61].

Os níveis de Hidróxido de Magnésio poderiam estar entre 30 e 50%, permitindo que a formulação fosse flexível, além disso, o Novolac provocou um efeito de estabilização dimensional acima do ponto de fusão do polipropileno [61].

Sinturel et al [62] estudaram a degradação fotooxidativa do polipropileno contendo como sistema retardante de chama uma blenda de decabromo difeniléter (DBDPE) e trióxido de antimônio (Sb_2O_3) em várias concentrações e compararam os resultados obtidos com os de polipropileno puro.

Os resultados obtidos demonstraram que a influência dos aditivos retardantes de chama sobre a fotooxidação do polipropileno é uma combinação de dois efeitos antagônicos.

O primeiro é um efeito de proteção observado no centro da amostra, resultante do efeito de um filtro interno no intervalo de UV tanto do DBDPE como do Sb_2O_3 . Observaram também que a distribuição de fotoprodutos dentro das amostras irradiadas é heterogênea e também que a oxidação do polipropileno com retardante de chama ocorre em taxas maiores, principalmente nas camadas próximas da superfície. Como um resultado, a concentração de fotoprodutos e a quantidade de oxigênio determinadas através da oxidação das amostras com retardantes de chama necessitaram ser consideradas como valores médios.

O segundo é que uma alta sensibilidade é observada pelas amostras com retardante de chama com relação à fotooxidação e está principalmente relacionada à presença do DBDPE. A taxa de oxidação não depende da quantidade de DBDPE ou da pressão do oxigênio [62].

Chiang and Hu [63] estudaram a modificação por graftização usando um ácido acrílico(AAc) nos compostos de polipropileno/ $Mg(OH)_2$. Esta modificação da matriz de PP foi realizada por meio de uma extrusão reativa *in-situ* em uma extrusora dupla-rosca. A tensão de tração dos compostos foi analisada usando uma equação desenvolvida por Pukanszky, a qual mostrou que tanto a tensão de tração da matriz quanto a tensão de tração interfacial aumentaram. A melhora na tensão de tração da matriz foi devido às ligações intermoleculares do PP pela graftização do AAc. Estas ligações cruzadas causam um aumento na tensão de tração, no módulo de Young, na resistência ao impacto e na resistência térmica, mas diminuem a elongação na ruptura dos compostos.

Tai e Li realizaram um estudo para avaliar e comparar o efeito sobre as propriedades mecânicas, especialmente sobre o comportamento de impacto a

partir da adição de dois sistemas de retardantes de chama comerciais em uma matriz polimérica e verificaram que a adição destes aditivos causou uma forte diminuição na resistência ao impacto, a qual pode estar relacionada à pobre adesão matriz-retardante de chama, às agregações das partículas de retardantes de chama e à forma dos aditivos retardantes de chama [64].

Rocha e Ciminelli [65] estudaram o uso do hidróxido de Magnésio, produzido pela hidratação da magnésia, como um retardante de chama em polímeros, neste caso para copolímeros com nylon 6,6-6. Verificaram que as propriedades necessárias para muitas aplicações industriais foram atingidas. Porém, apesar de origens diferentes, o comportamento do material produzido por hidratação do MgO foi similar ao do produto comercial.

Dvir et al [66] descreveram um método para determinar a contribuição de cada aditivo por eles utilizado e suas respectivas formulações através de um projeto experimental seguido da análise estatística das propriedades mecânicas e de retardância à chama. Entre os materiais utilizados, estava o Hidróxido de Magnésio recoberto com 2% de ácido esteárico. Eles variaram, então, as concentrações do hidróxido de magnésio nos compósitos e realizaram estudos sobre o comportamento mecânico e de inflamabilidade.

Verificou-se, portanto que havia uma determinada concentração na qual o composto foi classificado como sendo V-0. Quando a quantidade de polipropileno foi aumentada, ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas, porém o composto não conseguiu classificação com relação ao comportamento de retardância a chama [66].

Obteve-se então, para o Hidróxido de Magnésio, que a grande quantidade de partículas sólidas adicionadas à matriz polimérica reduz a habilidade de absorção da energia de impacto, pois a carga destrói a continuidade da matriz e cada partícula se torna um ponto de concentração de tensões, que pode agir como iniciador de micro-fissuras [66].

Verificou-se, portanto, que o Hidróxido de Magnésio, de acordo com a concentração utilizada, diminui a resistência ao impacto e melhora as propriedades de retardância à chama [66].

Sain et al [67] estudaram o efeito retardante de chama do Hidróxido de Magnésio, do ácido bórico e do borato de zinco nos compostos de polipropileno e palha de arroz ou pó de madeira, utilizando também um agente de acoplagem, a fim de melhorar a interação entre a carga e o polímero.

Eles verificaram que 25% de Hidróxido de Magnésio foram suficientes para reduzir efetivamente para 50% a inflamabilidade do composto sem o retardante de chama e que houve uma piora nas propriedades mecânicas dos compostos com retardante de chama comparados aos sem o retardante de chama, o que pode ser atribuído à pobre compatibilidade do retardante de chama adicionado ao o polímero, mas ao mesmo tempo verificou-se melhores propriedades comparadas ao polipropileno virgem [67].

2.5.2 NANOCOMPÓSITOS

Giannelis et al [38,45] estudaram os padrões de raios-X de vários tipos de estruturas e sugeriram que para as misturas imiscíveis polímeros/silicatos laminados de argilas orgânicas (OLS), a estrutura do silicato não é afetada pelo aquecimento e então, as características da reflexão basal OLS não mudam. Por outro lado, a expansão finita das camadas associadas às estruturas intercaladas resulta em uma nova reflexão basal que corresponde a uma galeria mais ampliada do híbrido intercalado. Em contraste, a separação extensiva das camadas da argila associada às estruturas esfoliadas rompe o agrupamento coerente das camadas da argila e resulta em um padrão de difração sem pico característico. Isto está resumido na Figura 2.13.

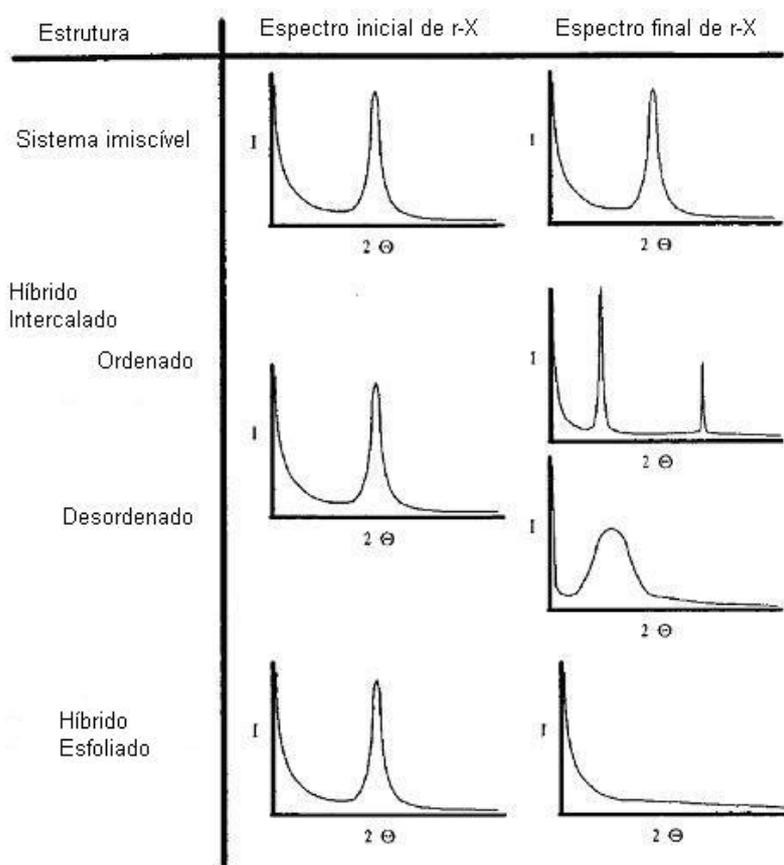


Figura 2.13: Representação esquemática dos padrões de raios-X esperados para vários tipos de estruturas híbridas [38, 45].

Zanetti et al [68] estudaram através da termogravimetria o comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos baseados em polipropileno/argila orgânica modificada com a amina octadecil protonada (C18) comparado aos microcompósitos baseados em argila modificada com a amina butil protonada (C4) e encontraram que no caso do nanocompósito, a temperatura na qual ocorre a volatilização é maior do que no caso dos microcompósitos.

Além disso, o processo de oxidação térmica dos polímeros é fortemente atrasado nos nanocompósitos, devido à alta produção da camada protetora (*char*) que age como uma barreira física [68].

Xu et al [69] realizaram estudos para a produção de nanocompósitos a partir de PP-montmorilonita orgânica ou PP-PP-g-MA-montmorilonita orgânica e verificaram que apenas na presença do PP-g-MA (polipropilenograftizado

com anidrido maleico) ocorreu a intercalação das macromoléculas entre as camadas da argila, produzindo um nanocompósito intercalado.

Através da análise de difração de raios-X, verificaram que houve um aumento no espaçamento entre as lamelas da argila, fato este, devido à forte interação entre a molécula polar do PP-g-MA e a camada do silicato. Quando eles utilizaram apenas PP na preparação, o fato das moléculas serem apolares, não permitiu que ocorresse a intercalação das mesmas entre as lamelas da argila.

Pode-se dizer que o PP-g-MA incorpora segmentos apolares do PP e o segmento polar do anidrido maleico graftizado e age como um compatibilizante entre o PP apolar e a montmorilonita organofílica [69].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRIMEIRA PARTE: COMPOSTOS PP/ATH E PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

3.1.1 TIPOS DE POLIPROPILENO EMPREGADOS NA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS PP/ATH

Inicialmente foram selecionados três tipos de polipropileno, da Polibrasil Resinas S.A.:

a) Prolen® TS 6100, homopolímero, de alta fluidez, com estabilização para uso geral e com distribuição normal de peso molecular; este tipo foi escolhido por ser o homopolímero mais usado em compostos e compósitos poliméricos para moldagem por injeção, devido ao seu índice de fluidez (16 g/10min, ASTM D-1238, condição: 230^oC/2,16 kg). A Tabela 3.1 apresenta as propriedades físicas do polipropileno TS 6100, fornecidas pelo fabricante.

b) Prolen® ZS 6100 – T, homopolímero, de altíssima fluidez, com estabilização para uso geral e com distribuição estreita de peso molecular; este tipo foi escolhido por ser um homopolímero de uso diferenciado em compostos e compósitos poliméricos, devido ao seu elevadíssimo índice de fluidez (70 g/10min, ASTM D-1238, condição: 230^oC/2,16 kg). A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físicas do polipropileno ZS 6100 – T, fornecidas pelo fabricante.

c) Prolen® VMT-6150-K, copolímero heterofásico contendo aproximadamente 9% de etileno, de alta fluidez, com estabilização para uso geral e com distribuição estreita de peso molecular; este tipo foi escolhido por ser um copolímero com boa resistência ao impacto e devido ao seu índice de fluidez (23 g/10min, ASTM D-1238, condição: 230^oC/2,16 kg). A Tabela 3.3 apresenta as propriedades físicas deste polipropileno, fornecidas pelo fabricante.

d) CP-495, copolímero com teor de etileno de 26%, fornecido pela Braskem S.A. com MFI (230°C/2.160g) = 17g/10min, obtido seguindo-se a Norma ASTM D-1238[71]. O teor de etileno foi calculado por FTIR com base em curva de calibração da referência [70].

Tabela 3.1: Propriedades Físicas do Polipropileno Prolen® TS 6100.

Produto: TS-6100			
Características: Homopolímero Processo: Extrusão/Fios e Fibras/ Injeção			
Aplicação: Filamentos contínuos lisos ou texturados, carpetes, artigos para tapeçaria e moldagem de peças e embalagens de paredes finas.			
Propriedades Típicas			
Propriedades	Método	Unidade	Valor
Índice de Fluidez	ASTM D-1238 (230°C/2,16Kg)	g/10min	16,0
Densidade	ASTM D-792	g/cm ³	0,905
Resistência à Tração	ASTM D-638 (50mm/min)	MPa	34,0
Módulo de Flexão	ASTM D-790 (Método I/A)	MPa	1300
Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe (23°C)	ASTM D-256	J/m	25,0
Temperatura de Amolecimento Vicat	ASTM D-1525	°C	152,0
Temperatura de Distorção ao Calor (HDT) 0,45 MPa 1,80 MPa	ASTM D-648	°C	105,0 57,0
Dureza Shore D	ASTM D-2240(1s)	-	70

Tabela 3.2: Propriedades Físicas do Polipropileno Prolen® ZS 6100T.

Produto: ZS-6100-T			
Características: Homopolímero		Processo: Extrusão/Ráfia	
Aplicação: Filamentos de título baixo			
Propriedades Típicas			
Propriedades	Método	Unidade	Valor
Índice de Fluidez	ASTM D-1238 (230°C/2,16Kg)	g/10min	70,0
Densidade	ASTM D-792	g/cm ³	0,905
Resistência à Tração	ASTM D-638 (50mm/min)	MPa	33,0
Módulo de Flexão	ASTM D-790 (Método I/A)	MPa	1250
Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe 23°C	ASTM D-256	J/m	25,0
Temperatura de Amolecimento Vicat	ASTM D-1525	°C	152,0
Temperatura de Distorção ao Calor (HDT) 0,45 MPa 1,80 MPa	ASTM D-648	°C	105,0 57,0
Dureza Shore D	ASTM D-2240 (1s)	-	70

Tabela 3.3: Propriedades Físicas do Polipropileno Prolen® VMT 6150K.

Produto: VMT-6150-K			
Características: Copolímero		Processo: Injeção	
Aplicação: Peças de paredes finas, utensílios domésticos, peças para indústria automobilística, etc.			
Propriedades Típicas			
Propriedades	Método	Unidade	Valor
Índice de Fluidez	ASTM D-1238 (230°C/2,16Kg)	g/10min	23,0
Densidade	ASTM D-792	g/cm ³	0,903
Resistência à Tração	ASTM D-638 (50mm/min)	MPa	26,0
Módulo de Flexão	ASTM D-790 (Método I/A)	MPa	1150
Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe 23°C -20°C	ASTM D-256	J/m	60,0 30,0
Temperatura de Amolecimento Vicat	ASTM D-1525	°C	148,0
Temperatura de Distorção ao Calor 0,45 MPa 1,80 MPa	ASTM D-648	°C	95,0 53,0
Dureza Shore D	ASTM D-2240 (1s)	-	67

3.1.2 HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

O Hidróxido de Alumínio escolhido para a realização do Projeto foi o Hydrogard GP, fornecido pela Alcoa Alumínio S.A. – Divisão Químicos.

Foram utilizadas duas amostras provenientes de dois lotes diferentes. A Tabela 3.4 apresenta os resultados das análises para as amostras de Hydrogard GP empregadas nos compostos poliméricos.

Tabela 3.4: Análise das amostras de Hydrogard GP – amostras empregadas na preparação dos compostos poliméricos PP/ATH.

	Amostra 1, lote 1	Amostra 4, lote 2
Al ₂ O ₃ (%)	65,03	64,64
SiO ₂ (%)	0,014	0,013
Fe ₂ O ₃ (%)	0,021	0,020
CaO (%)	0,027	0,024
Na ₂ O (%)	0,275	0,24
U110 (%)	0,23	0,26
LOI (%)	34,4	34,8
Insolúveis em ácido (%)	0,02	0,02
+ 325 # (%)	1,12	2,1
+ 400 # (%)	3,58	5,0
D10 (mm)	1,29	1,93
D50 (mm)	10,64	12,20
D90 (mm)	31,14	35,53

3.1.3 COMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS POLIPROPILENO/ATH

Visando principalmente o desempenho nos testes de inflamabilidade, para a preparação dos compostos poliméricos foi definida a faixa de teores de Hidróxido de Alumínio entre 40% e 60% (% em massa).

Foram realizados experimentos preliminares de processabilidade no Reômetro de Torque Haake para composições com 40%, 50% e 60% de hidróxido de alumínio. Também foram efetuados processamentos preliminares em uma extrusora rosca dupla de bancada, marca Perkin-Davis.

Na preparação dos compostos em escala de laboratório optou-se por dois teores de Hidróxido de Alumínio: 40% e 60%. Essas proporções foram empregadas em compostos poliméricos com todos os tipos de polipropileno previamente selecionados.

A estratégia de preparação de compostos polipropileno/ATH foi não introduzir modificações complementares via aditivação, evitando-se assim um acréscimo no custo do material carregado. Os polipropilenos foram utilizados com estabilização térmica básica adicionada pelo seu fabricante. Não foram realizados tratamentos superficiais no Hidróxido de Alumínio. Apenas em algumas composições foi incorporado 0,5% de estearato de cálcio (auxiliar de processamento/lubrificante), cujo uso é fortemente recomendado para a produção de compostos carregados empregando a matriz polimérica polipropileno.

No caso do copolímero CP-495, não foram realizados testes preliminares de processamento, sendo portanto, apenas realizado o processamento na escala de laboratório, para ambos os tipos de carga retardante de chama (ATH e Hidróxido de Magnésio).

3.1.4 TIPOS DE POLIPROPILENO UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

Para a preparação destes compostos, foram utilizados dois tipos de polipropileno, um homopolímero, TS-6100 e um copolímero CP-495, ambos já descritos anteriormente, cujos resultados foram comparados aos dos compostos com ATH.

3.1.5 HIDRÓXIDOS DE MAGNÉSIO ITAMAG 1100 E ITAMAG 1200

O Hidróxido de Magnésio foi fornecido pela empresa ITATEX e foi obtido a partir da magnesita. O processo de fabricação está depositado no INPI.

O ITAMAG 1100 corresponde ao Hidróxido de Magnésio revestido com vinilsilano (concentração nominal= 1%) e o ITAMAG 1200 é o Hidróxido de Magnésio revestido com amino silano (concentração nominal= 1%). A superfície específica do ITAMAG (Hidróxido de Magnésio) antes de submetê-lo ao processo de silanização é 18-22g/m². Os valores de D50%, D10% e D99%, obtidos no equipamento Cilas 1056 (Difração de Laser), antes de submetê-lo ao processo de silanização, são respectivamente: 3,25, 0,82 e 13,76 micrômetros.

3.1.6 COMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

Baseando-se nos testes realizados anteriormente e com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os resultados dos compostos produzidos com ATH, utilizou-se também neste caso, compostos com concentrações de carga retardante de chama de 40 e 60% (% de massa).

3.1.7 PROCESSAMENTO DOS COMPOSTOS PP/ATH E PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

A preparação inicial dos grânulos dos compostos poliméricos foi feita por extrusão. A moldagem de corpos de prova foi realizada através da moldagem por injeção.

a) PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO

Na preparação inicial dos grânulos dos compostos poliméricos foi empregada uma extrusora de rosca dupla, modular, interpenetrante, co-rotacional, modelo ZSK 30 (diâmetro $D = 30\text{mm}$ e $(L/D) = 35$), da marca Werner & Pfleiderer.

Foi montado um perfil de rosca adequado para a incorporação de elevados teores de carga particulada em matrizes poliméricas termoplásticas. A Figura 3.1 mostra o perfil de rosca especialmente montado para o desenvolvimento das composições utilizando os todos os tipos de polipropileno (TS-6100, ZS-6100-T, VMT-6150-K e o CP-495).

O polipropileno em grânulos foi introduzido no funil de alimentação da extrusora de rosca dupla, sendo a sua dosagem rigorosamente controlada por um alimentador vibratório (alimentador específico para polímeros na forma de grânulos). A carga retardante de chama particulada hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio foi introduzida no quinto barril, sendo que nessa posição de incorporação o polímero já está no estado fundido. O teor de Hidróxido de Alumínio ou de magnésio foi rigorosamente controlado por um alimentador gravimétrico lateral, específico para materiais particulados. Na Figura 3.1 pode ser observado que após a inclusão do hidróxido de alumínio ou de magnésio, o perfil de roscas contém inicialmente elementos de condução, na seqüência contém elementos de mistura intensiva, seguidos novamente por elementos de transporte,

que se posicionam também na zona de degasagem e que vão até a matriz da extrusora.

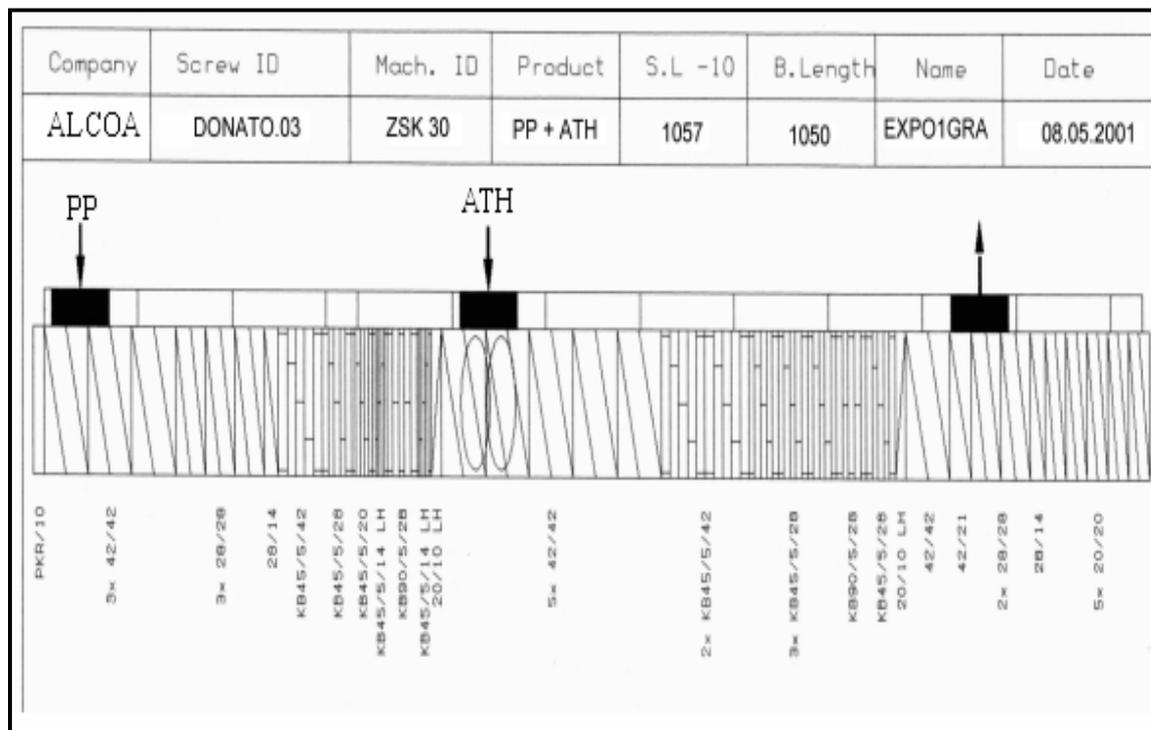


Figura 3.1: Perfil de rosca montado para a preparação de grânulos dos compostos PP/ATH e PP/Hidróxido de Magnésio na Extrusora de rosca dupla modular Werner & Pfleiderer ZSK 30.

Foram preparados aproximadamente 3,5kg de cada composto polimérico.

As condições médias de preparação dos compostos polipropileno/ATH estão apresentadas na Tabela 3.5 e foram definidas através de experimentos com a finalidade da obtenção das condições mais apropriadas para os respectivos materiais.

Tabela 3.5: Condições de Processamento para a Preparação dos Compostos PP/ATH na Extrusora de rosca dupla Werner & Pfeleiderer – ZSK 30.

Variáveis do Processamento por Extrusão	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Matriz
Perfil médio de temperatura para os polipropilenos homopolímeros)(TS-6100 e ZS-6100-T) (°C)	170-185	200	200	200	200	200-205
Perfil médio de temperatura para o polipropileno copolímero (VMT-6150K) (°C)	175-180	195	195	195	195	195-200
Perfil médio de temperatura para o reprocessamento dos compostos poliméricos (°C)	175	195	195	195	195	195
Perfil médio de temperatura para o polipropileno copolímero (CP-495) (°C)	175	200	195	190	190	190
Temperatura do fundido (°C)	205-215 (homopolímeros); 200-210 (VMT-6150K); 196 (CP-495)					
Rotação da rosca (rpm)	200					
Torque (%)	40-50					
Vazão de alimentação (kg/h)	10					

Tabela 3.6: Condições de Processamento para a preparação dos compostos polipropileno (TS-6100 ou CP-495)/Itamag 1100 na Extrusora de rosca dupla Werner & Pfleiderer – ZSK 30.

Variáveis do Processamento por Extrusão	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Matriz
Perfil médio de temperatura para o polipropileno homopolímero (TS-6100) e copolímero (CP-495) (°C)	175	185	195	210	190	190
Rotação da rosca (rpm)	200					
Torque (%)	48-54 (TS-6100) e 39-48 (CP-495)					
Vazão de alimentação (kg/h)	10					

Tabela 3.7: Condições de Processamento para a preparação dos compostos polipropileno (TS-6100 ou CP-495)/Itamag 1200 na Extrusora de rosca dupla Werner & Pfleiderer – ZSK 30.

Variáveis do Processamento por Extrusão	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Matriz
Perfil médio de temperatura para o polipropileno homopolímero (TS-6100) e copolímero (CP-495) (°C)	175	185	195	210	190	190
Rotação da rosca (rpm)	200					
Torque (%)	50-62 (TS-6100) e 40-52 (CP-495)					
Vazão de alimentação (kg/h)	10					

Não foi possível a obtenção dos valores das temperaturas dos fundidos.

b) MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Na injeção dos compostos polipropileno/ATH e polipropileno/Hidróxido de Magnésio utilizou-se uma injetora Arburg 270V/300-120, completamente automatizada, com capacidade de injeção de 54cm^3 e diâmetro de rosca de 25mm .

As condições para a injeção dos corpos de prova dos compostos polipropileno (TS-6100, ZS-6100-T e VMT-6150-K) com Hydrogard GP e com Hidróxido de Magnésio estão apresentadas na Tabela 3.8 e também foram definidas através de experimentos, visando a obtenção das melhores condições e posteriormente, dos melhores resultados nos ensaios realizados utilizando-se o material preparado.

Tabela 3.8: Condições empregadas para a injeção dos corpos de prova dos compostos polipropileno (TS-6100, ZS-6100-T e VMT-6150-K) com ATH e com Hidróxido de Magnésio, na injetora Arburg 270V/300-120.

<i>Variáveis da Moldagem por Injeção*</i>	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 2</i>	<i>Zona 3</i>	<i>Zona 4</i>	<i>Zona 5</i>
<i>Perfil médio de temperatura (°C)</i>	175-180	190	195	200	205
<i>Pressão de injeção (bar)</i>	500				
<i>Temperatura do molde (°C)</i>	45				
<i>Tempo de recalque (s)</i>	15				
<i>Tempo de resfriamento no molde (s)</i>	25				

* Bico de injeção sempre trabalhando encostado no molde.

As condições para a injeção dos corpos de prova dos compostos polipropileno (CP-495)/ATH e polipropileno (CP-495 e TS-6100)/Itamag (1100 e 1200) estão apresentadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Condições empregadas para a injeção dos corpos de prova dos compostos polipropileno (CP-495)/ATH e polipropileno (CP-495)/Itamag (1100 e 1200), na injetora Arburg 270V/300-120.

<i>Variáveis da Moldagem por Injeção*</i>	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 2</i>	<i>Zona 3</i>	<i>Zona 4</i>	<i>Zona 5</i>
<i>Perfil médio de temperatura (°C)</i>	180	185	195	200	200
<i>Pressão de injeção (bar)</i>	600 (Hydrogard GP) e 570 (Itamag 1100 e 1200)				
<i>Temperatura do molde (°C)</i>	60				
<i>Tempo de recalque (s)</i>	12				
<i>Tempo de resfriamento no molde (s)</i>	27				

* Bico de injeção sempre trabalhando encostado no molde.

3.1.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS PP/ATH E PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

Foram realizados os seguintes ensaios e caracterizações em corpos de prova injetados a partir dos grânulos dos compostos poliméricos obtidos por extrusão:

a) ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS

a.1) DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)

As análises de DSC foram realizadas no aparelho DSC 2010 da TA Instruments iniciando-se na temperatura ambiente e atingindo a temperatura de 210°C, com uma razão de aquecimento de 20°C/min. Através do uso do acessório

de Resfriamento LNCA (Liquid Nitrogen Cooling Accessory) realizou-se a isoterma de 8 minutos, nesta última temperatura. A seguir, as amostras dos compostos foram resfriadas até a temperatura ambiente e novamente aquecimento até 210°C, com a taxa de resfriamento e aquecimento de 20°C/min.

a.2) TG (Termogravimetria)

A ocorrência ou não de perda de água durante a preparação dos compostos poliméricos por extrusão foi avaliada pela técnica de caracterização termogravimetria (TG), com medidas realizadas da temperatura ambiente até 500°C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com uma razão de aquecimento de 10°C/min em um aparelho DuPont, modelo HiRes TGA 2950.

Foram obtidas curvas TG para os hidróxidos de alumínio e magnésio puros e para todos os compostos poliméricos preparados. A determinação da perda de água (expressa em %) foi feita em relação aos comportamentos dos hidróxidos de alumínio e magnésio puros, respectivamente.

a.3) Temperatura de Amolecimento Vicat

Os ensaios de Ponto de Amolecimento Vicat foram realizados em um aparelho Vicat/HDT CEAST, segundo a norma ASTM – D1525.[70]

a.4) Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT)

Os ensaios de Temperatura de Deflexão ao Calor foram realizados em um aparelho Vicat/HDT CEAST, segundo a norma ASTM – D648. [71]

a.5) DMTA (Análise Termodinâmico-Mecânica)

As análises de DMTA foram realizadas no aparelho Rheometric Scientific versão 5.41 utilizando-se Clamp Torque de 25 Nm, Dual Cant., Frequência de 1Hz, Strain x4, DMTA Head Standard, em um intervalo de temperatura entre -50°C e 100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

b) ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPOSTOS

b.1) Ensaio de Tração

Os ensaios de Tração foram realizados em uma Máquina Universal Instron 5500R a uma velocidade de 50mm/min seguindo-se a Norma ASTM – D638. [72]

b.2) Ensaio de Flexão

Os ensaios de Flexão em três pontos foram realizados em uma Máquina Universal Instron 5500 seguindo-se a Norma ASTM – D 790. [73]

b.3) Ensaio de Impacto

Os ensaios de Impacto foram realizados em uma Máquina de impacto Ceast, utilizando-se um martelo de 2,75J, na temperatura ambiente, seguindo-se a

Norma ASTM – D256 de Impacto IZOD, com e sem entalhe frontal. [74]

c) ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE INFLAMABILIDADE DOS COMPOSTOS

c.1) Ensaio de Queima Vertical: realizado segundo a norma UL – 94 em Câmara de Inflamabilidade Atlas, da Alcoa Alumínio S.A. – Divisão Químicos.[75]

c.2) Ensaio de Índice Limite de Oxigênio: realizado segundo a norma ASTM D-2863. [76] Foi utilizado um Analisador de Índice de Oxigênio Tinus Olsen.

d) ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS

d.1) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este estudo foi realizado utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss DSM 940A com WD=25mm, EHT=20KV e magnitudes 250x20 μ , 500x20 μ , 1500x20 μ , 2000x20 μ , 5000x20 μ e 10000x20 μ .

As amostras foram obtidas através da fratura criogênica dos corpos de prova de impacto.

Para o Hidróxido de Magnésio utilizou-se MEV/EDS para verificar a presença do agente de acoplamento, confirmando o tratamento superficial comercial desta carga retardante de chama.

3.2 SEGUNDA PARTE: NANOCOMPÓSITOS

3.2.1 TIPOS DE POLIPROPILENO EMPREGADOS NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PP/ARGILA ORGÂNICA

Os materiais fornecidos pela Basell Poliolefinas estão apresentados nas Tabelas 3.10, 3.11 e 3.12.

Tabela 3.10: Polipropileno (Homopolímero).

Material	Índice de Fluidez (MFI) (g/10min)
Hostalen PP YD 50G	0.5
Moplen HP 501L	6.1
Moplen HP 400R	21.4
Hifax 7217*	23.5 (com ampla distribuição de peso molecular)

*(necessita Irganox B225 (0.1%) como antioxidantes, fornecidos pela Ciba Specialty Chemicals e o Estearato de Cálcio (500ppm) fornecido pela Riedel-deHaën como um anti-ácido, cujo resultado da análise é apresentado na Tabela 3.12.

Tabela 3.11: Polipropileno (Copolímero) *in situ blends*.

Material	MFI (g/10min)	XS*	Razão I.V.**
Hostalen PP 861	0.4	15	1.2
Moplen EP 440G	1.5	17	1.2
Moplen EP 540N	12.2	15	2
Moplen EP 548S	41.3	15	2.4
Hifax SP 179	8.1	23	2.2

*XS = % solúvel em ortoxileno a 23°C e **Razão I.V. = Relação entre a Viscosidade Intrínseca das frações do copolímero e das frações do homopolímero.

Polibond 3200 (PP-g-MA – polipropileno grafitizado com anidrido maleico) (16% de anidrido maleico e MFI = 110g/10min) da Crompton que foi utilizado em uma porcentagem de 7 w%

Tabela 3.12: Resultados da análise do Estearato de Cálcio.

Material	Quantidade (%)
Cálcio	6.6-7.4
Teor de cinzas	Max 10
Perdas com a secagem (105°C, 3h)	Max 3
Ácido livre (Ácido Esteárico)	Max 0.3
Metal Pesado (Pb)	Max 0.004
Cloreto (Cl)	Max 0.02
Sulfato (SO ₄)	Max 0.1

3.2.2 ARGILA ORGÂNICA

A Cloisite 20A da Southern Clay Products, foi utilizada a uma porcentagem de 5 w%. A estrutura química do modificador orgânico da Cloisite 20A está apresentada na Figura 3.2.

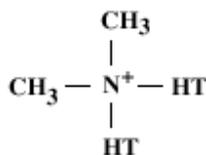


Figura 3.2: Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite 20A (2M2HT- dimetil, *dihydrogenated tallow*, amônio quaternário), onde HT é a cera hydrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) e o ânion é o Cloreto.

3.2.3 COMPOSIÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS UTILIZANDO-SE REÔMETRO DE TORQUE

Após a análise térmica dos vários tipos de polipropileno e da argila, foram realizados experimentos utilizando o Reômetro de Torque Brabender, em três temperaturas diferentes (170°C, 180°C e 190°C), sendo que para todas as temperaturas foram realizados dois experimentos, um com tempo de residência de 5 minutos e o outro de 10 minutos, todos com velocidade de rotação de 50rpm, a fim de simular as condições de extrusão às quais o material seria submetido.

Para isto, utilizou-se o Polibond 3200 puro e também foram feitos concentrados (Masterbatches) com 40% de Cloisite20A e 60% de Polibond 3200 (em massa).

As Tabelas 3.13 e 3.14 apresentam os nomes dados ao Polibond 3200 e aos concentrados utilizados nos experimentos com o Reômetro de Torque, respectivamente, de acordo com a temperatura e o tempo de residência no mesmo.

Tabela 3.13: Nomes dados ao Polibond 3200, temperaturas e tempos de residência de cada material utilizado no Reômetro de Torque.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
Polibond 3200	----	----
Poli A	170°C	5
Poli B	170°C	10
Poli C	180°C	5
Poli D	180°C	10
Poli E	190°C	5
Poli F	190°C	10

Tabela 3.14: Nomes dados aos concentrados (Polibond 3200 (60%)+ Cloisite 20A (40%)), temperaturas e tempos de residência de cada material utilizado no Reômetro de Torque.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de Residência (min)
Conc 1	190°C	10
Conc 2	190°C	5
Conc 6	180°C	10
Conc 3	180°C	5
Conc 5	170°C	10
Conc 4	170°C	5

Após a caracterização destes materiais, simulou-se o processamento de uma composição, contendo 88% de Polipropileno Moplen HP 501L com 7% de Polibond 3200 e 5% de argila, também utilizando-se o Reômetro de Torque Brabender, a 180°C, por um tempo de 5 min e com velocidade de rotação de 50rpm.

3.2.4 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS UTILIZANDO EXTRUSORA

Para o processamento dos nanocompósitos utilizou-se a extrusora de rosca dupla co-rotacional Leistritz ZSE 27HP40D e três tipos de perfil de rosca, sendo que o primeiro correspondia apenas a um perfil, no qual foram processados o concentrado (*masterbatches*), os nanocompósitos e as respectivas matrizes poliméricas, chamado Basell 1 (Figura 3.3). O segundo, chamado Basell 2, correspondia a um perfil de rosca próprio para a produção dos concentrados (*masterbatches*) (Figura 3.4) e um outro para a produção dos nanocompósitos e as respectivas matrizes poliméricas (Figura 3.5) e o terceiro, chamado Basell 3,

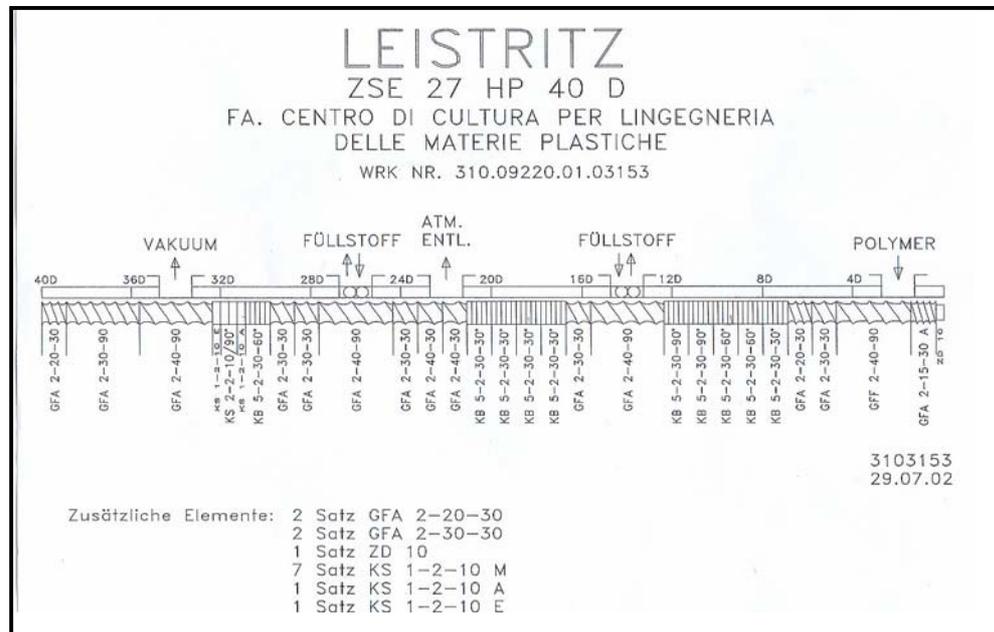


Figura 3.4: Perfil de rosca utilizado para a produção dos concentrados (*masterbatches*), nos perfis Basell 2 e Basell 3.

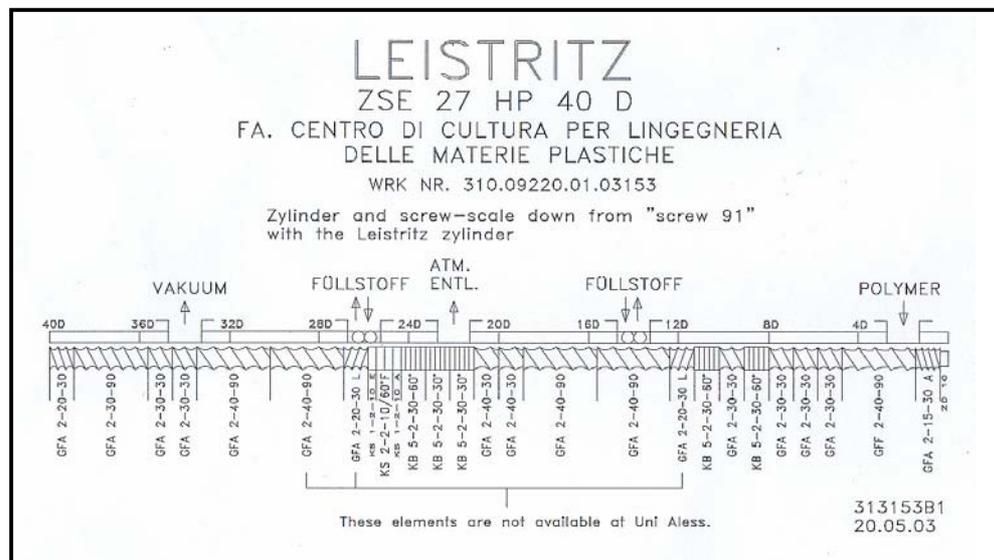


Figura 3.5: Perfil de rosca utilizado para a produção dos nanocompósitos e das respectivas matrizes poliméricas, no perfil Basell 2.

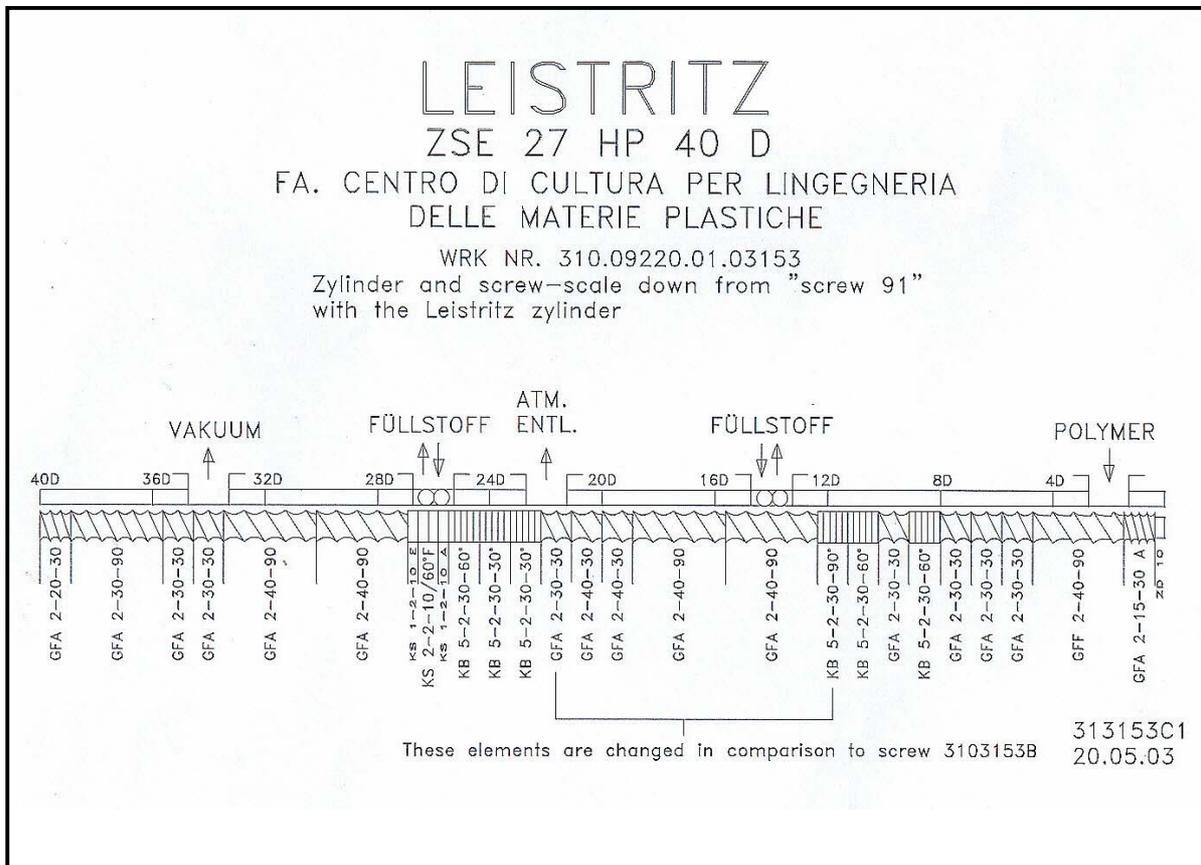


Figura 3.6: Perfil de rosca utilizado para a produção dos nanocompósitos e das respectivas matrizes poliméricas no perfil Basell 3.

As Tabelas 3.15 a 3.17 apresentam as condições de processamento dos nanocompósitos.

Tabela 3.15: Condições de processamento para a preparação dos compostos polipropileno/argila orgânica na Extrusora de rosca dupla Leistritz 27HP40D com o perfil de rosca Basell 1.

Variáveis de Processamento por Extrusão (Basell 1)	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Matriz
Perfil médio de temperatura para o concentrado (°C)	190	195	195	200	195	195	200	200	185	181
Perfil médio de temperatura para os nanocompósitos (°C)	195	195	195	200	200	200	210	210	220	220
Perfil médio de temperatura para as matrizes (°C)	195	195	195	200	200	200	210	210	220	220
Temperatura do fundido (°C)	180 (concentrado) e 209-226 (nanocompósitos e matrizes)									
Rotação da rosca (rpm)	400									
Torque (%)	30 (concentrado) e 24-50 (nanocompósitos e matrizes)									
Vazão de alimentação (kg/h)	8 (concentrado) e 12 (nanocompósitos e matrizes)									

Tabela 3.16: Condições de processamento para a preparação dos compostos polipropileno/argila orgânica na Extrusora de rosca dupla Leistritz 27HP40D com o perfil de rosca Basell 2.

Variáveis de Processamento por Extrusão (Basell 2)	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Matriz
Perfil médio de temperatura para o concentrado (°C)	195	195	200	200	200	195	195	190	190	185
Perfil médio de temperatura para os nanocompósitos (°C)	200- 225	200- 225	185- 210	185- 210	185- 210	185- 210	175- 200	175- 200	175- 200	185- 210
Perfil médio de Temperatura para as matrizes (°C)	200- 225	200- 225	185- 210	185- 210	185- 210	185- 210	175- 200	175- 200	175- 200	185- 210
Temperatura do fundido (°C)	195 (concentrado) e 190-218 (nanocompósitos e matrizes)									
Rotação da rosca (rpm)	400									
Torque (%)	22 (concentrado) e 23-48(nanocompósitos e matrizes)									
Vazão de alimentação (kg/h)	7 (concentrado) e 10 (nanocompósitos e matrizes)									

Tabela 3.17: Condições de processamento para a preparação dos compostos polipropileno/argila orgânica na Extrusora de rosca dupla Leistritz 27HP40D com o perfil de rosca Basell 3.

Variáveis de Processamento por Extrusão (Basell 3)	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Matriz
Perfil médio de temperatura para o concentrado (°C)	200	200	210	210	210	210	200	200	190	195
Perfil médio de temperatura para os nanocompósitos (°C)	200- 220	200- 210	185- 205	185- 205	185- 205	185- 205	175- 195	175- 195	175- 195	175- 205
Perfil médio de temperatura para as matrizes (°C)	200- 220	200- 210	185- 205	185- 205	185- 205	185- 205	175- 195	175- 195	175- 195	175- 205
Temperatura do fundido (°C)	199 (concentrado) e 186-209 (nanocompósitos e matrizes)									
Rotação da rosca (rpm)	400									
Torque (%)	19 (concentrado) e 18-34(nanocompósitos e matrizes)									
Vazão de alimentação (kg/h)	7 (concentrado) e 10 (nanocompósitos e matrizes)									

Com o perfil de roscas Basell 3 foram processadas apenas 3 composições dos nanocompósitos utilizando os polipropilenos MPHP 400R, MPEP 440G e MPEP 548S.

3.2.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA ESTRUTURA DOS MATERIAIS UTILIZADOS E PREPARADOS NO ESTUDO

a) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizadas análises de Calorimetria Exploratória diferencial (DSC) utilizando N₂ como atmosfera dinâmica de 30°C a 200°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min seguida de uma rampa de resfriamento de 10°C/min de 200°C a -60°C e de um outro aquecimento até 200°C utilizando a mesma rampa de aquecimento já considerada, em um instrumento DSC Q1000 da TA Instruments de todos os polímeros recebidos com a finalidade de verificar seus respectivos comportamentos térmicos, em seguida, de todos os compostos produzidos utilizando-se o Reômetro de Torque Brabender e finalmente de todos os nanocompósitos e matrizes processados na extrusora de rosca dupla Leistritz.

b) Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram obtidas utilizando atmosfera dinâmica de ar e N₂ (30mL/min) de 50°C a 800°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min em um instrumento Pyris 1 TGA da Perkin Elmer (PE) e utilizando um fluxo de 40mL/min de ar na balança e um fluxo de ar ou N₂ de 60mL/min na amostra no mesmo intervalo de temperatura e com a mesma rampa de aquecimento em um instrumento TGA Q500 da TA Instruments (TA), com a finalidade de verificar o erro experimental obtido nas análises realizadas nos dois instrumentos. Este estudo foi realizado com todos os materiais recebidos. Em seguida, realizou-se a análise com os materiais produzidos utilizando-se o Reômetro de Torque

Brabender e finalmente, com os materiais processados na extrusora de rosca dupla Leistritz.

c) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas utilizando-se um Espectrômetro Spectrum GX FT-IR System da Perkin Elmer e no intervalo entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} , para todos os materiais obtidos no Reômetro de Torque e também de todos processados na extrusora de rosca dupla Leistritz.

d) Difractometria de raios-X

As análises de raios-X foram obtidas utilizando-se um Difractômetro tipo XPERT nº1, com anodo de Cu, com monocromador e foram realizadas no intervalo de 2θ entre 2° e 12° , com taxa de variação de ângulo de $0,02^\circ$.

Realizou-se este estudo para todos os compostos obtidos utilizando-se o Reômetro de Torque e a Extrusora de rosca dupla Leistritz.

3.2.6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE INFLAMABILIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS

a) Ensaio de Queima Vertical:

Realizado segundo a ASTM D-3801.[77]

b) Calorimetria de Cone:

Os ensaios foram realizados segundo os critérios da norma ISO 5660. [78, 79]

3.2.7 ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO-MECÂNICO DOS NANOCOMPÓSITOS PROCESSADOS NA EXTRUSORA LEISTRITZ E INJETADOS

O estudo dos comportamentos mecânico e térmico dos compostos processados na extrusora Leistritz e injetados foi totalmente realizado na própria empresa fornecedora de matéria-prima para a realização deste estudo, bem como todo o processo de injeção foi realizado na própria empresa.

a) Caracterização Físico-Mecânica

Os corpos de prova foram acondicionados segundo a Norma ISO 294 [80, 81, 82] e ISO 291 [83], por no mínimo 40 horas a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50\pm 5\%$ de umidade relativa.

a.1) Determinação das Propriedades de flexão

Utilizou-se a Norma ISO 178 [84] para a determinação das propriedades de flexão.

a.2) Determinação da Resistência ao Impacto

Os testes de Impacto foram avaliados segundo a Norma ISO 180 [85].

a.3) Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT)

Os testes foram realizados de acordo com a Norma ISO 75 [86].

a.4) Estudo da Estabilidade Dimensional e Coeficiente Linear de Expansão Térmica (CLTE) das amostras

A estabilidade dimensional das amostras foi avaliada através dos efeitos de encolhimento durante a fase de resfriamento tanto no comprimento como na espessura das amostras e o coeficiente linear de expansão térmica (CLTE) em concordância com a norma ASTM D-696 [87].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRIMEIRA PARTE: COMPOSTOS COM RETARDANTES DE CHAMA

4.1.1 Caracterização Térmica

a) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 4.1 e 4.2 correspondem às curvas DSC dos compostos de Polipropileno/ATH produzidos utilizando a extrusora de bancada. Os valores das temperaturas de fusão no primeiro e no segundo aquecimento estão apresentados na Tabela 4.1.

As Figuras 4.3 a 4.5 apresentam alguns exemplos de curvas DSC típicas dos compostos de Polipropileno/ATH, Polipropileno/Itamag 1100 e Polipropileno/Itamag 1200 processados utilizando-se a extrusora dupla-rosca Werner & Pfeleiderer. Demais curvas DSC podem ser encontradas no Anexo A.

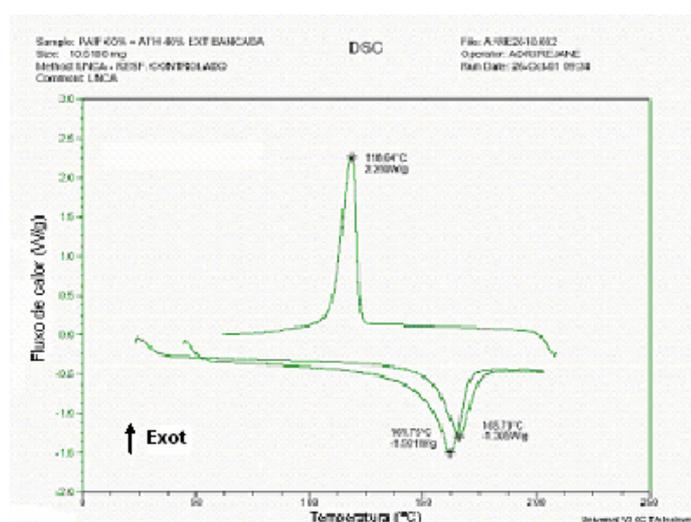


Figura 4.1: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora de bancada.

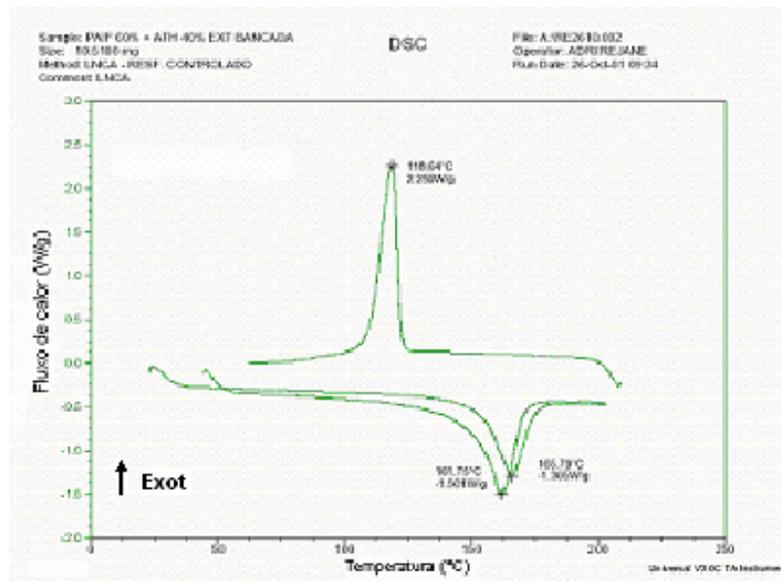


Figura 4.2: Curva DSC do composto ZS-6100T (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora de bancada.

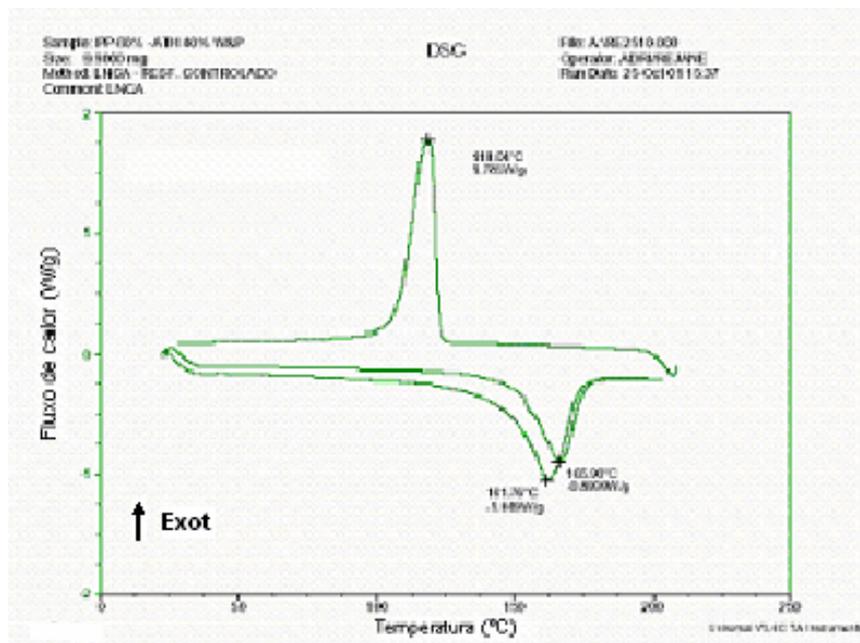


Figura 4.3: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

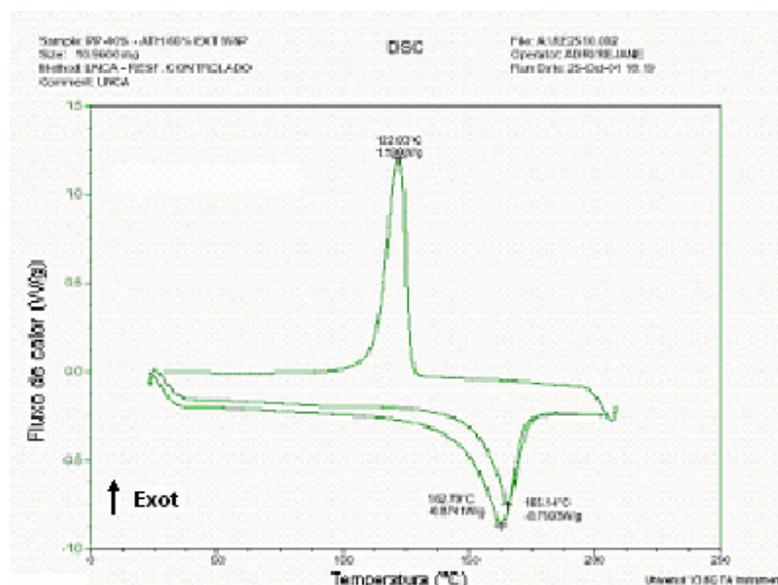


Figura 4.4: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

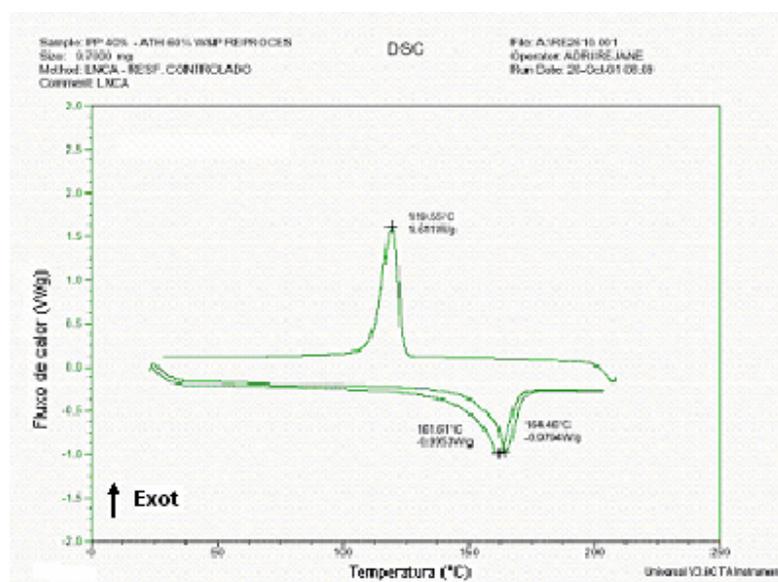


Figura 4.5: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+ATH (60%) reprocessado, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos compostos preparados utilizando os polipropilenos homopolímeros TS-6100-P, ZS-6100-T e os polipropilenos copolímeros VMT-6150-K e CP-495 e suas respectivas temperaturas de

Cristalização (T_c), Fusão no primeiro aquecimento (T_{m1}) e Fusão no segundo aquecimento (T_{m2}). Todas as análises foram realizadas em duplicatas, com a finalidade de comprovação dos resultados obtidos.

Tabela 4.1: Relação dos compostos preparados utilizando os polipropilenos homopolímeros TS-6100-P, ZS-6100-T e o polipropileno copolímero VMT-6150-K e suas respectivas temperaturas de Cristalização (T_c), Fusão no primeiro aquecimento (T_{m1}) e Fusão no segundo aquecimento (T_{m2}).

Material	Temperatura de Cristalização (T_c) (°C)	Temperatura de Fusão 1 (T_{m1}) (°C)	Temperatura de Fusão 2 (T_{m2}) (°C)
TS-6100(60%)+ATH(40%) Bancada	119,5	166,1	162,3
ZS6100(60%)+ATH(40%) Bancada	118,6	165,8	161,8
TS-6100(60%)+ATH(40%) W&P	118,0	165,9	161,7
TS-6100(40%)+ATH(60%) W&P	122,0	165,0	162,7
TS-6100(40%)+ATH(60%) reprocessado	119,6	164,5	161,6
ZS-6100(60%)+ATH(40%) W&P	114,4	165,7	161,5
ZS-6100T(40%)+ATH(60%) W&P	121,1	165,8	161,6
ZS6100T(40%)+ATH(60%) reprocessado	120,9	165,3	161,5
VMT-6150K(60%)+ATH(40%) W&P	113,6	168,7	162,3
VMT-6150(40%)+ATH(60%) W&P	115,6	164,9	162,0
VMT-6150(40%)+ATH(60%) reprocessado	117,1	166,0	162,7
VMT-6150K(40%)+ATH(60%)+estearato de Calcio (0,5%) extrusora W&P	115,7	165,6	161,7
CP-495(60%)+ATH(40%) W&P	121,5	164,0 e 164,6	163,0
CP-495(40%)+ATH(60%) W&P	121,3	163,2	162,3
TS-6100(60%)+Itamag 1100(40%) W&P	124,8 e 124,0	162,4	161,2
TS-6100(40%)+Itamag 1100(60%) W&P	125,0	162,2	161,6
TS-6100(60%)+Itamag 1200(40%) W&P	121,6	162,5	160,6
TS-6100(40%)+Itamag 1200(60%) W&P	125,0	162,2	161,6
CP-495(60%)+Itamag 1100(40%) W&P	122,5	164,7	163,8
CP-495(40%)+Itamag 1100(60%) W&P	123,6 e 124,4	162,0 e 164,0	163,8
CP-495(60%)+Itamag 1200(60%) W&P	119,6	165,2	163,4
CP-495(40%)+Itamag 1200(60%) W&P	119,9	164,2	163,0

Com relação à extrusora de bancada, o composto contendo o polipropileno homopolímero TS-6100-P apresentou as temperaturas de cristalização, de fusão no primeiro aquecimento e de fusão no segundo aquecimento, inferiores de um valor de aproximadamente 1°C, quando comparado ao composto contendo o polipropileno homopolímero com alto índice de fluidez ZS-6100-T.

No caso da extrusão na extrusora de rosca dupla W&P, os compostos apresentaram temperaturas de cristalização inferiores de aproximadamente 1°C para o caso do polipropileno homopolímero TS-6100-P e de aproximadamente 4°C para o caso do polipropileno homopolímero com alto índice de fluidez ZS-6100-T, quando comparadas às T_c's dos polímeros processados na extrusora de bancada.

As composições contendo 60% de ATH apresentaram Temperaturas de Cristalização maiores quando comparadas às composições contendo 40% de ATH. Estas mesmas composições apresentaram piores resultados com relação ao comportamento mecânico, também devido à grande quantidade de carga retardante de chama.

Em relação à matriz polimérica pura, constatou-se que a incorporação das cargas retardantes de chama aumentou a Temperatura de cristalização do polímero nos compostos, isto é, as cargas retardantes de chama apresentaram efeito nucleante, similar ao talco [7].

As composições que sofreram reprocessamento apresentaram Temperaturas de Cristalização intermediárias às Temperaturas de Cristalização das duas composições para os casos do polipropileno homopolímero TS-6100-P e do polipropileno homopolímero com alto índice de fluidez ZS-6100-T e superior à Temperatura de Cristalização das outras duas composições quando comparadas às mesmas, no caso do polipropileno copolímero VMT-6150-K.

No caso da composição na qual foi incorporado 0,5% de estearato de cálcio, não houve aparentes modificações nas temperaturas, quando comparadas à composição que foi apenas processada, sem a incorporação do mesmo.

Para o CP-495, as temperaturas de cristalização foram superiores quando comparadas ao copolímero VMT-6150-K.

Nos resultados de DSC, obtidos para amostras extraídas de corpos de prova injetados, houve uma pequena variação na % de cristalinidade absoluta da matriz polimérica e um ligeiro incremento na temperatura de fusão cristalina, em relação ao termoplástico puro. Comparado aos dois “polipropilenos homopolímeros” empregados nesta Tese, o “PP copolímero” VMT-6150K é menos cristalino. Daí, ter apresentado uma resistência ao impacto superior, mas uma menor rigidez previsível e um pior comportamento nos ensaios térmicos. Este resultado também é apresentado pelo copolímero CP-495 que comparado ao homopolímero TS-6100 também apresentou resistência ao impacto superior para ambas as cargas retardantes de chama (ATH e Hidróxidos de Magnésio).

b) Termogravimetria (TG)

As Figuras 4.24 a 4.38 apresentam as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) das composições produzidas e também da carga retardante de chama ATH pura, a fim de determinar relativamente, se houve ou não perda de água durante o processamento dos compostos. Demais curvas TG e DTG podem ser encontradas nos Anexos B e C.

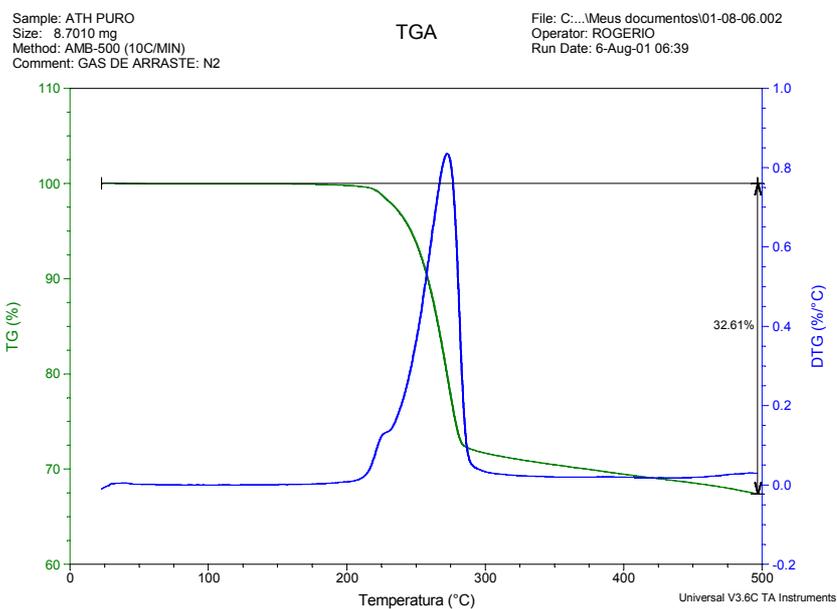


Figura 4.6: Curva TG da ATH pura.

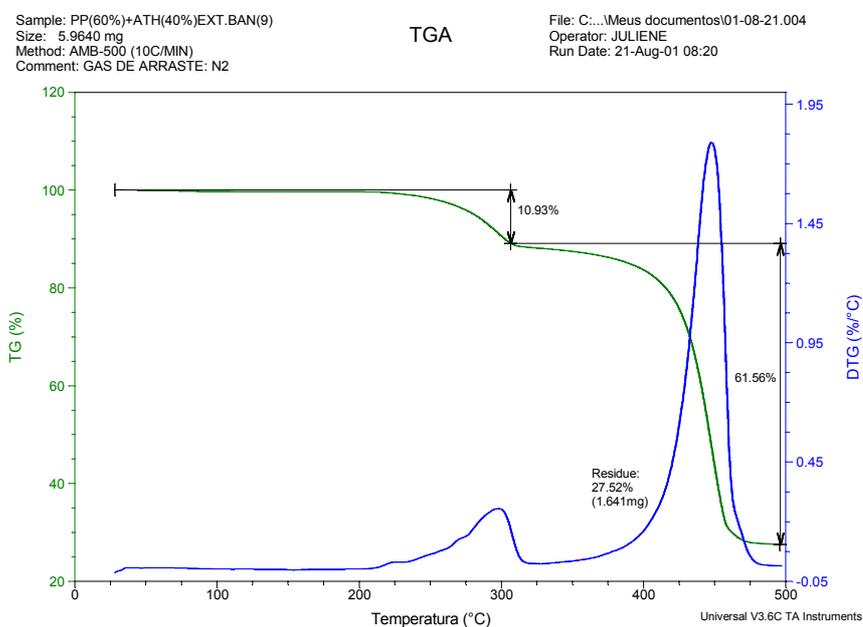


Figura 4.7: Curva TG do composto TS-6100 (60%) + ATH (40%) processado na extrusora de bancada.

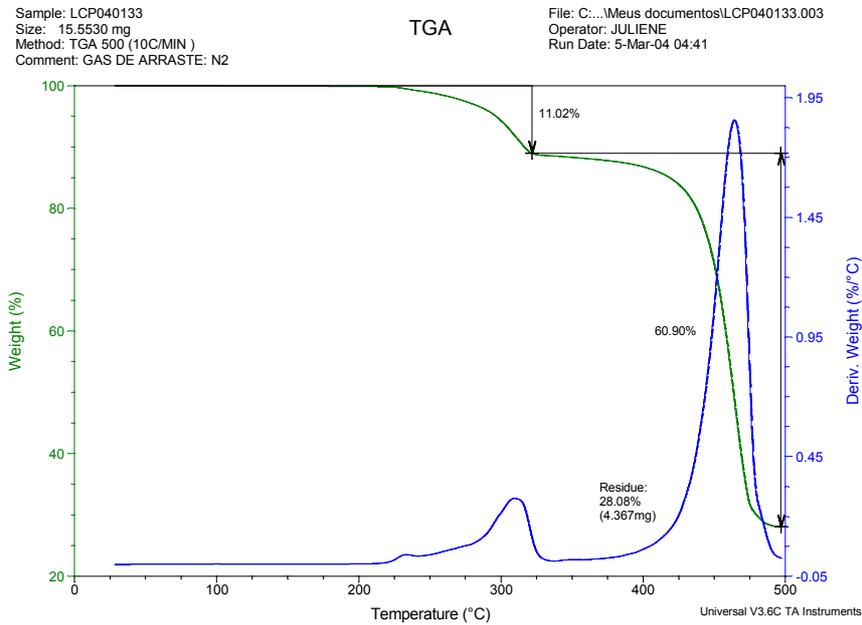


Figura 4.8: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (60%) + ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

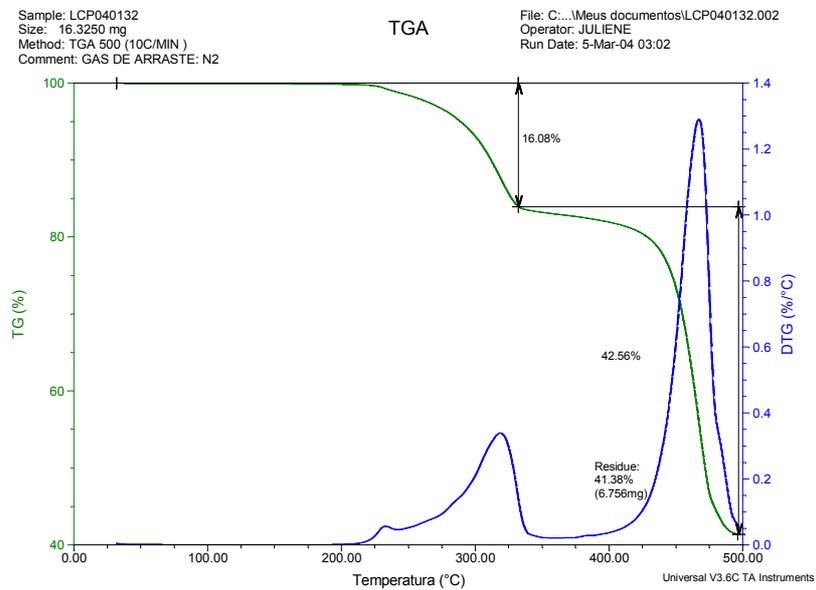


Figura 4.9: Curvas TG e DTG do composto CP-495 + ATH (40/60) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

A Tabela 4.2 apresenta os valores da porcentagem de perda de água dos compostos durante o processamento por extrusão dos mesmos.

Tabela 4.2: Valores de perda de água (%) dos compostos, ocorrida durante o processamento por extrusão dos mesmos.

Material	Perda de água no processamento (%)*
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	0,11
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	**
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora W& P	0,23
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W& P	0,58
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	**
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	0,13
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	0,49
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	1,23
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	**
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	**
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	**
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P com 0,5% de estearato de cálcio	**
CP- 495 (60%) +ATH (40%) extrusora W&P	0,09
CP- 495 (40%) +ATH (60%) extrusora W&P	0,59

*Calculada com base na composição nominal do composto e tendo como referência a perda de água da ATH Hydrogard GP (base úmida).

**perda de água superior ao valor teórico previsto no critério adotado, admitida como resultante de pequenas variações da composição nominal do composto (composição real com maior teor de carga retardante de chama).

Os resultados de Termogravimetria foram muito importantes para indicar a severidade do processamento, com referência principalmente ao perfil de temperatura durante a extrusão para a incorporação do hidróxido de alumínio na

matriz polimérica polipropileno. A ATH empregada perdeu 29,5% de água a 310°C, que foi a referência para os valores mostrados na Tabela 4.2. A ATH idealmente pura deveria apresentar uma perda de água de 34,6% [29].

Como mencionado anteriormente nos Fundamentos teóricos e em Materiais e Métodos, o processamento ideal de composições poliméricas contendo o Hidróxido de Alumínio não pode ultrapassar a temperatura onde ocorre o início da perda de água desta carga retardante de chama e supressora de fumaça.

De um modo geral, em todos os compostos desenvolvidos houve uma perda de água considerada baixa. Assim, a avaliação das curvas de Termogravimetria, mesmo envolvendo uma pequena quantidade de amostra, permitiram indiretamente concluir que os teores de polipropileno/Hidróxido de Alumínio apresentaram valores muito próximos aos valores teóricos previstos pela composição nominal empregada na preparação dos compostos poliméricos.

As medidas de densidade dos compostos foram também importantes indícios de que as composições nominais e as composições reais apresentaram valores similares.

Nos resultados de termogravimetria foi possível constatar que compostos carregados com elevadíssimos teores de Hidróxido de Alumínio e que proporcionalmente perderam um teor de água menor durante o processamento, apresentaram um melhor comportamento nos ensaios de inflamabilidade. Além disto, compostos poliméricos contendo menores teores de Hidróxido de Alumínio e com processamento menos severo, mostraram resultados superiores aos compostos carregados com teores mais elevados de Hidróxido de Alumínio, mas que sofreram maiores alterações durante o processamento. Isto é devido ao fato de que o processamento mais severo pode estar provocando um aumento de temperatura do processamento e com isso, fazendo com que ocorresse uma perda de água proporcionalmente maior, prejudicando assim, os resultados de inflamabilidade.

As Figuras 4.10 a 4.12 correspondem a algumas curvas Termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) dos compostos produzidos com polipropileno/Hidróxido de Magnésio.

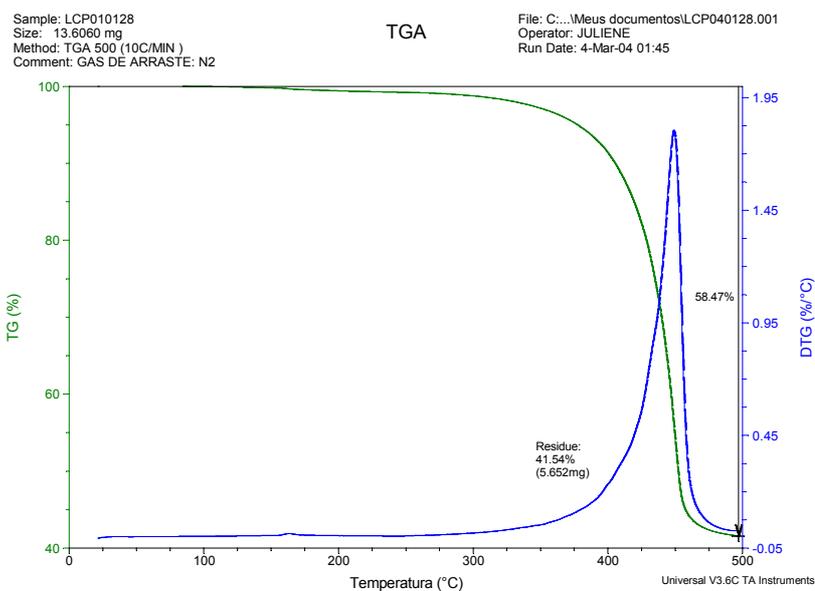


Figura 4.10: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%).

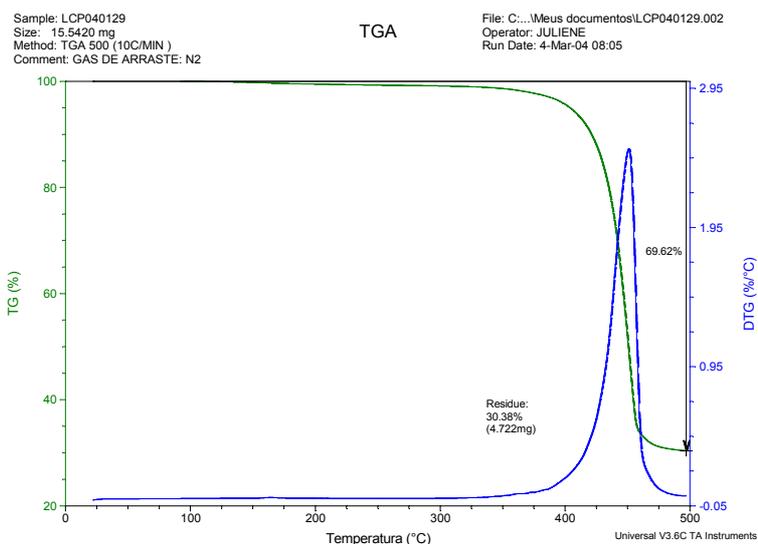


Figura 4.11: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (60%)+Itamag 1100 (40%).

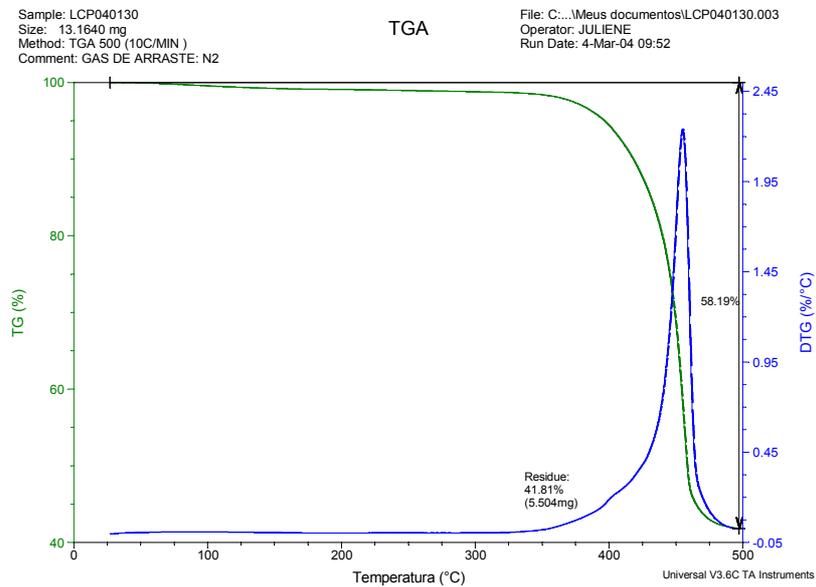


Figura 4.12: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (40%)+Itamag 1200 (60%).

Para os compostos PP/Hidróxido de Magnésio a avaliação da composição nominal e da perda de água é muito complexa, pois tanto a matriz como a carga retardante de chama apresentam decomposições complexas e sobrepostas. Entretanto, constatou-se uma coerência nos resultados para os compostos com os mesmos teores nominais das cargas retardantes de chama.

c) Temperatura de Amolecimento Vicat

Os resultados deste ensaio foram obtidos utilizando-se corpos de prova injetados, seguindo-se a norma ASTM D-1525 (10N, taxa A) e estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados de Temperatura de amolecimento Vicat dos compostos PP/cargas retardantes de chama; valores obtidos a partir dos corpos de prova injetados.

Material	Temperatura de Amolecimento Vicat (°C)
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	150
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	150
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	152
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	152
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	152
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	150
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	150
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	150
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	142
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	145
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	145
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P com 0,5% de estearato de cálcio	145
CP- 495 (60%) +ATH (40%) extrusora W&P	142
CP- 495 (40%) +ATH (60%) extrusora W&P	144
TS-6100P (60%) +Itamag 1100 (40%) W& P	150
TS-6100P (40%) +Itamag 1100 (60%) W& P	152
TS-6100P (60%) +Itamag 1200 (40%) W&P	152
TS-6100P (40%) +Itamag 1200 (60%) W & P	152
CP - 495 (60%) +Itamag 1100 (40%) W & P	140
CP - 495 (40%) +Itamag 1100 (60%) W&P	141
CP - 495 (60%) +Itamag 1200 (40%) W & P	141
CP - 495 (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	142

Através dos resultados obtidos pode-se verificar que houve pouca influência das cargas retardantes de chama nos polímeros, quando comparados a estes puros, com os valores apresentados nas Tabelas 3.1-3.3.

d) Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT)

Estes ensaios foram realizados seguindo-se a norma ASTM D-648 – 1,8MPa e estão presentes na Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4: Resultados de HDT dos compostos PP/ATH.

Material	HDT, a 1,8MPa (°C)
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	85
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	80
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora W& P	86
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W& P	84
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	89
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	83
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	85
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	85
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	75
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	78
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	78
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P com 0,5% de estearato de cálcio	78
CP- 495 (60%) +ATH (40%) extrusora W&P	72
CP- 495 (40%) +ATH (60%) extrusora W&P	74

Tabela 4.5: Resultados de HDT dos compostos PP/Hidróxido de Magnésio.

Material	HDT, a 1,8MPa (°C)
TS-6100P (60%) +Itamag 1100 (40%) W& P	85
TS-6100P (40%) +Itamag 1100 (60%) W& P	87
TS-6100P (60%) +Itamag 1200 (40%) W&P	86
TS-6100P (40%) +Itamag 1200 (60%) W & P	87
CP - 495 (60%) +Itamag 1100 (40%) W & P	70
CP - 495 (40%) +Itamag 1100 (60%) W&P	70
CP - 495 (60%) +Itamag 1200 (40%) W & P	72
CP - 495 (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	72

Através dos resultados obtidos pode-se verificar que houve um aumento dos valores de HDT, quando comparados a estes puros, com os valores apresentados nas Tabelas 3.1-3.3.

Verifica-se principalmente para o caso do composto contendo homopolímero TS-6100 (40%) e ATH (60%) processado na extrusora W&P, que após o reprocessamento desta composição houve um aumento do valor de HDT devido provavelmente à dispersão mais homogênea que se atingiu após o reprocessamento.

e) DMTA (Análise Termodinâmico-Mecânica)

As análises foram realizadas nos corpos de prova dos compostos CP-495 (40%)/ATH(60%), CP-495 (40%)/Itamag 1100(60%), CP-495 (40%)/Itamag 1200(60%) e também do CP-495 puro, com a finalidade de verificar se houve variações nos valores de $\tan\delta$.

Como sugerido por Keusch et al [88], valores de $\tan\delta$ estariam relacionados à interação matriz polimérica-carga particulada. Assim, para valores de $\tan\delta < 0,3$, a interação seria boa e para valores de $\tan\delta < 0,1$, a interação seria ótima.

No nosso caso, os valores de $\tan\delta$ são aproximadamente 0,2, considerando-se assim uma boa interação matriz polimérica-carga particulada.

As Figuras 4.13 a 4.17 correspondem aos resultados obtidos através das análises de DMTA.

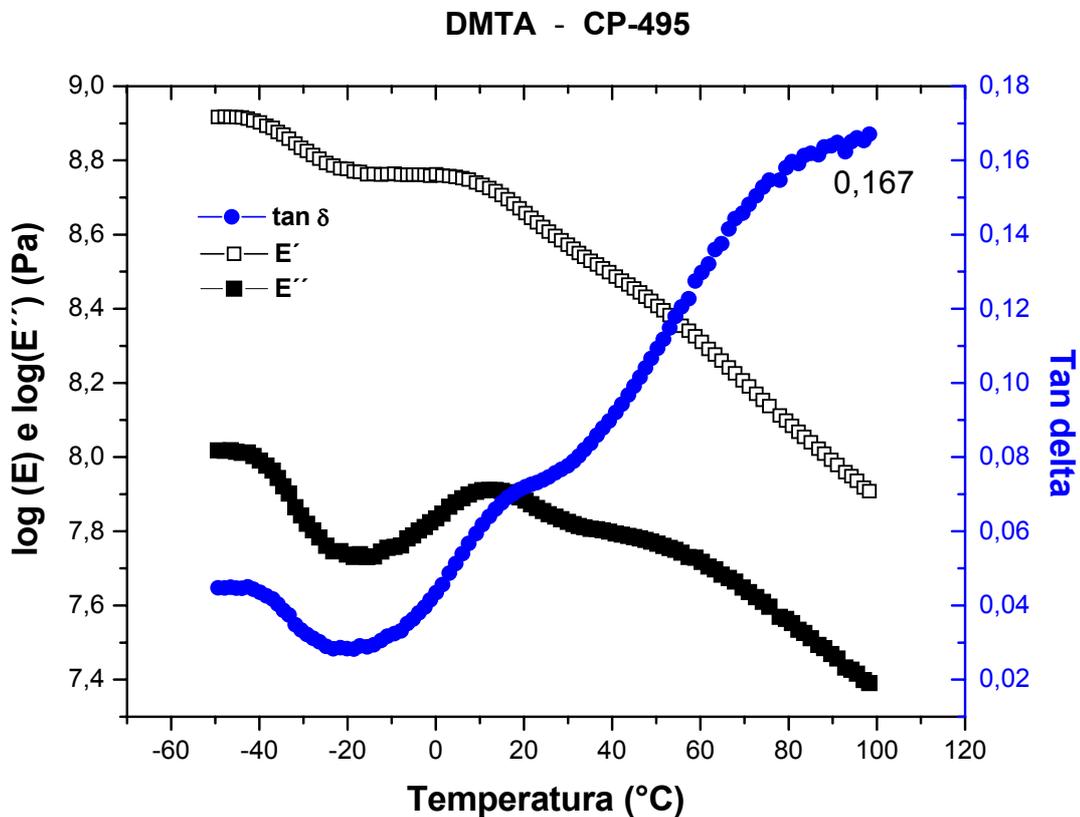


Figura 4.13: Análise de DMTA do copolímero CP-495 puro.

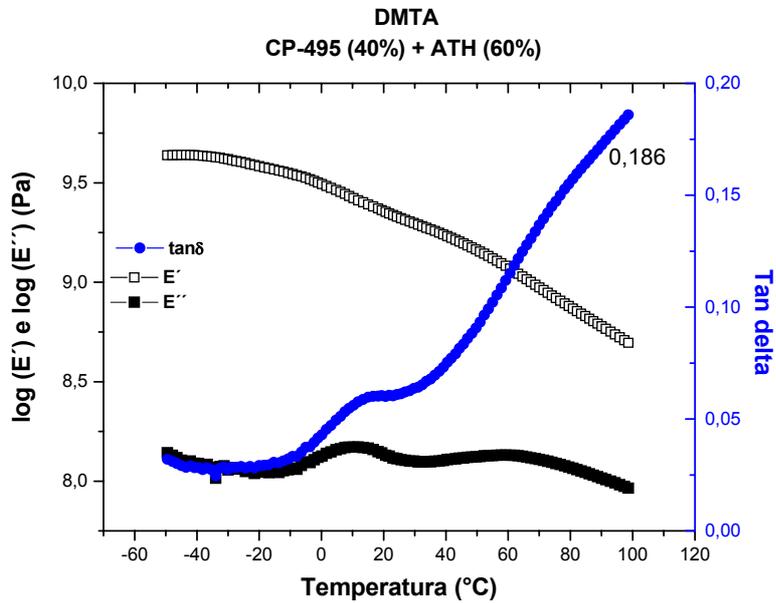


Figura 4.14: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+ATH(60%).

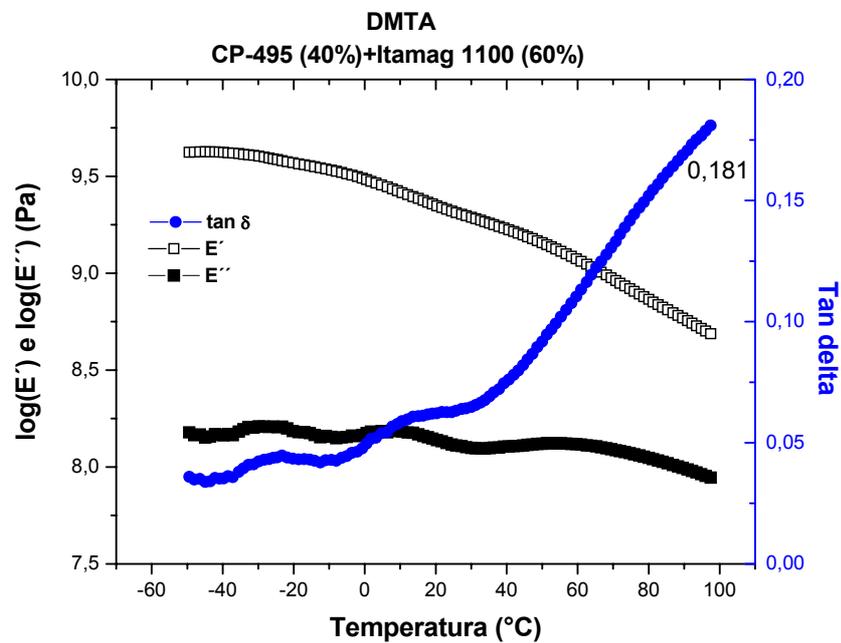


Figura 4.15: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%).

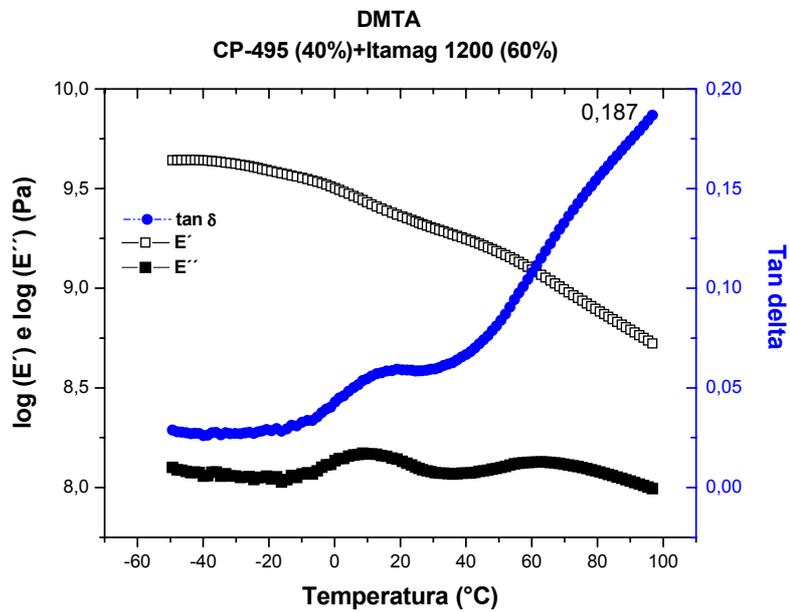


Figura 4.16: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+Itamag 1200 (60%).

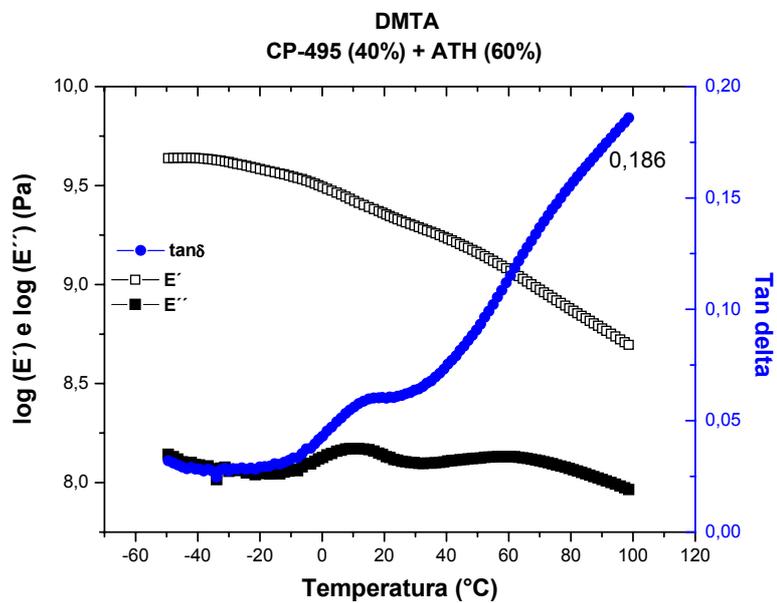


Figura 4.17: Análise de DMTA do composto CP-495 (40%)+ATH (60%).

4.1.2 Comportamento Mecânico

a) Tração

A Figura 4.18 ilustra alguns dos resultados obtidos para os ensaios de tração dos corpos de prova dos compostos preparados. Outros resultados característicos podem ser observados no Anexo D.

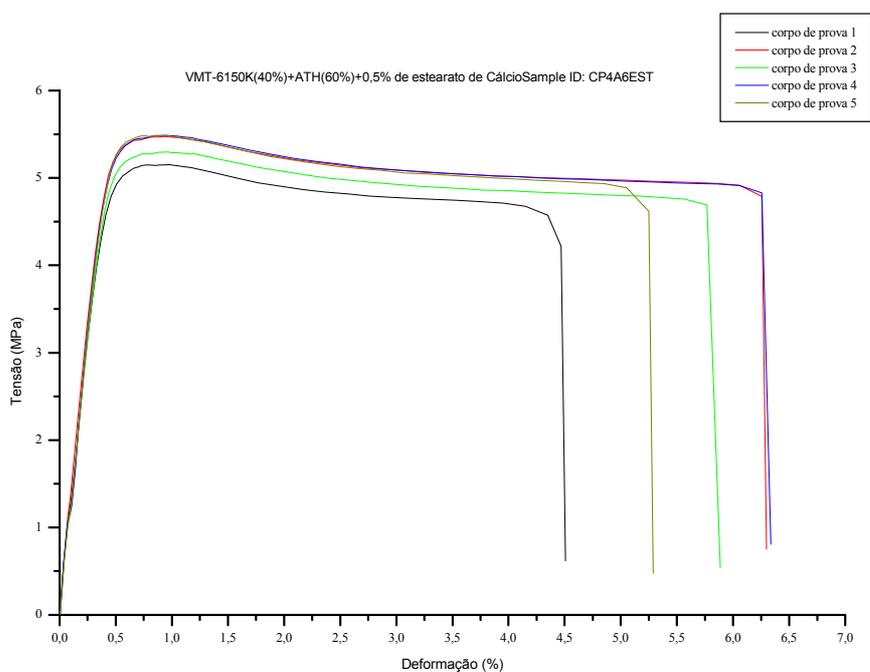


Figura 4.18: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer com 0,5 % de estearato de cálcio.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova dos compostos preparados.

Tabela 4.6: Valores de Resistência à Tração (no escoamento) e do Alongamento na ruptura em tração dos compostos preparados.

Material	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo Elástico (GPa)
TS-6100P (60%) +ATH (40%) ext Bancada	23,8	10,6	2,9
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) ext Bancada	21,0	7,5	2,7
TS-6100P (60%) +ATH (40%) ext W& P	24,2	11,9	3,9
TS-6100P (40%) +ATH (60%) ext W& P	18,4	2,7	6,2
TS-6100P (40%) +ATH (60%) ext W&P reprocessado	18,8	1,6	5,4
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) ext W & P	21,3	7,7	3,0
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) ext W & P	17,3	1,1	4,6
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W&P reprocessado	18,0	1,7	4,6
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) ext W&P	13,0	2,1	1,8
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) ext W&P	14,9	24,9	3,1
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W&P reprocessado	13,8	1,6	3,0
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W&P com 0,5% de estearato de cálcio	11,5	5,2	3,2
CP- 495 (60%) +ATH (40%) ext W&P	12,9	50,4	1,0
CP- 495 (40%) +ATH (60%) ext W&P	11,0	9,3	1,1
TS-6100P (60%) +Itamag 1100 (40%) W& P	25,8	5,2	2,0
TS-6100P (40%) +Itamag 1100 (60%) W& P	23,5	2,2	2,2
TS-6100P (60%) +Itamag 1200 (40%) W&P	25,3	5,7	2,0
TS-6100P (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	22,7	2,3	2,1
CP - 495 (60%) +Itamag 1100 (40%) W & P	15,6	26,2	1,1
CP - 495 (40%) +Itamag 1100 (60%) W&P	15,4	5,7	1,4
CP - 495 (60%) +Itamag 1200 (40%) W & P	14,6	39,8	1,2
CP - 495 (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	13,5	6,7	1,3

A partir dos resultados da Tabela 4.6, pode-se verificar uma grande diminuição nos valores da resistência à tração dos compostos, quando comparados aos valores dos polímeros puros (Tabelas 3.1-3.3). Fato este que, como observado, varia com a quantidade de carga inserida no composto, ou seja, quanto maior a quantidade de carga, menor será a resistência à tração do composto.

Com relação à resistência à tração, os 2 homopolímeros apresentaram valores maiores, sendo que dentre eles, o TS-6100 (homopolímero com menor MFI) (Tabela 3.1) apresentou o maior valor, para o caso da utilização de ATH como carga retardante de chama. Com o aumento da concentração da carga para 60%, houve uma queda nos valores da resistência à tração.

Para o caso do reprocessamento, através da análise dos dados obtidos, pode-se verificar um pequeno aumento na resistência à tração, fato este, que pode ter sido devido a uma maior dispersão da carga na matriz polimérica, causada pelo reprocessamento, proporcionando assim, uma interação maior entre as mesmas e com isso, melhores resultados. Isto pode ser comprovado através dos resultados da Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), onde é possível verificar uma diminuição do tamanho das partículas, maior homogeneização das mesmas, quando comparadas à composição sem o reprocessamento, influenciando portanto, na dispersão das mesmas. (ver Anexo E)

Com relação ao alongamento na ruptura em tração, os maiores valores foram apresentados pelos copolímeros, sendo que dentre eles, o CP-495 se sobressaiu com 50,4%. Neste caso também ocorreu grande diminuição nos valores, quando a quantidade de carga foi aumentada. Para o caso do copolímero VMT-6150, a composição preparada com 0,5% de estearato de Cálcio apresentou melhores resultados que a mesma composição preparada sem o auxiliar de processamento.

Com relação à utilização do Hidróxido de Magnésio como carga retardante de chama, para ambas as cargas Itamag 1100 e Itamag 1200, o homopolímero

TS-6100 apresentou maior resistência à tração que o copolímero CP-495, porém este último apresentou maior alongamento na ruptura. O aumento na quantidade de carga adicionada provocou uma piora nos resultados obtidos, assim, os materiais se tornaram menos resistentes à tração e conseqüentemente, apresentaram menor alongamento na ruptura.

Com relação à adição dos Hidróxidos de Magnésio (Itamag 1100 e Itamag 1200), a adição da ATH fez com que o composto apresentasse menor resistência à tração e maior alongamento na ruptura tanto para o homopolímero TS-6100 como para o copolímero CP-495.

b) Flexão

A Figura 4.19 corresponde a um dos gráficos obtidos através dos ensaios de flexão dos corpos de prova injetados dos compostos e a Tabela 4.7 apresenta os resultados de todos os ensaios realizados.

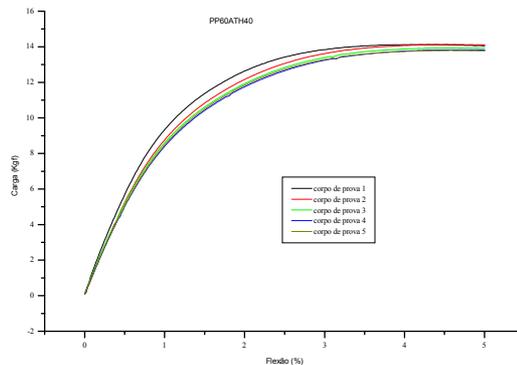


Figura 4.19: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%TS6100 + 40%ATH.

A Tabela 4.6 apresenta os valores dos módulos de Flexão (MPa) e da Resistência à Flexão (MPa) dos corpos de prova injetados dos compostos produzidos.

Tabela 4.7: Valores dos módulos de Flexão (MPa) e da Resistência à Flexão (MPa) dos corpos de prova injetados dos compostos produzidos.

Material	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	2.510	37,8
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	2.610	34,7
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora W& P	2.630	39,3
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W& P	4.560	31,7
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	4.480	34,2
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	2.700	36,5
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	4.480	35,3
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	4.500	35,5
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	1.740	28,8
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	2.825	24,5
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W&P reprocessado	2.965	22,9
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P com 0,5% de estearato de cálcio	2.715	20,4
CP- 495 (60%) +ATH (40%) extrusora W&P	1.232	19,8
CP- 495 (40%) +ATH (60%) extrusora W&P	2.198	18,3
TS-6100P (60%) +Itamag 1100 (40%) W& P	3.327	44,3
TS-6100P (40%) +Itamag 1100 (60%) W& P	4.805	41,1
TS-6100P (60%) +Itamag 1200 (40%) W&P	3.276	43
TS-6100P (40%) +Itamag 1200 (60%) W & P	4.483	40
CP - 495 (60%) +Itamag 1100 (40%) W & P	1.534	24,4
CP - 495 (40%) +Itamag 1100 (60%) W&P	2.380	25,7
CP - 495 (60%) +Itamag 1200 (60%) W & P	1.580	23,2
CP - 495 (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	2.558	22,2

A partir dos resultados da Tabela 4.7 pode-se verificar um grande aumento do módulo de Flexão dos compostos produzidos, quando comparado aos polímeros puros (Tabela 3.1-3.3). Fator este que se evidencia ainda mais à medida que a concentração de carga é aumentada.

Para o caso da utilização do ATH, o CP-495 apresentou menor resistência à flexão e com isso, menores valores do módulo. Já o TS-6100 apresentou maior módulo e resistência à tração, quando 40% de ATH foi adicionado à matriz polimérica. Porém quando 60% da mesma carga foi adicionado, houve uma diminuição nos valores da resistência à flexão e um aumento no módulo.

Para o caso do Hidróxido de Magnésio, para os 2 tipos, homopolímero e copolímero, o primeiro apresentou maiores valores de resistência à flexão e módulo, sendo que para ambos houve também diminuição dos valores da resistência à flexão e aumento nos valores do módulo com o aumento da quantidade de carga adicionada.

Comparados às composições feitas com o ATH, as composições feitas com o Hidróxido de Magnésio apresentaram maiores valores de módulo e resistência à flexão.

c) Impacto

Para calcular a Resistência ao impacto Izod com e sem entalhe foi utilizada a seguinte fórmula:

$$RI = \frac{E_{cp} - E_{at}}{e}, \text{ sendo:}$$

RI: Resistência ao impacto Izod com e sem entalhe

E_{cp}: energia para romper o corpo de prova

E_{at}: energia de atrito

e: espessura do corpo de prova

Observação: Foi empregada a Máquina de Ensaio de Impacto Instrumentada Ceast com Martelo: 2,75 J. Todos estes resultados estão presentes na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores médios das resistências ao impacto (J/m) das composições, obtidas a partir dos ensaios de impacto realizados em corpos de prova com e sem entalhe.

Material	Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m)	Resistência ao impacto Izod sem entalhe (J/m)
TS-6100 (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	21,6 ± 1,7	243,8 ± 28,3
ZS-6100 (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	17,2 ± 3,9	178,4 ± 22,6
TS-6100 (60%) +ATH (40%) extrusora W& P	19,2 ± 1,1	225,4 ± 9,6
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W& P	13,1 ± 2,2	105,9 ± 8,9
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	11,9 ± 0	101,3 ± 3,5
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	15,3 ± 2,1	168,7 ± 8,0
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	12,0 ± 0,6	83,8 ± 7,8
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	11,9 ± 0	87,4 ± 7,3
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	26,0 ± 1,4	313,3 ± 30,8
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	16,9 ± 1,6	104,8 ± 9,6
VMT-6150K (40%) +ATH (60%) W&P reprocessado	18,0 ± 1,1	118,7 ± 8,0
VMT6150K(40%)+ATH(60%)W&P+0,5%estearatoCa	22,3 ± 1,0	190,1 ± 13,6
CP- 495 (60%) +ATH (40%) extrusora W&P	29,5 ± 1,4	364,8 ± 12,4
CP- 495 (40%) +ATH (60%) extrusora W&P	27,8 ± 1,6	347,5 ± 17,1
TS-6100P (60%) +Itamag 1100 (40%) W& P	19,0 ± 1,5	221,3 ± 15,3
TS-6100P (40%) +Itamag 1100 (60%) W& P	12,5 ± 1,4	85,3 ± 6,7
TS-6100P (60%) +Itamag 1200 (40%) W&P	19,2 ± 1,7	225,5 ± 11,5
TS-6100P (40%) +Itamag 1200 (60%) W & P	12,7 ± 1,5	87,8 ± 4,9
CP - 495 (60%) +Itamag 1100 (40%) W & P	29,0 ± 1,8	354,3 ± 16,0
CP - 495 (40%) +Itamag 1100 (60%) W&P	26,4 ± 2,2	320,8 ± 11,9
CP - 495 (60%) +Itamag 1200 (40%) W & P	28,7 ± 2,5	350,5 ± 13,6
CP - 495 (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	26,0 ± 2,8	318,5 ± 12,5

A partir dos resultados de resistência ao impacto dos corpos de prova injetados, pode-se verificar que quanto maior a quantidade de carga inserida nos compostos, menores serão os valores de resistência ao impacto verificados.

Como sugerido por Tai et al [64], isto pode ser devido ao fato da alta quantidade de carga retardante de chama, o que pode influenciar a agregação das partículas, provocando uma falta de homogeneidade e também rigidez. Assim, os agregados das partículas retardantes de chama agem como pontos de iniciação de fraturas no impacto, resultando assim, em tensões de impacto menores.

Este fator pode também estar associado à forma dos aditivos retardantes de chama.[64]

Verificou-se também que as composições processadas na extrusora de bancada apresentaram maiores valores de resistência ao impacto quando comparadas às respectivas composições processadas na extrusora de rosca dupla Werner & Pfleiderer.

Na composição contendo o estearato de cálcio como auxiliar de processamento, verificou-se um aumento na resistência ao impacto quando comparada à mesma composição, porém sem o estearato de cálcio.

4.1.3 Inflamabilidade dos Compostos

a) Ensaio de queima vertical da UL-94

Este teste de queima vertical foi realizado nos corpos de prova injetados com 3,2mm de espessura.

A Tabela 4.9 apresenta todos os compostos produzidos com suas respectivas classificações nos ensaios de Queima Vertical UL-94.

Tabela 4.9: Compostos produzidos e suas respectivas classificações nos ensaios de Queima Vertical UL-94.

Material	Inflamabilidade (3,2mm)
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	sem classificação no teste vertical
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	V-2
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora W& P	V-2
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W& P	sem classificação no teste vertical
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	sem classificação no teste vertical
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	V-2
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	sem classificação no teste vertical
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	V-1
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	V-0
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	V-0
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	sem classificação no teste vertical
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P com 0,5% de estearato de cálcio	V-0
CP- 495 (60%) +ATH (40%) extrusora W&P	V-2
CP- 495 (40%) +ATH (60%) extrusora W&P	V-0
TS-6100P (60%) +Itamag 1100 (40%) W& P	sem classificação no teste vertical
TS-6100P (40%) +Itamag 1100 (60%) W& P	sem classificação no teste vertical
TS-6100P (60%) +Itamag 1200 (40%) W&P	sem classificação no teste vertical
TS-6100P (40%) +Itamag 1200 (60%) W & P	sem classificação no teste vertical
CP - 495 (60%) +Itamag 1100 (40%) W & P	V-2
CP - 495 (40%) +Itamag 1100 (60%) W&P	V-1
CP - 495 (60%) +Itamag 1200 (40%) W & P	V-2
CP - 495 (40%) +Itamag 1200 (60%) W&P	V-1

Através dos resultados da Tabela 4.9, pode-se observar que os copolímeros VMT-6150K e CP-495 contendo ATH apresentaram melhor comportamento com relação à inflamabilidade, obtendo classificação no teste vertical. Os materiais que não alcançaram classificação no teste vertical muito provavelmente são HB (Queima horizontal).

Estes resultados são muito importantes, pois através dos mesmos pode-se verificar comportamento com relação à chama. Comportamento este que hoje se tornou fundamental especialmente com relação à vida. Por isto, materiais com cargas retardantes de chama se tornaram fundamentais e seus comportamentos estão continuamente sendo avaliados por autoridades de todo o mundo com a finalidade de determinarem os potenciais riscos dos mesmos ao ambiente e à vida humana.[89]

Neste estudo, os retardantes de chama utilizados liberam vapor de água, durante suas decomposições, diluindo assim os gases combustíveis na chama e também contribuem para a formação de uma camada de óxido protetora da superfície do produto, reduzindo assim a difusão de oxigênio para o meio reativo e com isso, dificultando a troca de calor. Esta característica pode ser observada através dos resultados de Índice de Oxigênio, apresentados a seguir, pois os compostos contendo maior quantidade de carga retardante de chama apresentaram maiores valores de Índice de Oxigênio.

b) Índice de Oxigênio

A Tabela 4.10 apresenta os resultados da análise de Índice de Oxigênio dos compostos preparados.

Tabela 4.10: Compostos preparados e seus respectivos resultados da análise de Índice de Oxigênio (LOI) (%).

Material	Índice de Oxigênio (LOI)
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	24,3
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora de Bancada	24,0
TS-6100P (60%) +ATH (40%) extrusora W& P	25,2
TS-6100P (40%) +ATH (60%) extrusora W& P	27,3
TS-6100P (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	25,8
ZS-6100T (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	25,2
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	28,5
ZS-6100T (40%) +ATH (60%) W & P, reprocessado	27,3
VMT-6150-K (60%) +ATH (40%) extrusora W & P	22,7
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) extrusora W & P	24 - 26
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P reprocessado	25 – 25,3
VMT-6150-K (40%) +ATH (60%) W & P com 0,5% de estearato de cálcio	25,5 – 25,8

Através dos resultados de inflamabilidade, teste de índice de oxigênio, pode-se constatar que os compostos carregados com

elevadíssimos teores de hidróxido de alumínio e que não perderam água durante o processamento, apresentaram os melhores resultados, uma vez que apresentaram maiores valores de LOI, uma vez que apresentaram os maiores valores.

4.1.4 Estudo da Caracterização Estrutural dos Compostos

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.20 a 4.24 apresentam os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de MEV/EDS dos compostos CP-495 (40%)+ATH(60%), CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%) e CP-495 (40%)+Itamag 1200 (60%) com a finalidade de verificação da morfologia obtida com a adição das cargas retardantes de chama e também as características das partículas das mesmas.

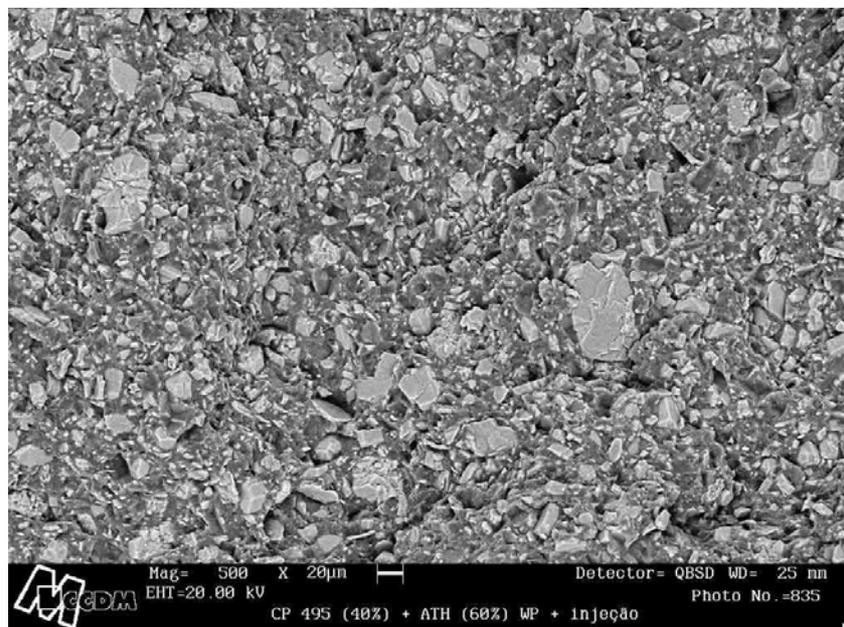


Figura 4.20: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do composto CP-495(40%)+ATH(60%).

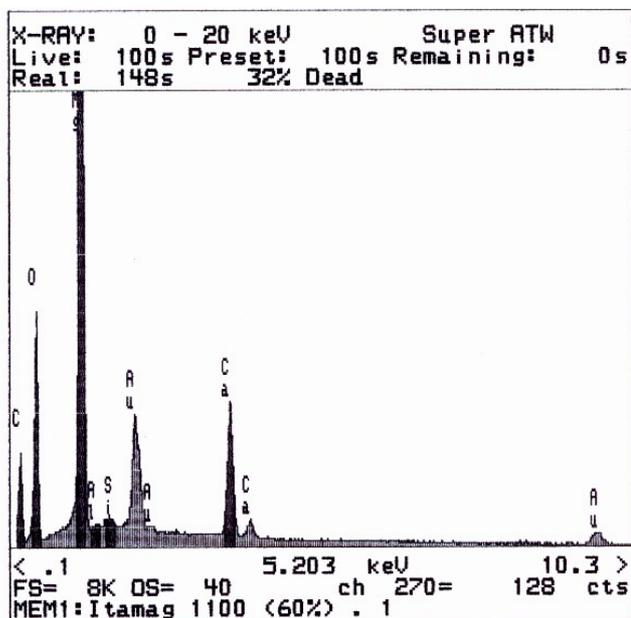


Figura 4.21: Confirmação através de MEV/EDS do tratamento superficial com agente de acoplamento silano na carga retardante de chama Hidróxido de Magnésio.

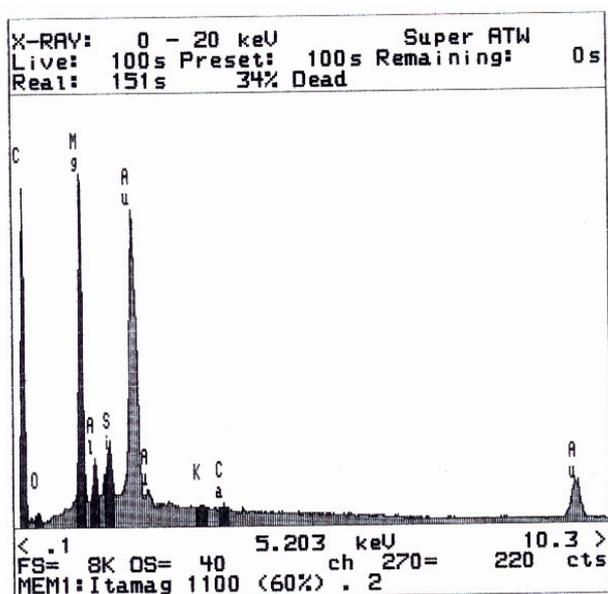


Figura 4.22: Confirmação através de MEV/EDS do tratamento superficial com agente de acoplamento silano na matriz em contato com a carga retardante de chama Hidróxido de Magnésio.

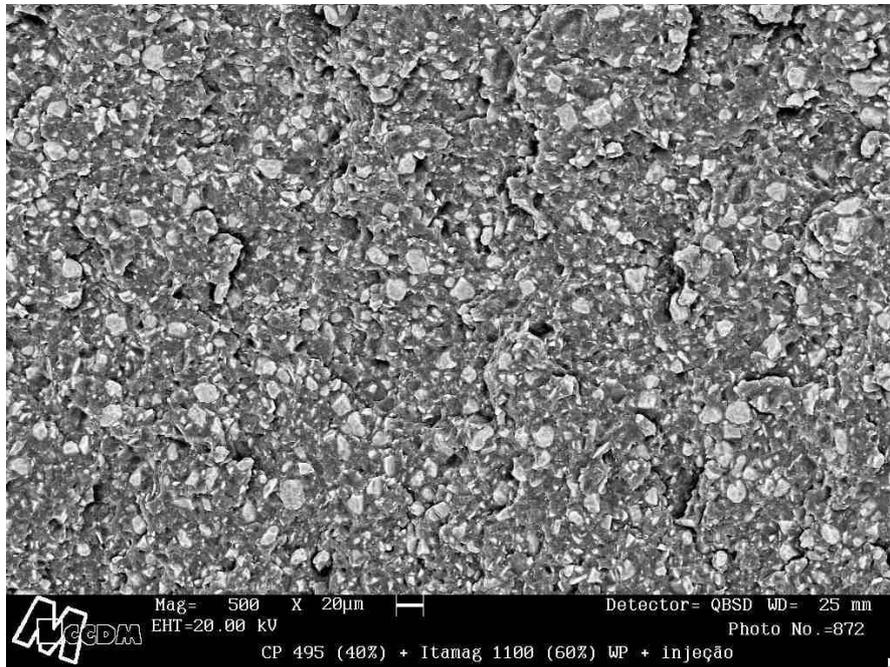


Figura 4.23: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do composto CP-495(40%)+Itamag 1100(60%).

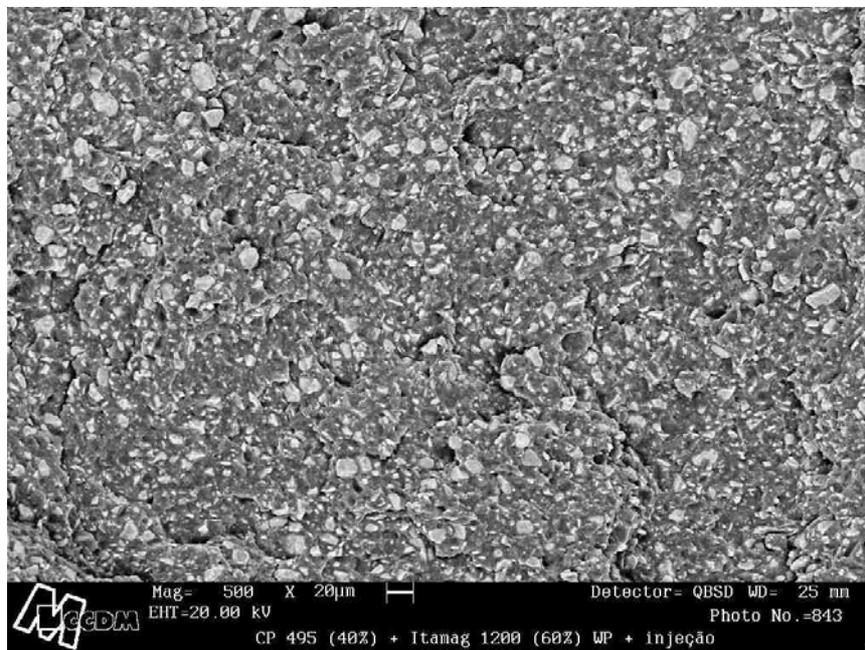


Figura 4.24: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do composto CP-495(40%)+Itamag 1200(60%).

Para os compostos contendo ATH verifica-se que não há homogeneidade nos tamanhos das partículas, fazendo com que elas apresentem uma distribuição larga de tamanhos. Para o caso da composição contendo 60% de ATH, verifica-se a alta concentração da carga comparada ao compósito contendo 40% da mesma para ambas as matrizes poliméricas.

Verifica-se também vazios na matriz polimérica causados pelo “descolamento” da carga da matriz polimérica durante a fratura criogênica.

Para o caso do Hidróxido de Magnésio, verifica-se que os tamanhos das partículas são menores e mais homogêneos comparados aos do ATH e também a semelhança entre as partículas dos dois tipos (Itamag 1100 e Itamag 1200). Esta morfologia indica que o tratamento superficial dos dois tipos de Hidróxido de Magnésio foi adequado.

Verifica-se também a formação de vazios na matriz, pelo mesmo motivo já citado anteriormente e como ocorrido para o ATH, pode-se verificar os mesmos resultados tanto para o homopolímero quanto para o copolímero.

Através da Técnica MEV/EDS pode-se confirmar a presença de um agente de acoplamento silano devido ao tratamento superficial das cargas retardantes de chama Itamag 1100 e Itamag 1200.

4.2 SEGUNDA PARTE: NANOCOMPÓSITOS

Os resultados apresentados a seguir correspondem aos principais valores obtidos para os materiais estudados como nanocompósitos. Este conhecimento foi gerado visando uma futura comparação com compostos tradicionais constituídos por matrizes de PP.

4.2.1 Análise Térmica dos materiais puros

A Tabela 4.11 apresenta os resultados de % de Cristalinidade, calculada através da relação entre a entalpia de fusão (ΔH^i) dos respectivos polímeros e a entalpia de fusão do Polipropileno hipoteticamente 100% cristalino ($\Delta H^0 = 165\text{J/g}$) [90]. Temperatura de Fusão do primeiro aquecimento – T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$), Temperatura de Fusão do segundo aquecimento – T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$) dos polímeros, obtidos através das análises de DSC.

Tabela 4.11: Resultados de % de Cristalinidade, Temperatura de Fusão do primeiro aquecimento - T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$), Temperatura de Fusão do segundo aquecimento – T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$) dos polímeros, obtidos através das análises de DSC.

Material	% de Cristalinidade	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)
Hostalen PP YD50G	54	162	160
Moplen HP 501L	58	165	162
Moplen HP 400R	53	165	162
Hifax 7217	62	166	162
Hostalen PP 861	48	167	166
Moplen EP 440G	45	167	166
Moplen EP 540N	47	166	166
Moplen EP 548S	53	166	165
Polibond 3200	57	162	158 e 163

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os resultados de termogravimetria dos polipropilenos em Instrumentos Termogravimétricos de diferentes fabricantes, TA e Perkin Elmer, respectivamente, com a finalidade de comparação dos mesmos.

As Figuras 4.25 e 4.26 correspondem às curvas TG da argila utilizada (Cloisite 20A) também em ambos os instrumentos.

Através dos resultados de DSC é possível verificar que os polímeros apresentam Temperatura de Fusão (T_m) de aproximadamente 166°C, com exceção do Polibond 3200 cuja T_m é de aproximadamente 162°C.

Alguns polímeros apresentaram Temperatura de Cristalização (T_c) de 110°C a 115°C, com exceção do Hostalen PP 861, do Moplen EP 440G, do Moplen EP 540N e do Moplen EP 548S que apresentaram T_c de aproximadamente 122°C, 123°C, 132°C e 127°C, respectivamente.

Tabela 4.12: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada (DTG) e o resíduo em ar a 450°C obtido através da termogravimetria (TA Instruments).

Material	$T_{10\%}$ (°C) em ar	$T_{10\%}$ (°C) em N_2	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N_2	Resíduo em ar a 450°C (%)
HN PP YD50G	300	425	376	462	0.3
MP HP 501L	289	428	359	457 e 462	0.7
MP HP 400R	284	401	349	462	0.8
Hifax 7217	275	411	334	454, 457 e 459	1.2
HN PP 861	294	403	346	454 e 458	2.3
MP EP 440G	280	410	326	456 e 463	3.1
MP EP 540N	267	424	301 e 316	460	2.3
MP EP 548S	284	383	359	455	1.5
Hifax SP 179	287	425	342	460	3.1
Polibond 3200	256	423	294	462	2.3

Tabela 4.13: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada (DTG) e o resíduo em ar a 450°C obtido através das análises termogravimétricas (Perkin Elmer).

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Hostalen PP YD50G	300	434	357	468	0.9
Moplen HP 501L	291	433	348	468	1.1
Moplen EP 400R	294	438	356	475	0.8
Hifax 7217	288	427	348	472	1.0
Hostalen PP 861	302	416	357	460	2.9
Moplen EP 440G	332	437	415	447, 460, 464, 468, 470, 473 e 478	0.9
Moplen EP 540N	331	436	410	447, 457 e 478	0.2
Moplen EP 548S	291	438	358 e 375	474	1.3
Hifax SP 179	297	432	352	467	3.9
Polibond 3200	309	435	385	477	0.1

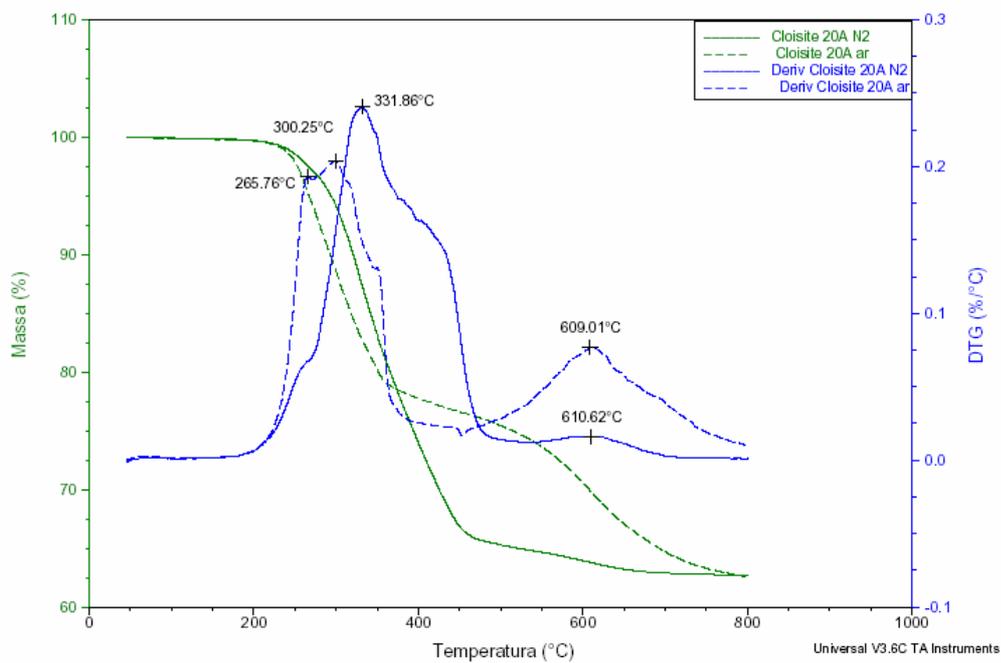


Figura 4.25: Curvas TG da Cloisite 20A (PE) em duas atmosferas: ar e N₂.

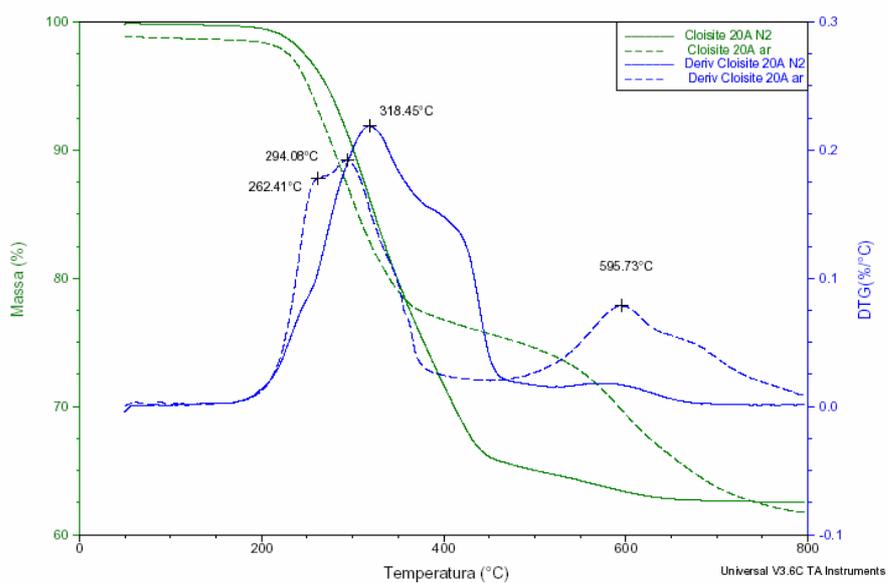


Figura 4.26: Curvas Térmicas de TG da Cloisite 20A (TA) em duas atmosferas: ar e N₂.

Através do estudo das curvas TG, é possível investigar o comportamento térmico do material quando diferentes gases de purga são utilizados na realização das análises. No caso da utilização de atmosfera dinâmica de ar, a degradação ocorreu a uma temperatura menor. Este comportamento já era esperado para todos os materiais, visto que o oxigênio acelera o processo de degradação térmica dos materiais. A diferença entre os máximos dos picos da derivada da perda de massa é de aproximadamente 120°C, como pode ser visto, por exemplo, na Figura 4.26, na qual os máximos dos picos da derivada apresentam valores de 318°C para a análise realizada utilizando-se N₂ e 294°C para a análise realizada utilizando-se atmosfera dinâmica de ar.

Através dos resultados das Tabelas 4.12 e 4.13, é possível verificar uma diferença de valores de aproximadamente 13°C, valor máximo, entre os instrumentos de termogravimetria da TA Instruments (TA) e da Perkin Elmer (PE). Este valor corresponde aproximadamente ao valor esperado de desvio no resultado quando se realiza mais de uma análise de um determinado material em um mesmo equipamento.

A partir das curvas TG da Cloisite 20A é possível observar, tanto para N₂ quanto para o ar como gás de purga, dois picos (de 250°C a 450°C) relacionados à saída do sal de Amônio (pico largo na Cloisite 20A) e um pico menos evidente (de 450°C a 800°C) devido ao fato da formação do resíduo orgânico. No caso da utilização de atmosfera dinâmica de ar, pode-se verificar que os picos que entre 200°C e 450°C ocorrem antes, quando comparados aos resultados obtidos quando se utiliza atmosfera dinâmica de N₂. Porém, o pico de 450°C a 800°C é muito mais evidente quando se utiliza o ar como gás de purga, mas os picos ocorrem aproximadamente na mesma temperatura. A partir disto é possível concluir que estes materiais apresentam uma alta oxidação do resíduo orgânico.

4.2.2 Análise Térmica e Estrutural dos materiais obtidos utilizando-se Reômetro de Torque

A seguir, nas Figuras 4.27 a 4.31 e na Tabela 4.14, estão alguns dos resultados obtidos com a finalidade de ilustrar o comportamento dos materiais obtidos utilizando-se o Reômetro de Torque, com relação ao uso da argila orgânica Cloisite 20A.

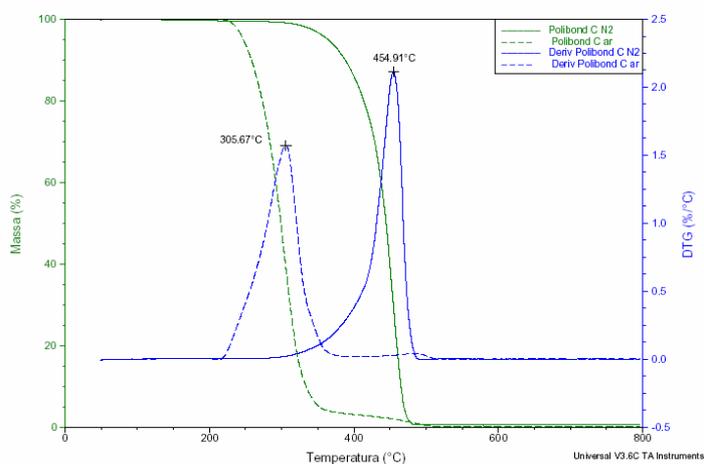


Figura 4.27: Curvas TG do Polibond C, em duas atmosferas: ar e N₂.

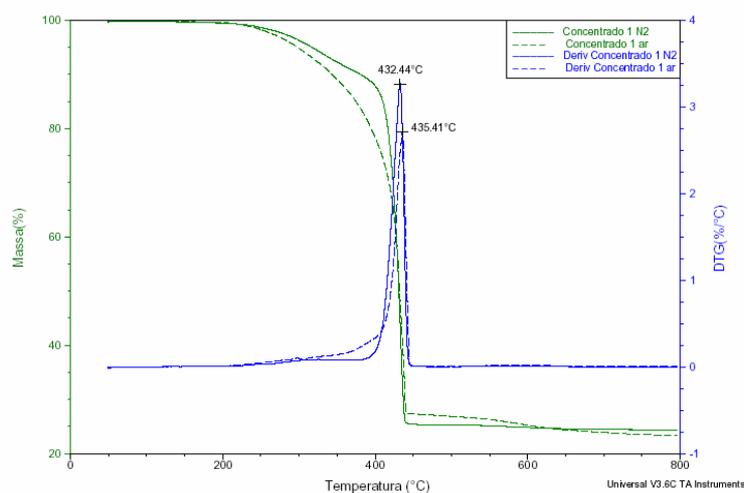


Figura 4.28: Curvas TG do Concentrado 1 em duas atmosferas: ar e N₂.

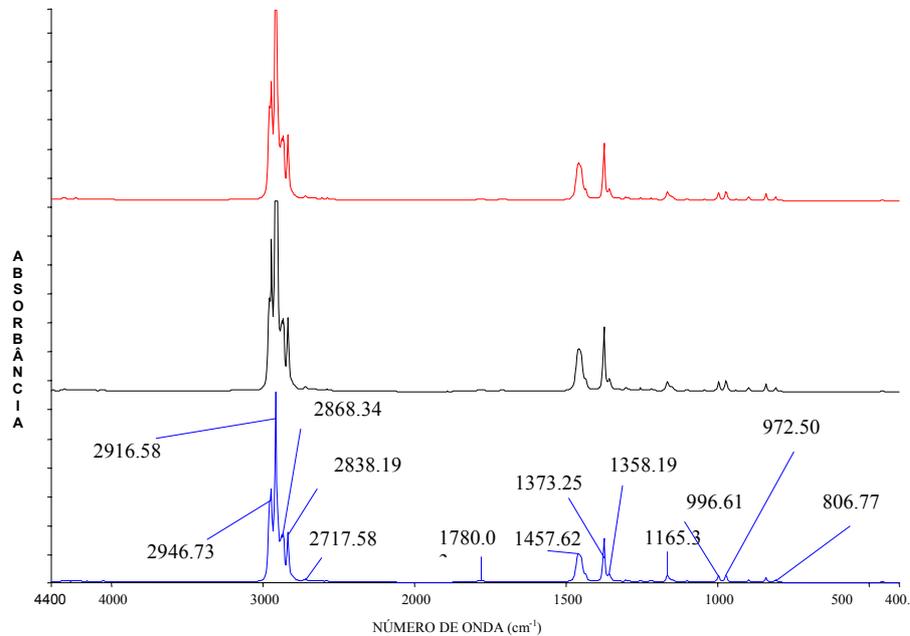


Figura 4.29: Resultados das análises de FTIR do Polibond A(preto), Polibond (vermelho), Polibond B(azul).

A análise do Espectro de FTIR do Concentrado (*masterbatch*) mostra alguns picos correspondentes ao Polibond 3200 e alguns correspondentes à Cloisite 20A, porém não é possível observar o pico em torno de 1780cm^{-1} , o qual está relacionado com o anidrido maleico. Isto pode ser devido à ocorrência de reação entre a argila e o anidrido maleico, pois nos espectros de FTIR do Polibond 3200 não processado e do processado no Reômetro de Torque, é possível verificar este pico. Outros picos presentes nos espectros estão especificados na referência [70].

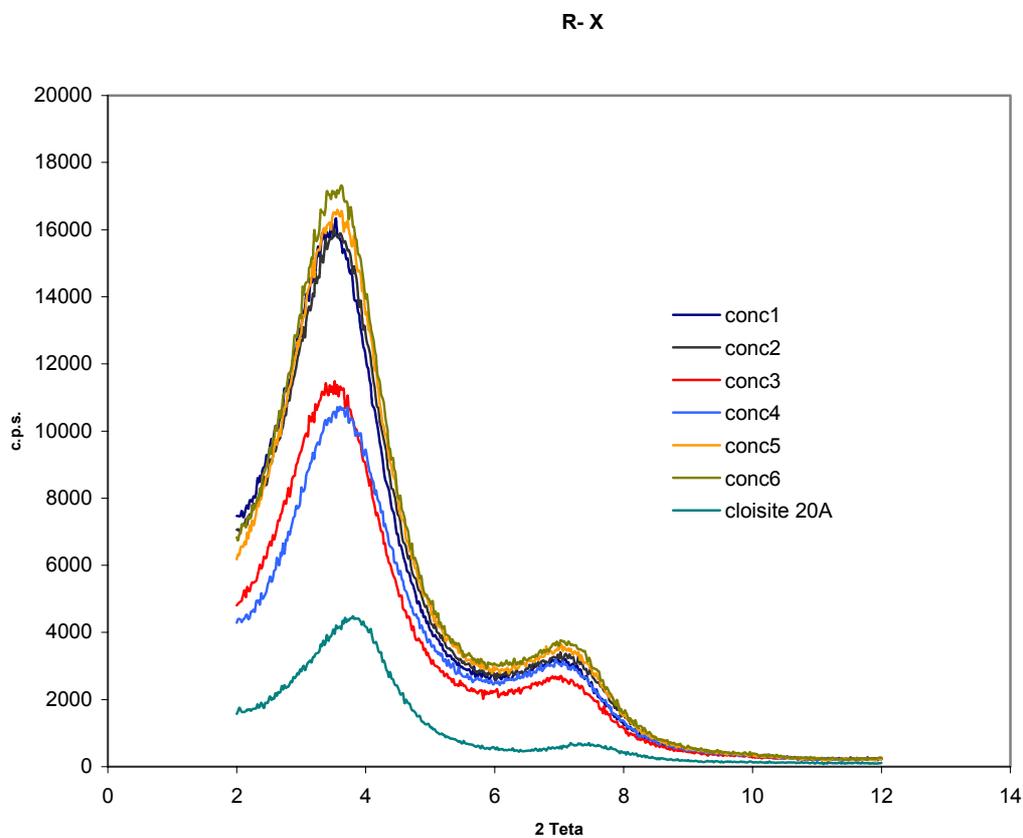


Figura 4.30: Curvas de Difração de raios-X da Cloisite 20A e dos Concentrados 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

As curvas de Difração de Raios-X dos concentrados não mostraram a formação de nanocompósito esfoliado, isto pode ser devido à alta concentração da argila orgânica que não permite verificar se houve a esfoliação, pois se a mesma ocorrer, o pico referente à argila desaparece, uma vez que as camadas da mesma se separam e não existe mais a estrutura formada das camadas da argila agrupadas, pois elas se dispersam na matriz polimérica. Neste caso, como foi dito, a concentração da argila deve ser muito grande que mesmo que a esfoliação ocorra, não permite que seja possível verificar, pois o pico referente à argila, em 2θ , continua presente.

Se houvesse a intercalação dos nanocompósitos, seria possível verificar o pico de 2θ referente às camadas da argila, mas ele seria deslocado para ângulos 2θ menores, devido à intercalação do polímero entre as camadas (*layers*) da argila orgânica.

Após a produção destes concentrados utilizando-se o Reômetro de Torque, decidiu-se, produzir um composto contendo apenas um tipo de polipropileno, escolhido ao acaso entre os polímeros que seriam utilizados no estudo – MPHP 501L (88%), Polibond 3200 (7%) e a Cloisite 20A (5%), em massa, chamado mistura 1 – a fim de simular o comportamento do material que seria obtido através do processo de extrusão.

A Tabela 4.14 apresenta os valores da Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, do pico na curva da derivada e do resíduo em ar a 450°C obtido através das análises termogravimétricas (TA Instruments) para os compostos obtidos através do reômetro de torque.

Tabela 4.14: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através das análises termogravimétricas (TA Instruments) para os compostos obtidos através do reômetro de torque.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Matriz ^(a)	271	423	325	463	1.6
Mistura 1 ^(b)	312	435	424 e 431	452	4.8

Matriz^(a) : PP 501L and Polibond 3200 e **Mistura 1^(b)**: PP 501L (88%), Polibond 3200 (7%) and Cloisite 20A (5%)

Neste caso, a diferença entre os comportamentos utilizando ar e N₂ não é tão visível como no caso dos materiais puros.

Os picos das curvas das derivadas com relação à temperatura para a Mistura 1 é de aproximadamente 430°C, que comparado ao valor apresentado para a matriz, 325°C, é um valor mais elevado. Isto é devido ao efeito de barreira de proteção da argila sobre o polímero, fazendo com que ele suporte uma temperatura maior.

Através da análise das curvas TG do Polibond, pode-se verificar que ele é mais susceptível à ação do oxigênio com relação à degradação, quando comparado aos materiais que contêm argila.

Para assegurar-se do comportamento térmico do Polibond nos concentrados (*masterbatches*) feitos utilizando o Reômetro de Torque, decidiu-se realizar um cálculo matemático utilizando os resultados termogravimétricos dos Concentrados. Dos resultados da Cloisite 20A seriam extraídos os dos concentrados e seria possível apenas obter os resultados do Polibond, os quais seriam considerados como sendo 100% (valores normalizados).

Através desta análise é possível verificar que quando o Polibond é processado com a Cloisite 20A, ele apresenta uma temperatura de degradação maior do que quando apenas o Polibond é analisado.

A Figura 4.31 apresenta a curva de Difração de raios-X obtida para este material produzido utilizando-se o Reômetro de Torque.

Através da análise das curvas de Difração de Raios-X da Figura 4.31 pode-se verificar que houve um desaparecimento do sinal do pico, e como sugerido por Zanetti et al é devido ao fato do nanocompósito exibir uma estrutura esfoliada [52]

Raios-X

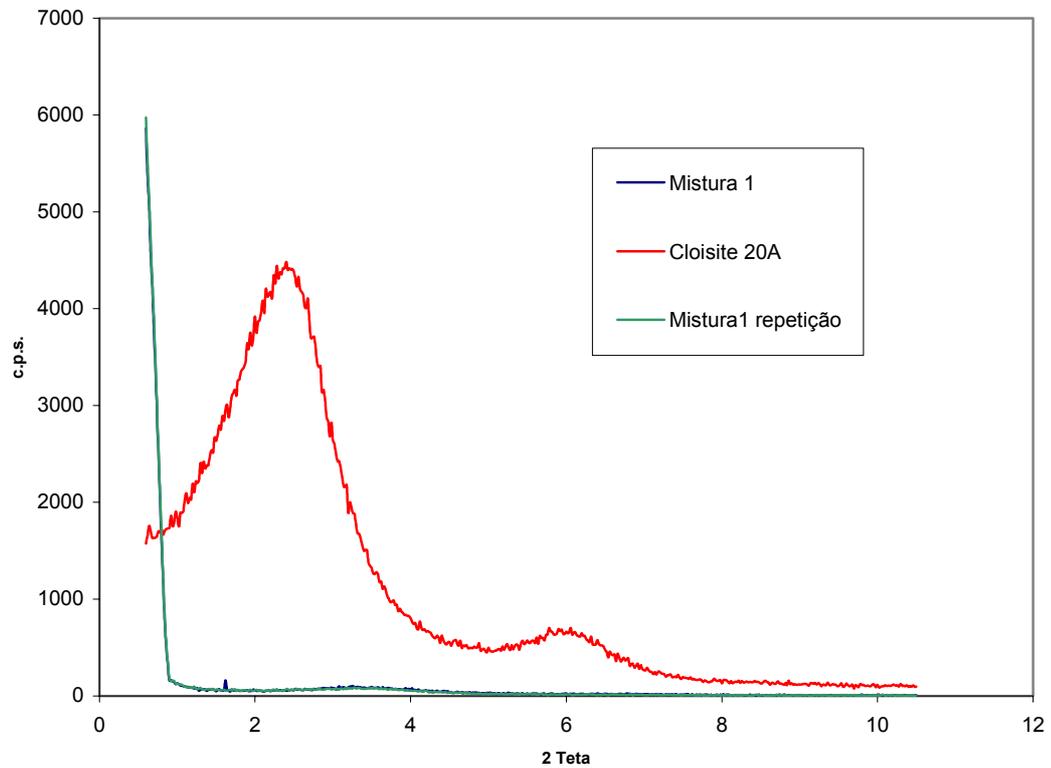


Figura 4.31: Curvas de Difração de Raios-X da Cloisite 20A e dos compostos produzidos, chamados Mistura 1 e Mistura 1 repetição (correspondente à mistura 1 refeita) utilizando-se o Brabender.

4.2.3 Análise Térmica e Estrutural dos materiais obtidos utilizando Extrusora de rosca dupla Leistritz

As Tabelas 4.15 a 4.23 e as Figuras 4.32 a 4.34 apresentam os resultados de termogravimetria e estrutural dos compostos preparados

Tabela 4.15: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) das matrizes processadas utilizando-se o perfil de rosca Basell 1.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Hostalen PP YD50G	283	426	313 e 332	453, 455 e 458	1.5
Moplen HP 501L	271	425	314	458	1.0
Moplen EP 400R	295	422	295 e 309	454 e 456	1.4
Hifax 7217	257	418	286	454	1.7
Hostalen PP 861		424		452, 454, e 457	
Moplen EP 440G	271	421	301	453	3.4
Moplen EP 540N	206	415	276	453	1.2
Moplen EP 548S	268	416	296 e 325	454	2.0
Hifax SP 179	272	422	309	454 e 456	3.3

Tabela 4.16: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) dos nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 1.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Hostalen PP YD50G	312	433	429	446	4.4
Moplen HP 501L	312	433	369, 418 e 431	447	3.9
Moplen EP 400R	323	432	422 e 435	448	5.2
Hifax 7217	297	430	400, 407 e 423	448	4.6
Hostalen PP 861	331	430	443	446	6.2
Moplen EP 440G	320	434	428	448	5.6
Moplen EP 540N	306	432	413	446	4.8
Moplen EP 548S	311	437	410	451	5.0
Hifax SP 179	328	434	430 e 441	447	5.9

Tabela 4.17: Temperatura na qual ocorrem 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) das matrizes processadas utilizando-se o perfil de rosca Basell 2.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Hostalen PP YD50G	267	398	327	449, 453 e 455	1,2
Moplen HP 501L	276	394	324	450 e 454	0,2
Moplen HP 400R	267	383	323	451	0,8
Hifax 7217	276	423	334	453, 455 e 460	1,5
Hostalen PP 861	292	411	359	449, 453 e 457	2,8
Moplen EP 440G	285	397	324, 360 e 367	449, 452 e 455	2,4
Moplen EP 540N	278	396	351	450, 452	2,7
Moplen EP 548S	283	400	359	449 e 453	1,6
Hifax SP 179	280	424	323 e 337	452, 455 e 458	2,7

Tabela 4.18: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) dos nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 2.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Hostalen PP YD50G	280	426	323 e 337	440	2,7
Moplen HP 501L	312	429	405 e 421	443	2,6
Moplen HP 400R	323	427	431	441	5,1
Hifax 7217	302	429	416 e 422	442	3,9
Hostalen PP 861	315	430	415	443	5,3
Moplen EP 440G	317	429	411, 415 e 436	441 e 444	4,8
Moplen EP 540N	312	431	399, 427 e 434	443	4,5
Moplen EP 548S	320	428	420 e 424	443	3,4
Hifax SP 179	328	429	439	444	4,5

Tabela 4.19: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) das matrizes processadas utilizando-se o perfil de rosca Basell 3.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Moplen HP 400R	270	381	308	451	1,3
Moplen EP 440G	278	404	322	455	3,2
Moplen EP 548S	275	391	317	452	2,4

Tabela 4.20: Temperatura na qual ocorre 10% de degradação, o pico na curva da derivada e o resíduo em ar a 450°C obtido através de termogravimetria (TA Instruments) dos nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 3.

Material	T_{10%} (°C) em ar	T_{10%} (°C) em N₂	DTG (°C) em ar	DTG (°C) em N₂	Resíduo em ar a 450°C (%)
Moplen EP 400R	321	432	429	444	3,8
Moplen EP 440G	336	432	430	447	5,7
Moplen EP 548S	365	434	440	447	6,1

Tabela 4.21: Resultados obtidos das curvas de Difração de Raios-X para os nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 1, incluindo o valor do pico da Cloisite 20A, também obtido experimentalmente.

Material	2θ
YD50G	3.4
MPHP501L	3.6
MPHP 400R	Esfoliado
Hifax 7217 XOS	3.2 (pico com valor muito baixo)
MPEP 861	3.4
MPEP 440G	3.7
MPEP 540N	3.6 (pico com valor muito baixo)
MPEP 548S	Esfoliado
HXSP 179	3.6 (pico com valor muito baixo)
Cloisite 20A	3.8

Tabela 4.22: Resultados obtidos das curvas de Difração de Raios-X para os nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 2, incluindo o valor do pico da Cloisite 20A, também obtido experimentalmente.

Material	2θ
YD50G	3.3
MPHP501L	Esfoliado
MPHP 400R	Esfoliado
Hifax 7217 XOS	3.7
MPEP 861	3.4
MPEP 440G	3.4
MPEP 540N	3.3
MPEP 548S	2.6
HXSP 179	3.1
Cloisite 20A	3.9

É importante recordar que para estes resultados, o valor da intensidade dos picos é muito baixa, no caso dos nanocompósitos, com valores aproximadamente cinco vezes mais baixos.

Tabela 4.23: Resultados obtidos das curvas de Difração de Raios-X para os nanocompósitos produzidos utilizando-se o perfil de rosca Basell 3, incluindo o valor do pico da Cloisite 20A, também obtido experimentalmente.

Material	2 θ
MPHP 400R	3.3
MPEP 440G	3.5
MPEP 548S	2.8
Cloisite 20A	3.7

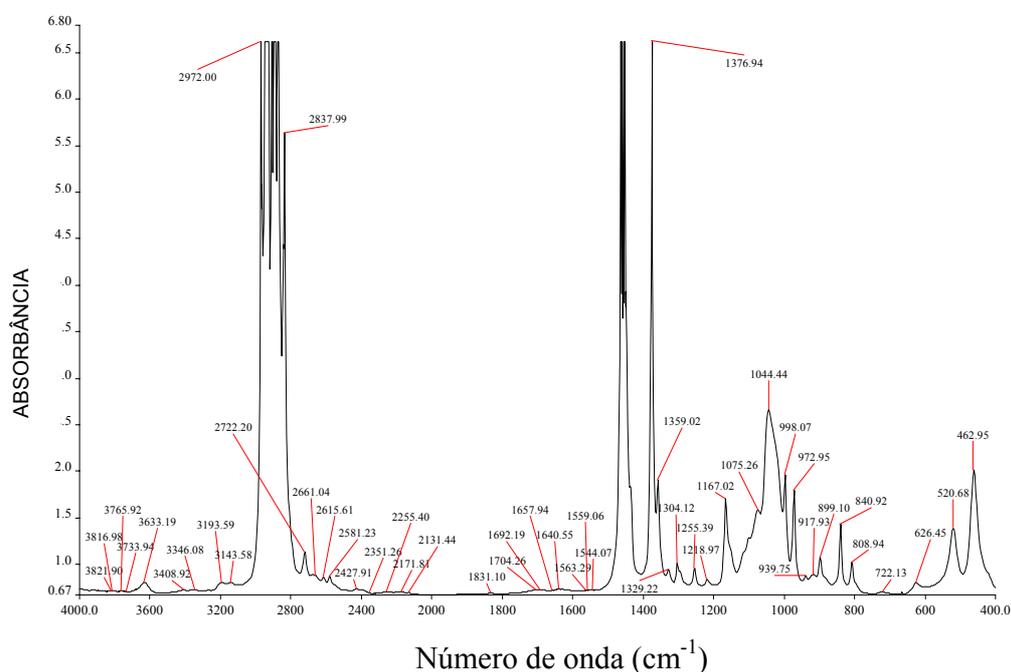


Figura 4.32: Resultados da análise no infravermelho do nanocompósito produzido com o polipropileno MPHP 400R na extrusora dupla rosca Leistritz utilizando o perfil de rosca Basell 1.

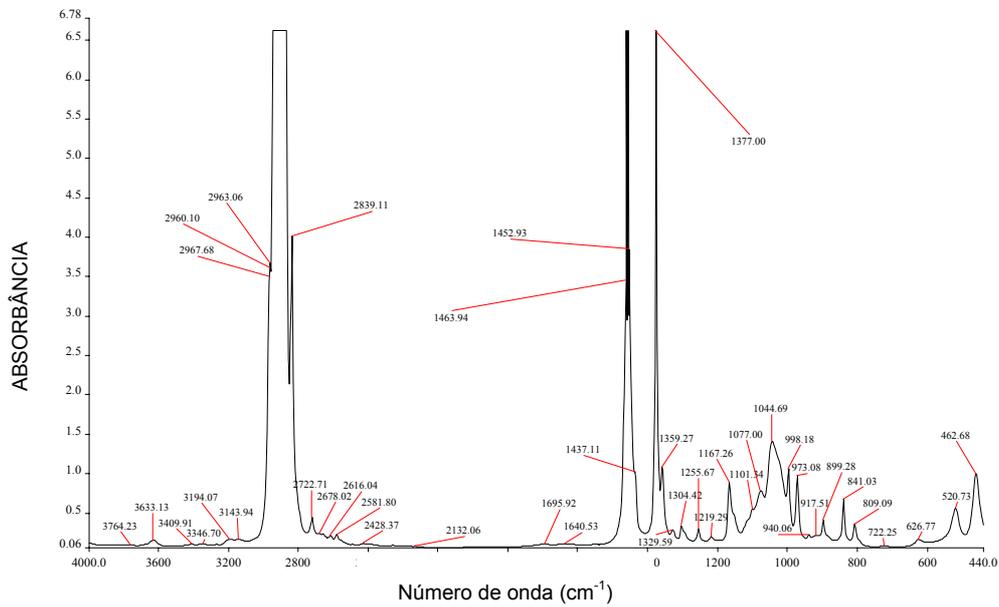


Figura 4.33: Resultados da análise no infravermelho do nanocompósito produzido com o polipropileno MPHP 400R na extrusora dupla rosca Leistritz utilizando o perfil de rosca Basell 2.

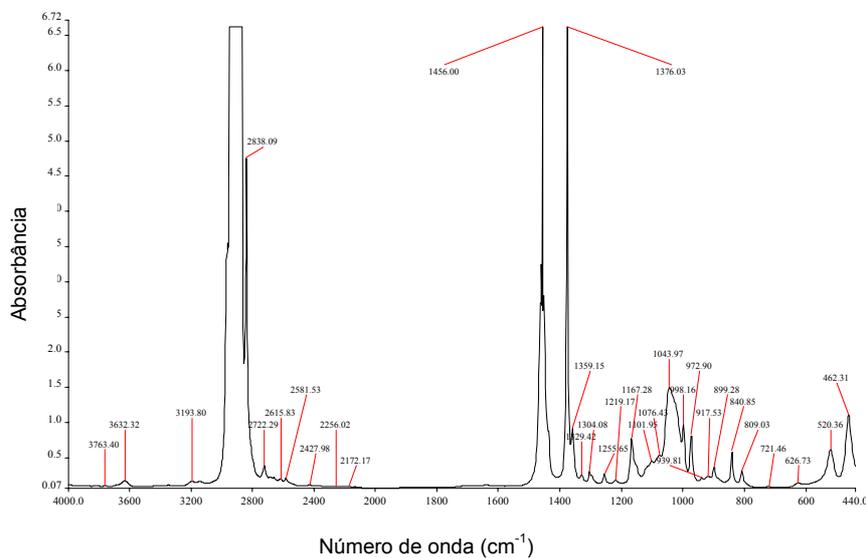


Figura 4.34: Resultados da análise no infravermelho do nanocompósito produzido com o polipropileno MPHP 400R na extrusora dupla rosca Leistritz utilizando o perfil de rosca Basell 3.

4.2.4 Análise do comportamento de Inflamabilidade dos materiais obtidos utilizando Extrusora de rosca dupla Leistritz

a) UL-94

Os testes foram realizados segundo as especificações da Norma UL-94. As amostras utilizadas para a realização deste teste foram obtidas utilizando-se o perfil de rosca Basell 2 da extrusora de dupla rosca Leistritz.

Através dos resultados obtidos pode-se verificar que houve um pequeno atraso na propagação da chama e queima dos corpos de prova, uma vez que nas amostras dos nanocompósitos, primeiro a chama abrangia todo o corpo de prova e depois começava a queimar a parte interna do mesmo. Não houve gotejamento do material no algodão cirúrgico, também para o caso dos nanocompósitos, e ocorreu também a formação de uma camada externa envolvendo os corpos de prova. Porém, os corpos de prova não atingiram classificação com relação à Norma UL-94.

As Figuras 4.35, a e b, correspondem a fotos dos corpos de prova do polímero MP HP 400R para a matriz e para o nanocompósito, respectivamente.

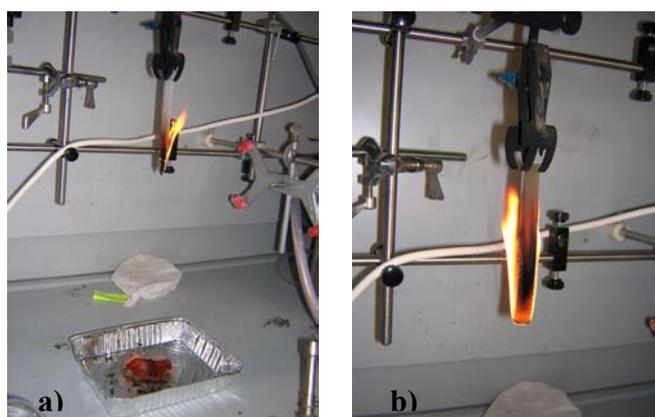


Figura 4.35: Corpos de prova do polímero MP HP 400R para: a) Matriz e b) nanocompósito.

A Figura 4.36 corresponde à foto da matriz e do nanocompósito antes e após o teste, a fim de comparação dos comportamentos do mesmo com relação à chama.



Figura 4.36: Matriz e nanocompósito antes e após o ensaios de queima vertical.

Este resultado ilustrado na Figura 4.36 corresponde praticamente ao comportamento exibido por todos os materiais que correspondem a este estudo.

A Tabela 4.24 apresenta os valores do tempo de queimas (s) após a primeira aplicação da chama (t_1) e da taxa de combustão das matrizes e de seus respectivos nanocompósitos, após o teste UL-94. Através desta tabela, pode-se verificar que houve um atraso no processo de queima dos corpos de prova devido à diminuição dos valores da taxa de combustão.

Tabela 4.24: Valores de t1 e da taxa de combustão das matrizes e de seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	t1 (s)	Taxa de combustão (10³ g.s⁻¹)
Hostalen PP YD50G matriz	-	30
Hostalen PP YD50G nanocompósito	-	10
Moplen HP 501L matriz	10	52
Moplen HP 501L nanocompósito	-	13
Moplen HP 400R matriz	9	57
Moplen HP 400R nanocompósito	-	12
Hifax 7217 XOS matriz	9	40
Hifax 7217 XOS nanocompósito	-	17
Hostalen PP 861 matriz	-	37
Hostalen PP 861 nanocompósito	-	11
Moplen EP 440G matriz	-	22
Moplen EP 440G nanocompósito	-	9
Moplen EP 540N matriz	4	45
Moplen EP 540N nanocompósito	-	11
Moplen EP 548S matriz	6	77
Moplen EP 548S nanocompósito	-	15
Hifax SP 179 matriz	-	35
Hifax SP 179 nanocompósito	-	14

Através dos resultados da Tabela 4.24 pode-se verificar uma grande diminuição nos valores da Taxa de combustão dos nanocompósitos preparados, com relação às respectivas matrizes poliméricas. Todas as composições apresentaram reduções nos valores da taxa de combustão acima de 50%.

Isto mostra que a adição da argila orgânica na matriz polimérica provoca um atraso no processo da queima dos corpos de prova.

b) Calorímetro de Cone

Para a realização deste teste foram utilizadas também amostras provenientes dos corpos de prova obtidos através do perfil de rosca Basell 2 da extrusora de rosca dupla Leistritz.

A Figura 4.37 a e b correspondem a fotos da matriz e dos nanocompósitos, respectivamente, do polímero MP HP 400R após a realização do teste de calorimetria de cone.

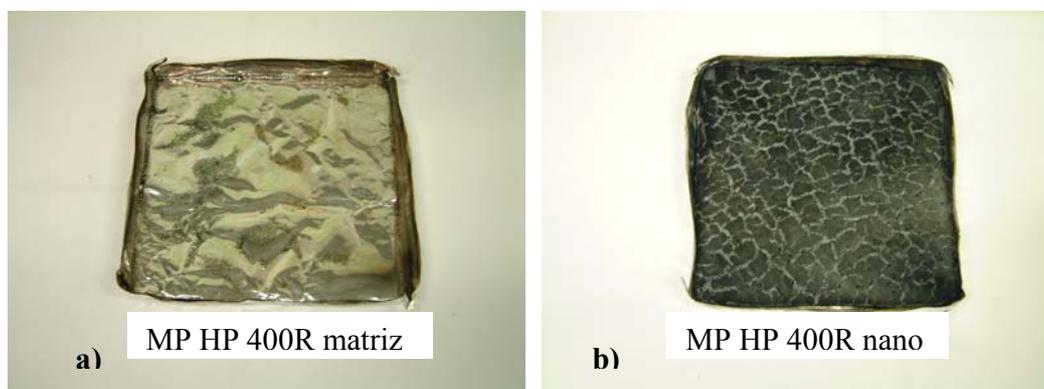


Figura 4.37: Fotos de: a) MP HP 400R matriz e b) MP HP 400R nanocompósito após o teste de calorimetria de cone.

Através das Figuras 4.37 a e b pode-se verificar que o material restante após a combustão, para os nanocompósitos, é muito diferente daquele para as matrizes, isto é devido à presença da argila orgânica, que faz com que seja produzida uma camada externa envolvendo o material polimérico, provocando assim um atraso no processo de combustão do mesmo .

A Figura 4.38 apresenta os resultados obtidos através da calorimetria de cone, também para o polipropileno MP HP 400R.

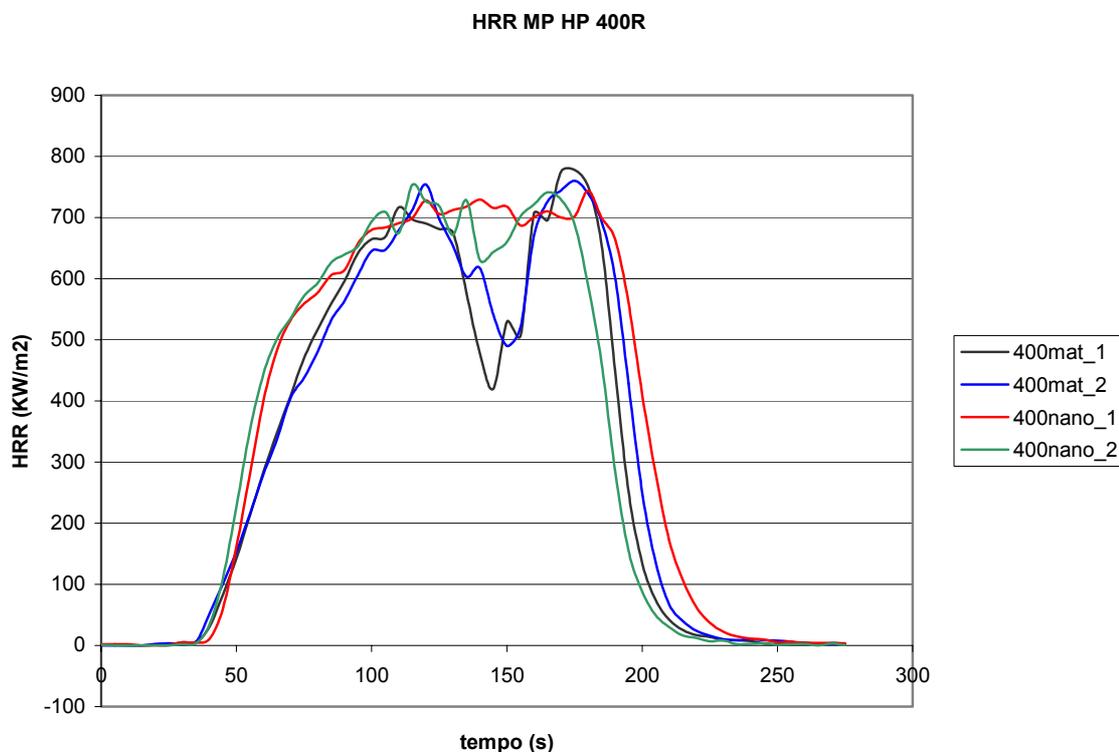


Figura 4.38: Gráfico do resultado de calorimetria de cone obtido para a matriz e para o nanocompósito produzido utilizando-se o polipropileno MP HP 400R.

Através dos resultados de calorimetria de cone pode-se verificar que houve uma redução na taxa de calor liberado no caso dos nanocompósitos comparados às respectivas matrizes poliméricas. Fato este atribuído à camada externa formada envolvendo o material polimérico e que pode ser verificado também através dos valores calculados na Tabela 4.25.

A Tabela 4.25 apresenta os valores do tempo para a ignição (TTI), o pico da taxa de perda de calor (PkHRR), a relação entre ambos (TTI/PkHRR) e o valor médio da taxa de perda de calor (Δ VHRR), calculados para todas as matrizes e nanocompósitos utilizados para este estudo.

Tabela 4.25: Parâmetros de combustão para as matrizes e nanocompósitos: Tempo para a ignição (TTI, s), Valor Máximo da taxa de perda de calor, (PkHRR, KW/m²), Índice de comportamento no fogo (razão entre o tempo para a ignição e o valor máximo da taxa de perda de calor) (TTI/PkHRR, 10³.m². s² KJ⁻¹) e o valor médio da taxa de perda de calor (AvHRR, KW/m²).

Material	TTI (s)	PkHRR (KW/m ²)	TTI/PkHRR (10 ³ .m ² .s ² .KJ ⁻¹)	AvHRR (KW/m ²)
Hostalen PP YD50G Matriz	35	1327	30	708
HostalenPPYD50G Nanocompósito	39	937	40	572
Moplen HP 501L Matriz	36	1158	30	633
Moplen HP 501L Nanocompósito	35	1007	30	684
Moplen HP 400R Matriz	37	769	50	479
Moplen HP 400R Nanocompósito	41	748	50	528
Hifax 7217 XOS Matriz	31	1194	30	655
Hifax 7217 XOS Nanocompósito	42	1029	40	674
Hostalen PP 861 Matriz	38	927	40	637
Hostalen PP 861 Nanocompósito	41	815	50	86
Moplen EP 440G Matriz	38	1181	30	650
Moplen EP 440G Nanocompósito	42	845	50	585
Moplen EP 540N Matriz	35	1591	20	405
Moplen EP 540N Nanocompósito	40	1329	30	581
Moplen EP 548S Matriz	37	1325	30	660
Moplen EP 548S Nanocompósito	33	1093	30	678
Hifax SP 179 Matriz	38	1454	30	699
Hifax SP 179 Nanocompósito	29	1241	20	695

Estes resultados foram obtidos através dos cálculos sugeridos por Costa et al [91] e Weil et al [92] e sugerem uma correlação entre a calorimetria de cone e os outros testes de verificação do comportamento ao fogo.

Neste caso, foi utilizado a correlação entre o calorímetro de cone e o LOI (Índice Limite de Oxigênio). Então, o valor Máximo da taxa de perda de calor, (PkHRR, KW/m²), corresponderia à intensidade máxima do fogo, o Índice de comportamento no fogo (razão entre o tempo para a ignição e o valor máximo da taxa de perda de calor) (TTI/PkHRR, 10³.m². s² KJ⁻¹) estaria melhor relacionado ao tempo para que ocorra o *Flashover* e o valor médio da taxa de perda de calor (AvHRR, KW/m²) relacionado ao calor liberado em uma sala que está queimando, sem que todos os móveis contidos nesta sala estejam queimando.

4.2.5 Análise do Comportamento físico-mecânico dos nanocompósitos processados na Extrusora Leistritz e injetados.

Os aspectos físico-mecânicos das matrizes e dos nanocompósitos processados estão apresentados nas Tabelas 4.26 a 4.28, respectivamente.

Tabela 4.26: Resultados dos ensaios de Tração das matrizes processadas (PP+Polibond 3200).

	YD50G	HP501L	HP 400R	PP861	EP440G	EP540N
Módulo Elástico em Tração (MPa)	1497	1512	1375	1345	1409	1308
Tensão de tração a 3.5% (MPa)	33.3	33.9	31.6	29.2	29.9	29.1
Tensão de Tração na ruptura(MPa)	34.5	34.4	32.7	28.6	28	26.4
Alongamento no escoamento (%)	10	9.7	10.1	7.7	7.7	5.6
Alongamento na ruptura (%)	150	-	-	400	400	200

Tabela 4.27: Propriedades Físico-mecânicas das matrizes processadas (PP+Polibond 3200).

	YD50G	HP501L	HP 400R	PP861	EP440G	EP540N
Resistência ao Impacto Izod a 23°C (kJ/m ²)		3.7	2.6	72.5	47.7	8.2
HDT a 1.8 MPa (°C)	55	54	52	53	53	53
Encolhimento Longitudinal	0.017	0.013	0.014	0.016	0.011	0.014
Encolhimento Transversal	0.019	0.013	0.014	0.018	0.012	0.014
CLTE 0 ÷ 30°C (10 ⁻⁵ /°C)	9.9	10.1	9.2	8.9	7.6	11.6
CLTE 30 ÷ 60°C (10 ⁻⁵ /°C)	12	12.5	11.4	11.5	8.5	13.4
CLTE 60 ÷ 90°C (10 ⁻⁵ /°C)	15.3	15.9	14.9	14.2	10.4	15.6

Tabela 4.28: Propriedades Físico-mecânicas dos nanocompósitos resultantes.

	YD50G	HP501L	HP 400R	PP861	EP440G	EP540N
MFI (g/10min.)	0.4	0.6	17.5	0.3	1.6	9.2
Módulo Elástico em Tração (MPa)	1909	2112	2051	1666	1746	1745
Tensão de Tração a 3.5% (MPa)	36.9	40.5	39.4	30.3	30.9	32.2
Tensão de tração na ruptura (MPa)	34.5	34.4	32.7	28.6	28	26.4
Alongamento no escoamento (%)	8.7	7.7	7.7	9.6	8.9	8.9
Alongamento na ruptura (%)	8	90	50	360	380	380
Resistência ao Impacto Izod a 23°C (kJ/m ²)	-	3.7	2.6	75.8	50.3	5.0
HDT a 1.8 MPa (°C)	58	58	59	53	55	54
Encolhimento Longitudinal	0.017	0.010	0.010	0.016	0.011	0.014
Encolhimento Transversal	0.017	0.010	0.010	0.017	0.011	0.011
CLTE 0 ÷ 30°C (10 ⁻⁵ /°C)	7.7	7.0	6.8	7.5	6.8	8.1
CLTE 30 ÷ 60°C (10 ⁻⁵ /°C)	10.5	9.5	9.0	9.0	8.3	10.5
CLTE 60 ÷ 90°C (10 ⁻⁵ /°C)	13.4	13.1	12.4	11.2	10.1	13.2

Através da comparação dos resultados das Tabelas 4.16 e 4.17, pode-se extrair algumas considerações:

1. Diminuição do MFI (*Melt Flow Index*) para todos os nanocompósitos comparados aos polímeros puros.
2. Um evidente aumento do módulo, percentualmente maior para o PP homopolímero e ainda relacionado com o MFI.
3. Aumento menos evidente na tensão de Tração e no HDT,
4. Diminuição da Resistência ao Impacto e das propriedades elongacionais.
5. Menor encolhimento é alcançado relacionado ao aumento da estabilidade dimensional.

A diminuição do MFI pode estar relacionada à dispersão da Cloisite 20A: uma melhor dispersão (esfoliação versus intercalação) induz a um aumento da viscosidade do fundido.

As principais propriedades físico-mecânicas podem estar relacionadas tanto com as fases cristalinas, como com as fases amorfas dos materiais. Então, o Módulo Elástico em Tração, o qual corresponde à relação tensão-deformação num ponto sobre o diagrama tensão-deformação, aumenta, atingindo um aumento de 40% e 49% para o MPHP 501L e para o MPHP 400R, respectivamente. Assim, as cargas (*nanofillers*) agem como elementos de reforço gerando aumento do módulo.

Uma outra propriedade que também pode estar relacionada, embora menos evidente que a anterior, com a natureza das zonas cristalinas e mais precisamente com a qualidade dos cristais é a tensão na tração produzida. Mesmo neste caso, a melhora observada é mais evidente para os polipropilenos homopolímeros, relacionados aos polipropilenos heterofásicos e também está relacionado ao MFI.

Com base nestes resultados, pode-se concluir que a dispersão da Cloisite 20A no polipropileno é bem sucedida na presença de altos valores de MFI devido

à melhor mobilidade das cadeias entre as camadas constituintes da argila (*nanofiller*).

Tanto a tensão na tração como a elongação na ruptura, diminuem devido às variações topológicas nas zonas amorfas criadas pela Cloisite 20A, pois como ocorre para outras cargas adicionadas a materiais heterofásicos, também neste caso, o *nanofiller* age como um concentrador de tensões, constituindo pontos fracos que prejudicam a deformação plástica do material.

Houve uma melhora na estabilidade dimensional, com até um máximo de 25% na redução do coeficiente linear de expansão térmica (CLTE) para o polipropileno homopolímero com maior MFI.

5 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para os compostos polipropileno/cargas retardantes de chama, pode-se concluir que:

- A presença das cargas retardantes de chama provoca um aumento na temperatura de cristalização dos compostos com relação ao polímero puro, pois estas cargas têm um efeito de agente nucleante, elevando assim, a temperatura de cristalização da matriz polimérica.
- A perda de água ocorrida no processamento foi considerada baixa, sendo importante, principalmente, para proporcionar compostos com adequado comportamento nas avaliações de inflamabilidade.
- Através da técnica de DMTA comprovou-se que houve uma boa interação matriz polimérica-carga particulada, sendo que os valores de $\tan\delta$ das composições preparadas não foram muito superiores ao valor apresentado pela matriz polimérica.
- Através das micrografias obtidas utilizando-se o MEV, pode-se verificar a ocorrência de maior interação matriz polimérica-carga retardante de chama nas composições contendo Hidróxido de Magnésio, devido ao tratamento superficial comercial presente nos dois tipos de hidróxido de magnésio.
- Os compostos contendo o copolímero CP-495 como matriz polimérica apresentaram melhores resultados nos ensaios mecânicos tanto para a ATH como para os Hidróxidos de Magnésio. Isto se deve principalmente ao alto teor de etileno apresentado por este copolímero. A partir destes resultados, pode-se concluir que os compostos PP/carga retardante de chama preparados com esta matriz polimérica são recomendados para uso onde a resistência ao impacto é necessária. Para o caso onde

apenas o comportamento de retardância à chama é necessário, juntamente com rigidez e resistências térmica e química, os compostos PP/carga retardante de chama preparados utilizando-se os homopolímeros são mais recomendados.

- No geral, o melhor comportamento de retardância à chama foi apresentado também pelo polipropileno copolímero CP-495 que obteve classificação V-0, V-1 e V-2 nos testes verticais de inflamabilidade realizados de acordo com a Norma UL-94.

Para os nanocompósitos preparados pode-se concluir que:

- Algumas composições preparadas apresentam estrutura esfoliada, outras intercaladas e outras ainda formaram apenas microcompósitos. Porém, o polipropileno graftizado com anidrido maleico foi muito importante pois através do uso do mesmo, as cadeias de PP puderam intercalar entre as camadas da argila.
- A presença da argila organofílica na matriz polimérica fez com que a temperatura de degradação do polímero fosse superior à temperatura de degradação do polímero puro. Assim, pode-se concluir que a argila tenha uma função de proteção das cadeias poliméricas.
- Houve, no geral, uma pequena melhora no comportamento de inflamabilidade com um atraso no processo de queima vertical dos corpos de prova e a formação de uma camada de carbonáceos nos testes de calorimetria de cone porém, as composições não obtiveram classificação nos testes verticais UL-94.
- A presença da argila proporcionou maior estabilidade dimensional, provavelmente devido à esfoliação das camadas da argila.

6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Verificar as possibilidades de tratamento superficial do Hidróxido de Alumínio.
- Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para o cálculo da composição real dos compostos polipropileno/carga retardante de chama.
- Desenvolvimento de composições utilizando nanocompósitos e cargas retardantes de chama com possibilidades de uma efetiva comparação de comportamentos mecânico e de inflamabilidade, bem como realizar uma caracterização microestrutural dos dois sistemas de modificação de matrizes poliméricas.
- Estudar compósitos híbridos polipropileno/fibra de vidro/carga retardante de chama.
- Utilizar modificadores de impacto nos compostos polipropileno/carga retardante de chama.
- Estudar outras matrizes poliméricas como o polietileno de alta densidade (HDPE) e poli(cloreto) de vinila (PVC).

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LOMAKIN, S. M., SHIBRYAEVA, L. S., ZAIKOV, G. E. – “New types of ecologically flame retardant systems for polymers. Influence of morphology on the flammability of a system of polypropylene and na ethylene-propylene terpolymer”- International Polymer Science and Technology, 26, (1), T/51-53, (1999).
- [2] BORYNIEC, S., PRZYOCKI, W. – “Polymer Combustion processes. 3. Flame retardants for polymeric materials” – International Polymer Science and Technology, 27, (10), T/94-103, (2000).
- [3] ZARRINGHALAM, A., REZAIE, M. R., REZAIE, M. R., MEHRABZADEH, M. – “Combustibility of Polypropylene” – Iranian Polymer Journal, 6, (2), 121-126, (1997).
- [4] “Flame retardants: world markets”- Plastics Additives & Compounding – 18-19, May (2000).
- [5] IRVINE, D. J., McCLUSKEY, J. A., ROBINSON, I. M. – “Fire hazards and some common polymers”- Polymer Degradation and Stability, 67, 383-396, (2000).
- [6] WEBER, M. - “Mineral flame retardants – overview and future trends” – Industrial Minerals, 1-6, February, (2000).
- [7] MOREIRA, J. C. G., CUNHA, A. L., NORONHA, R. T. T., AGNELLI, J. A. M., - “Compostos de Polipropileno com Alumina Trihidratada (ATH) – Influência de tratamentos superficiais da ATH nas propriedades reológicas, mecânicas estruturais e de inflamabilidade”- Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, SP, 433-438, 5-7 Novembro (1991).

- [8] "Flame retardants: current trends in North America" – *Pastics Additives & Compounding*, 22-26, April, (2001).
- [9] Moore, E. P. – *Polypropylene Handbook* – Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, (1996).
- [10] "Catálogo de Informações Técnicas sobre o Polipropileno Prolen – Polibrasil - Revisão 1" - Dez, (1999)
- [11] ZHANG, S., HORROCKS, A. R. – "A review of flame retardant polypropylene fibres" – *Progress in Polymer Science*, (28), 1517-1538, (2003).
- [12] "Anuário Brasileiro do Plástico 2003" – *Plástico Moderno* – 30-31, 19ª edição, 2003.
- [13] LIEBERMAN, R. B., BARBE, P. C. – "Propylene polymers" - In: Mark, H.F. et al *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2. ed., John Wiley and Sons, New York, 13, 464-531, (1989).
- [14] MANO, E. B. – "Introdução a Polímeros. São Paulo", Editora Edgard Blücher Ltda, 117p, (1985).
- [15] VITTORIA, V. – "Properties of isotactic polypropylene". In: Chereisinoff, N. P. *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 507-555, (1989).
- [16] VARGA, J. – "Review. Supermolecular structure of isotactic polypropylene" – *J. Mater. Sci.*, 27, 2557-2579, 1992.
- [17] PADDEN, F. J., KEITH, H. D. – *J. Appl. Phys.*, 30, 1479,(1959).

[18] FRANK, H. P. – “Polypropylene” – MacDonald Technical & Scientific, London, 134 p, (1969).

[19] BRYDSON, J. A. – “Plastics Materials” - 218-233, (1975).

[20] RABELLO, M. – “Aditivação de Polímeros” - Artliber Editora Ltda, São Paulo, 242p, (2000).

[21] GALLO, J. B., AGNELLI, J. A. M. – “Redução do risco de incêndio em materiais poliméricos” - Revista do Plástico Reforçado, 26-28, nov./dez. (1999).

[22] GALLO, J. B., AGNELLI, J. A. M. – “Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio”- Polímeros: Ciência e Tecnologia, 23-37, Jan/Mar, (1998).

[23] GALLO, J. B. – “Incorporação de Hidróxido de Alumínio, tratado superficialmente, em Polietileno de Baixa Densidade, para isolamento de cabos elétricos de baixa tensão” – Tese de doutorado dentro do PPG-CEM, DEMa – UFSCar, São Carlos - SP, (1996).

[24] “Burning issues – choosing the right flame retardant” – Pastics Additives & Compounding – 20-25, April/May, (1999).

[25] SIQUEIRA, B. G., VISCONTE, L. Y., NUNES, R. C. R. – “Propriedades Mecânicas e Resistência à Chama de Composições SBR/Negro de Fumo/ Hidróxido de Alumínio” – Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, (2), 89-93, (2001).

[26] ROTHON, R. N. – “Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufactured and Characterization” – Advances in Polymer Sciences, 139, 69-107, (1999).

[27] "Flame retardants: some new developments" – *Pastics Additives & Compounding* – 24-27, May, (2000).

[28] SCHMIDT, R., OEDT, W. – "Risks of fire smoke – a problem solved?" – *International Polymer Science and Technology*, 23, (7), p. T/25-T/28, (1995).

[29] MUSSELMAN, L. L., GREENE, H. L. – "Materials for use as Fire Retardant Additives"- United States Patent, Patent Number 5,480-587 – Jan. 2, (1996).

[30] HORNSBY, P. R. – "The application of Magnesium Hydroxide as a Fire Retardant AND smoke-suppressing Additive for polymers" – *Fire and Materials*, 18, 269-276, (1994).

[31] ROTHON, R. N., HORNSBY, P. R. – "Flame retardant effects of magnesium hydroxide" – *Polymer Degradation and Stability*, 54, 383-385, (1996).

[32] TIDJANI A., WILKIE, C. A. – "Photo-Oxidation of Polymeric-organic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations" - *Polymer Degradation and Stability*, 74, 33-37, (2001).

[33] ALEXANDRE, DUBOIS, M. P. - "Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, Reports: A Review Journal" - *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, (2000).

[34] WU, C. L., ZHANG, M. Q., RONG, M. Z., FRIEDRICH, K. - "Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites"- *Composite Science and Technology*, 62, 1327-1340, (2002).

[35] KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, N. M., USUKI, A., OKADA, A. – "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids" - *Macromolecules*, 30, 6333-38, (1997).

- [36] PREICHERT, P., NITZ, H., KLINLE, S., BRANDSCH, R., THOMANN, R., MULHAUPT, R. – “Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification” - *Macromol. Mater. Eng.*, 275, 8-17, (2000).
- [37] KUROKAWA, Y., YASUDA, H., KASHIWAGI, M., OYO, A. – “Structure and properties of a montmorillonite/polypropylene nanocomposite” - *Journal of Materials Science Letters*, 16, 1670-1672, (1997).
- [38] PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W. – “Polymer-Clay Nanocomposites” – John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, 3-98, (2000).
- [39] SUPRAKAS, S. R., OKAMOTO, M. – “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing” – *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, (2003).
- [40] CHEN, W., XU, Q., YUAN, R. Z. – “The influence of polymer state on the electrical properties of polymer/layered-silicate nanocomposites” - *Composites Science and Technology*, 61, 935-939, (2001).
- [41] GILMAN, J. W. – “Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites” - *Applied Clay Science*, 15, 31-49, (1999).
- [42] SCHIMIDT, D., SHAH, D., GIANNELIS, E. P. – “New advances in polymer/layered silicate nanocomposites” - *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 205-212, (2002).

[43] CHEN, G., MA, Y., QI, Z. – “Preparation and morphological study of an exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite” - Scripta Materialia, 44, 125-128, (2001).

[44] KIM, G. M., LEE, D. H., HOFFMANN, B., J. KRESSLER, J., STOPPELMANN, G. – “Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/ polyamide-12 nanocomposites” - Polymer, 42, 1095-1100, (2001).

[45] VAIA, R. A., E. P. GIANNELIS, E. P. – “Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates” - Macromolecules, 30, 7990-7999, (1997).

[46] “Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers” – Disponível em : <<http://www.specialchem.com>>. Acesso em: 30 Setembro, (2003).

[47] ZHU, J., WILKIE, C. A. – “Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites” - Polymer Int., 49, 1158-1163, (2000).

[48] VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P. – “Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment” - Macromolecules, 30, 8000-8009, (1997).

[49] KAEMPFER, D., THOMANN, R., MULHAUPT, R. “Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles” - Polymer, 43, 2909-16, (2002).

[50] ZANETTI, M., CAMINO, G., CANADESE, D., MORGAN, A. B., LAMELAS, F. J., WILKIE, C. A. – “Fire Retardant Halogen-Antimony-Clay Synergism in

Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites” - Chem. Mater., 14, 189-193, (2002).

[51] ZANETTI, M., CAMINO, G., THOMANN, R., MULHAUPT, R. – “Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites” - Polymer, 42, 4501-07, (2001).

[52] ZANETTI, M., LOMAKIN, S., CAMINO, G. – “Polymer Layered silicate nanocomposites” - Macromol. Mater. Eng., 279, 1-9, (2000).

[53] LEE, J. W., LIM, Y. T., PARK, O. O. – “Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites” - Polymer Bulletin, 45, 191-198, (2000).

[54] HASEGAWA, N., OKAMOTO, H., KAWASUMI, M., KATO, M., TSUKIGASE, A., USUKI, A. – “Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay” - Macromol. Mater. Eng., 280/281, 76-79, (2000).

[55] “Catálogo de Produtos Alcoa para a Indústria Química e de Polímeros” – Alcoa Alumínio S.A., São Paulo, S.P, (2004).

[56] LARCEY, P. A., REDFERN, J. P., BELL, G.M. – “Studies on Magnesium Hydroxide in Polypropylene using Simultaneous TG-DSC” – Fire and Materials, 19, 283-285, (1995).

[57] LIAUW, C. M., LEES, G. C., HURST, S. J., ROTHON, R. N., DOBSON, D. C. – “Investigation of the surface modification of aluminium hydroxide filler and optimum modifier dosage level”- Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 24, 211-19, (1995).

- [58] SHIMASAKI, C., WATANABE, N., FUKUSHIMA, K., RENGAKUJI, S., NAKAMURA, Y., ONO, S., YOSHIMURA, T., MORITA, H., TAKAKURA, M., SHIROISHI, A. – “Effect of fire-retardant, melamine, on the combustion and the thermal decomposition of polyamide-6, polypropylene and low-density polyethylene” - *Polymer Degradation and Stability*, 58, 171-180, (1997).
- [59] MAROSI, G., TOHL, A., BERTALAN, G., ANNA, P., MAATOUG, M. A., RAVADITS, I., BERTÓTI, I., TÓTH, A. – “Modified interfaces in multicomponent polypropylene fibers” – *Composites Part A*, 29A, 1305-11, (1998).
- [60] LIAUW, C. M., LEES, G. C., HURST, S. J., ROTHON, R. N., ALI, S. – “Effect of silane-based filler surface treatment formulation on the interfacial properties of impact modified polypropylene/magnesium hydroxide composites”- *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing)*, 29, (9-10), 1313-18, October 9, (1998).
- [61] WEIL, E. D., LEWIN, M., LIN, H. S. – “Enhanced Flame Retardancy of Polypropylene with Magnesium Hydroxide, Melamine and Novolac”- *Journal of Fire Science*, 16, September/October, (1998).
- [62] SINTUREL, C., PHILIPPART, J., LEMAIRE, J., GRADETTE, L. – “Photooxidation of the fire retarded polypropylene . I. Photoageing in accelerated conditions” – *European Polymer Journal*, 35, 1773-81, (1999).
- [63] CHIANG, W., HU, C. – “Effect of Matrix Modification Using Acrylic Acid on the PP/Mg(OH)₂ Composites and its Possible Mechanism” – *Journal of Polymer Research*, 7, (1), 15-20, March, (2000).
- [64] TAI, C. M., LI, R. K. Y. – “Studies on the impact fracture behavior of flame retardant polymeric material” – *Materials and Design*, 22, 15-19, (2001).

[65] ROCHA, S. D. F., CIMINELLI, V. S. T. – “Utilization of Magnesium Hydroxide Produced by Magnesia Hydratation as Fire Retardant for Nylon 6-6,6”- *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, (3), 116-120, (2001).

[66] DVIR, H., GOTTLIEB, M., DAREN S., TARTAKOVSKY, E. – “Optimization of a flame-retarded polypropylene composite” – *Composites Science and Technology*, 63, 1865-75, (2003).

[67] SAIN, M., PARK, S. H., SUHARA, F., LAW, S. – “Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide” – *Polymer Degradation and Stability*, 83, 363-367, (2004).

[68] ZANETTI, M., CAMINO, G., REICHERT, P., MULHAUPT, R. – “Thermal beehavioiur of Poly(propilene) Layered Silicate Nanocomposites” - *Macromol. Rapid. Commun*, 22, 176-180, (2001).

[69] XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., TANG, S., HANG, G., PAN, W. P.– “Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/org-MMT nanocomposite” – *European Polymer Journal*, 39, 1467-74, (2003).

[70] CANEVAROLO JR., S. – “Estrutura e Propriedades dos Polímeros” – Roteiro Experimental do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos, DEMa-UFSCar, ABPol, São Carlos, Abril, (2004).

[71] ASTM D1238-95: “Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer” – *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia (1995).

[70] ASTM D1525–02: “Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics” - *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia (2002).

[71] ASTM – D648-01: “Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position” – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2001).

[72] ASTM – D638-02: “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2002).

[73] ASTM D 790M – 02: “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced Plastics and Electrical Insulating Materials [Metric]” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2002).

[74] ASTM D256 – 02: “Standard Test Methods Determining the Pendulum Impact of Notched Specimens of Plastics” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2002).

[75] UL-94: “Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances – Underwriters Laboratories Inc (UL), (2001).

[76] ASTM D2863-00: “Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentrations to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)” – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2000).

[77] ASTM D3801-00: “Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Method Position” – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2000).

[78] ISO 5660-1:2002 - “Reaction –to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)”, (2002).

[79] ISO 5660-2:2002 – “Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 2: Smoke production rate (dynamic measurement)” - (2002).

[80] ISO 294-1:1996 – “Plastics – Injection moulding of test specimens of thermoplastics materials – Part 1: General principles, and moulding multipurpose and bar test specimens” - (1996).

[81] ISO 294-2:1996 – “Plastics – Injection moulding of test specimens of thermoplastics materials – Part 2: Small tensile bars” – (1996).

[82] ISO 294-3:2002 – “Plastics – Injection moulding of test specimens of thermoplastics materials – Part 3: Small plates” – (2002).

[83] ISO 291:1997 – “Plastics – Standard atmospheres for conditioning and testing” – (1997).

[84] ISO 178:2001 – “Plastics – Determination of flexural properties” – (2001).

[85] ISO 180:2000 – “Plastics – Determination of Izod Impact strength” – (2000).

[86] ISO 75-3:2002 – “Plastics – Determination of temperature deflection under load – Part 3: High-strength thermosetting laminates and long-fibre-reinforced plastics” – (2002)

[87] ASTM D696-03: “Standard Test Method for Coefficient of Linear Thermal Expansion of Plastics Between -30°C and 30°C with a Vitreous Silica Dilatometer” – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2003).

[88] KEUSCH, S., HAESSLER, R. – “Influence of surface treatment of glass fibers on dynamic mechanical properties of epoxy resin composites”.

Composites – Part A: Applied Science and Manufacturing. Elsevier Science Ltd, London, (1999).

[89] “Flame retardantes: European Union Risk Assessments Update” – Disponível em : <<http://www.specialchem.com>>. Acesso em: 19 May, (2004).

[90] NAM, P. H., MAITI, P., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., HASEGAWA, N., USUKI, A. – “A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites” - Polymer, 42, 9633-9640, (2001).

[91] COSTA, L., CAMINO, G., BERTELLI, G., BORSINI, G. – “Mechanistic Study of the Combustion Behaviour of Polymeric Materials in Bench-scale Tests. I. Comparison between Cone Calorimeter and Traditional Tests” - Fire and Materials, 19, p. 133-142, (1995).

[92] WEIL, E. D., HIRSCHLER, M. M., PATEL, N. G., SAID, M. M., SHAKIR, S. – “Oxygen Index: Correlations to Other Fire Tests” – Fire and Materials, 16, p. 159-167, (1992).

Anexo A – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

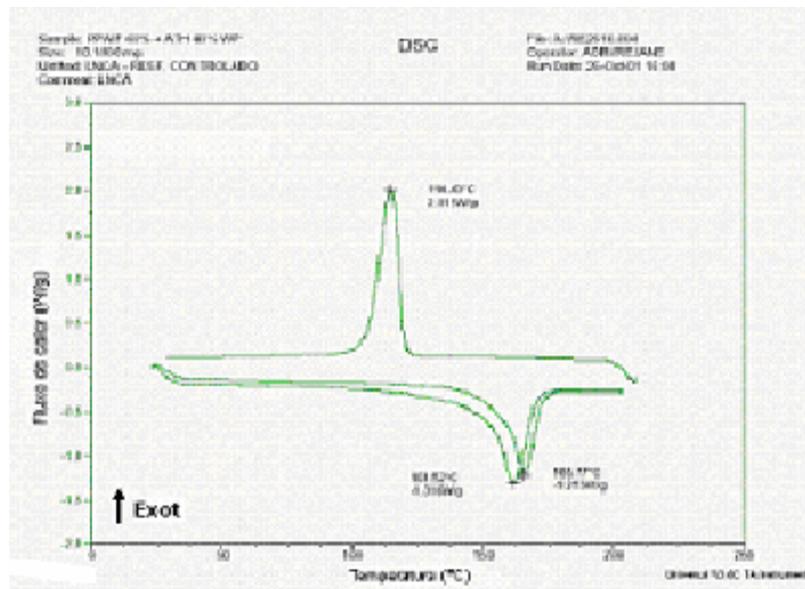


Figura a.1: Curva DSC do composto ZS-6100 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

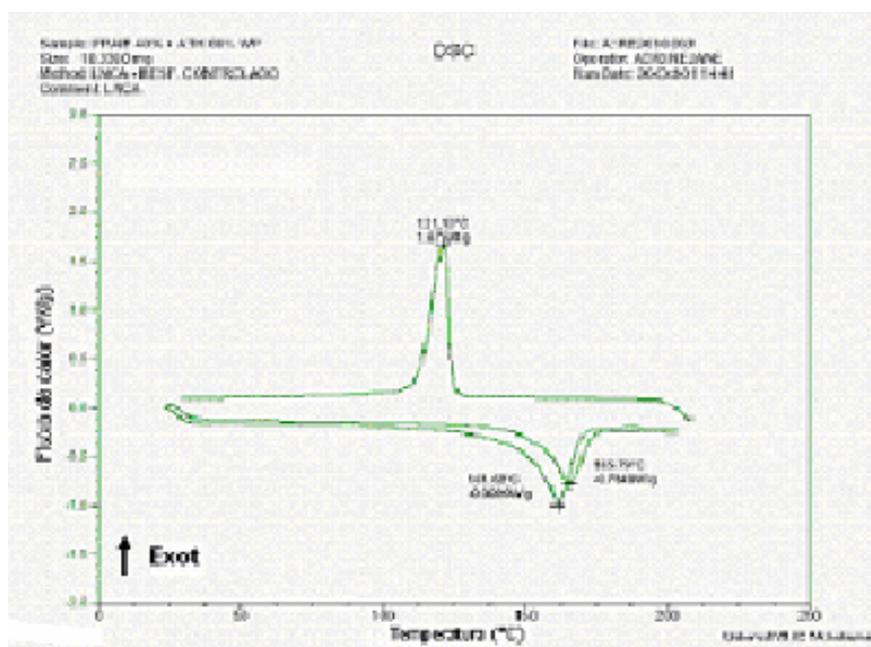


Figura a.2: Curva DSC do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

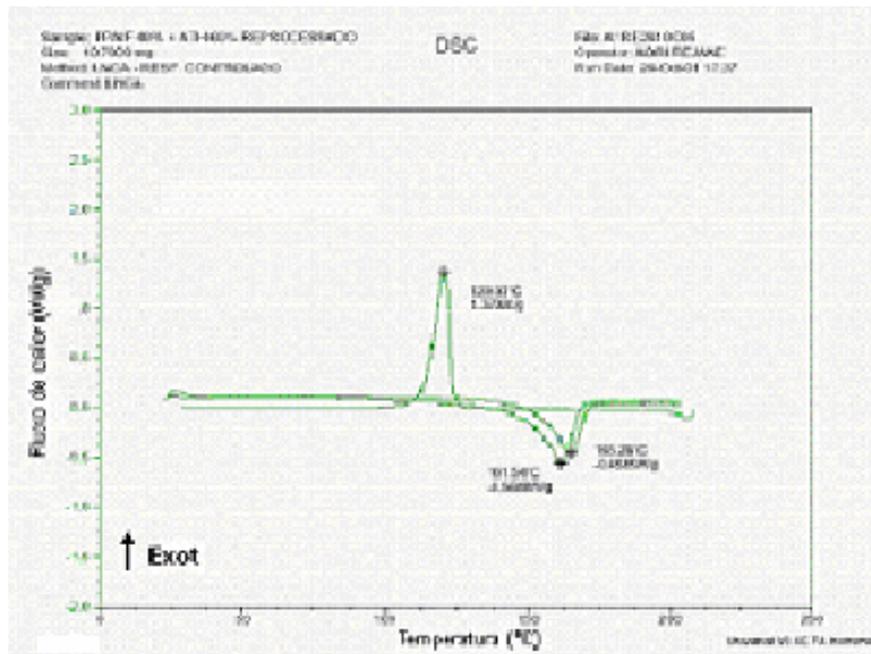


Figura a.3: Curva DSC do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%) reprocessado, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

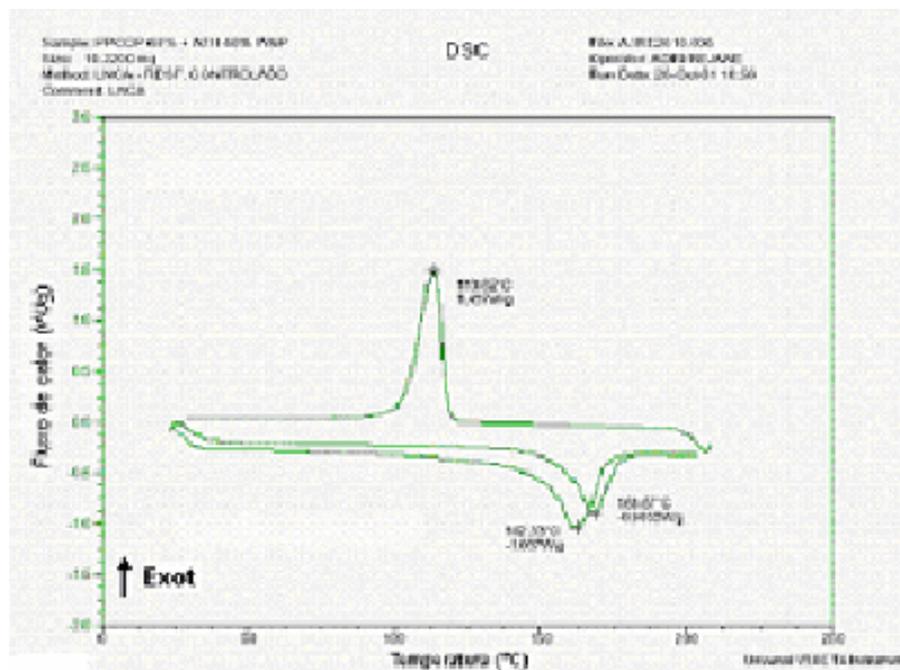


Figura a.4: Curva DSC do composto VMT-6150K (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

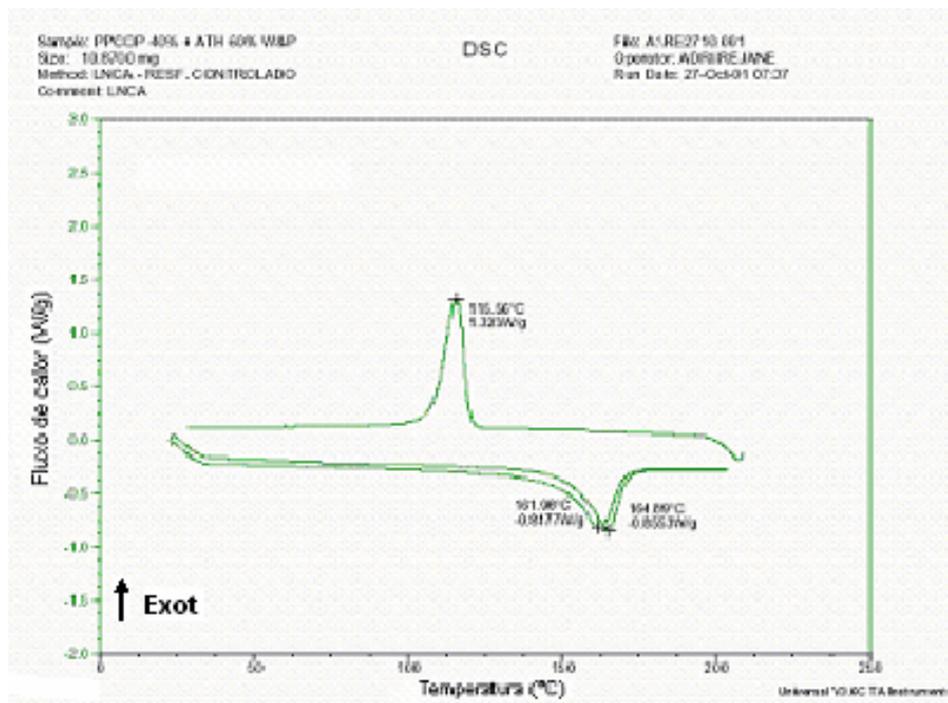


Figura a.5: Curva DSC do composto VMT-6150K (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

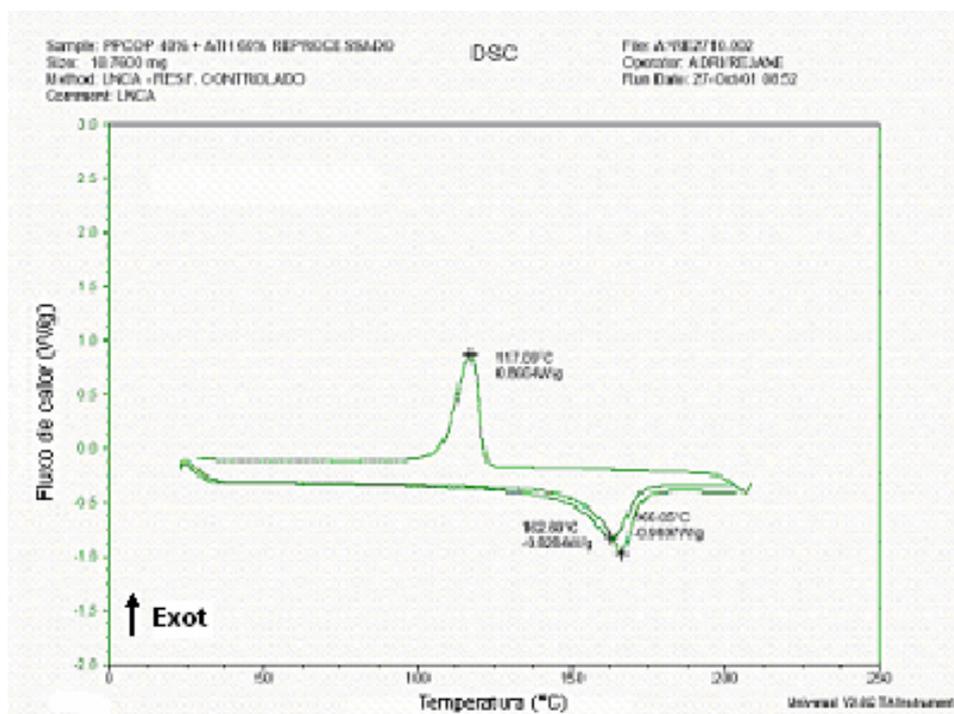


Figura a.6: Curva DSC do composto VMT-6150K (40%)+ATH (60%) reprocessado, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

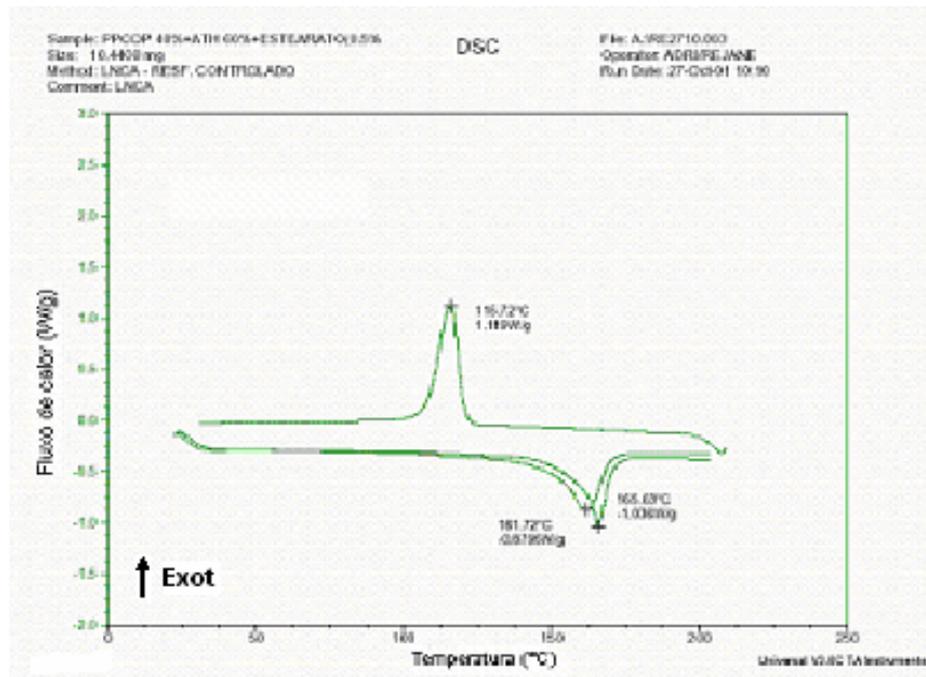


Figura a.7: Curva DSC do composto VMT-6150K (40%)+ATH (60%) e 0,5% de estearato de cálcio como agente compatibilizante, preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

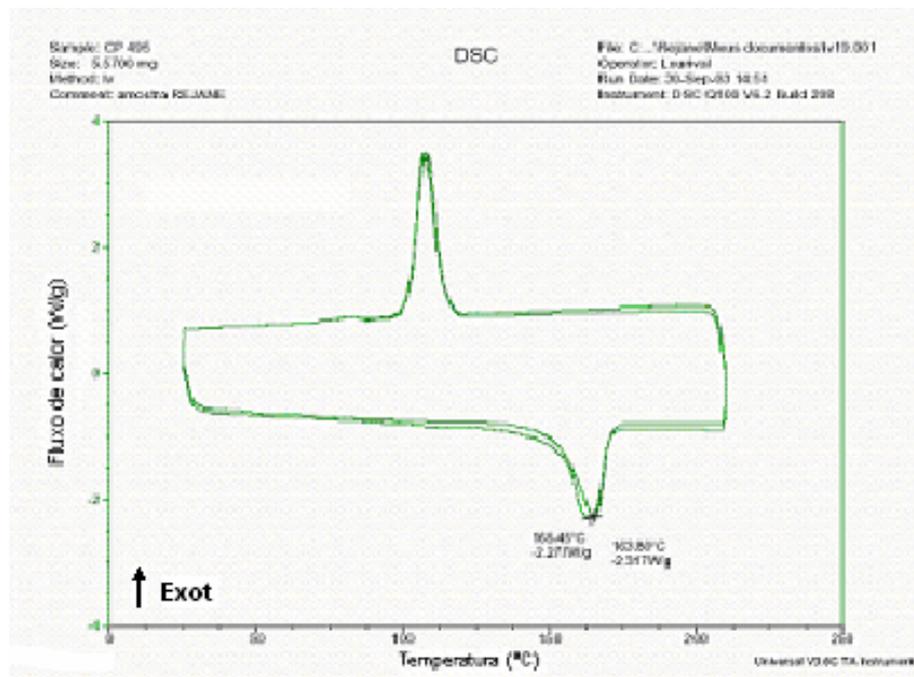


Figura a.8: Curva DSC do copolímero CP-495 puro.

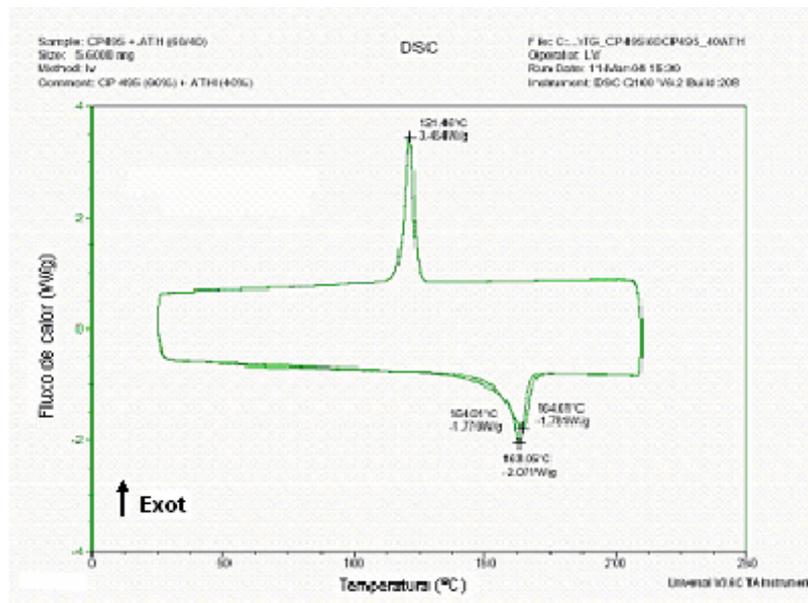


Figura a.9: Curva DSC do composto CP-495 (60%)+ATH (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

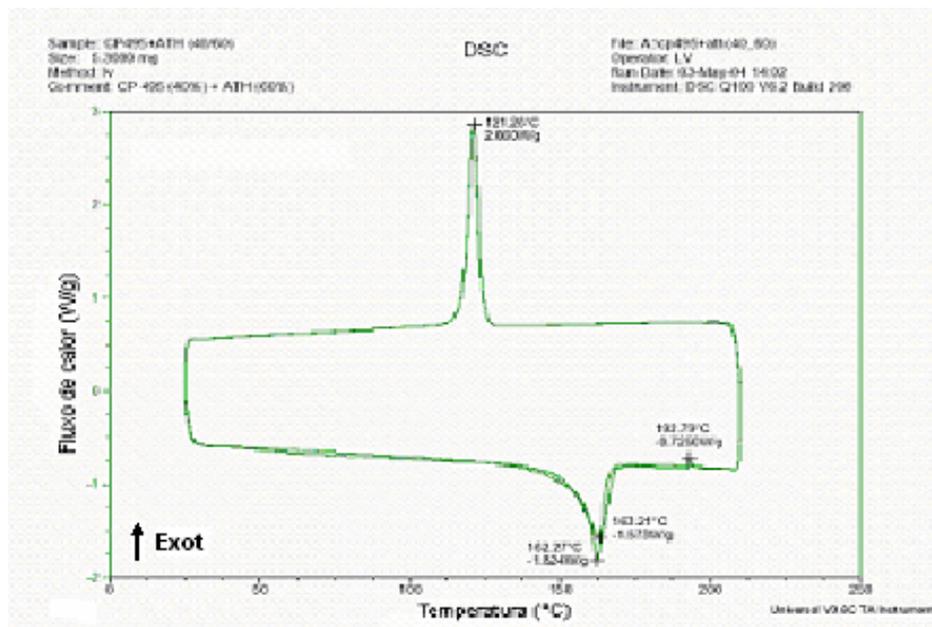


Figura a.10: Curva DSC do composto CP-495 (40%)+ATH (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

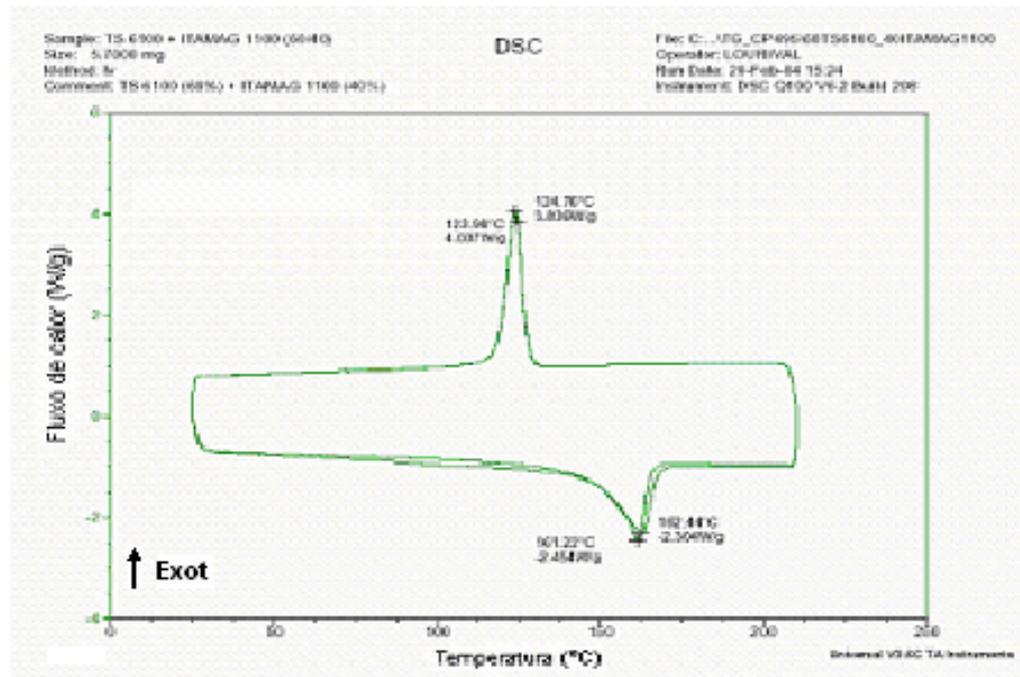


Figura a.11: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+Itamag 1100 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

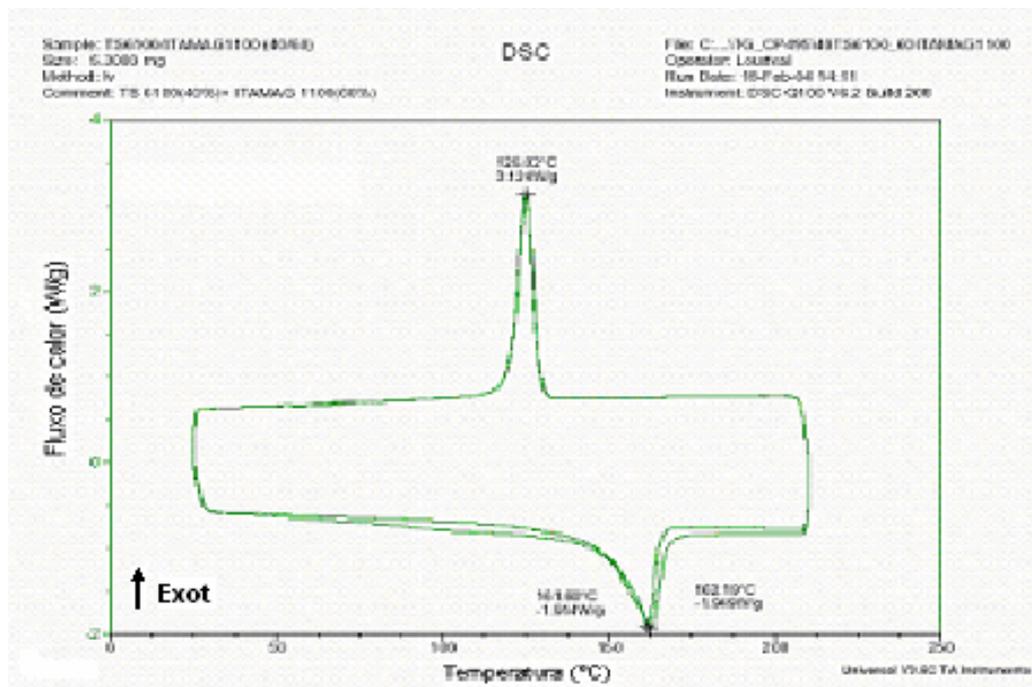


Figura a.12: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+Itamag 1100 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

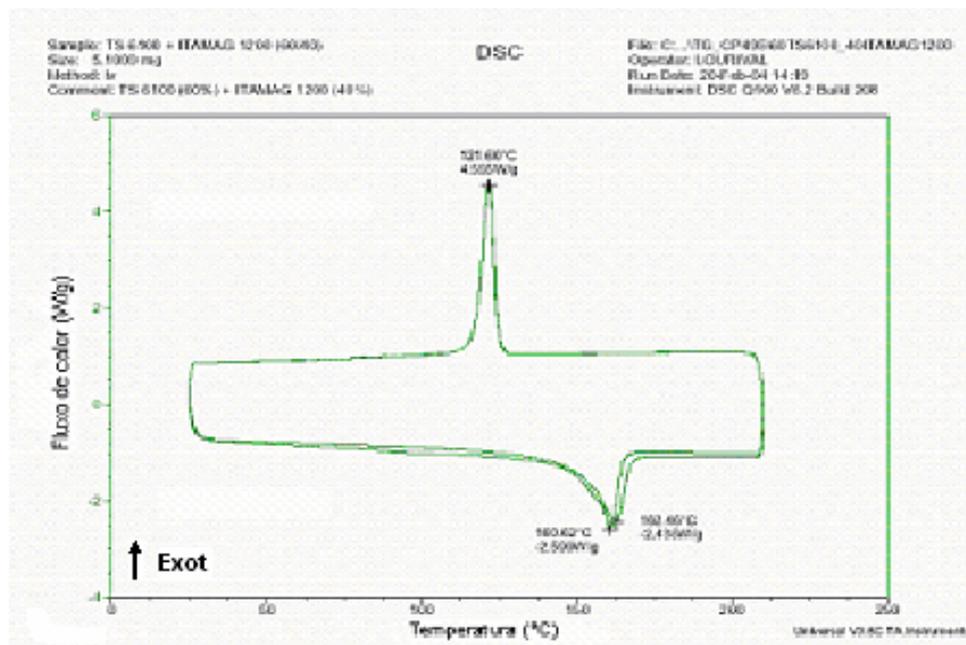


Figura a.13: Curva DSC do composto TS-6100 (60%)+ Itamag 1200 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

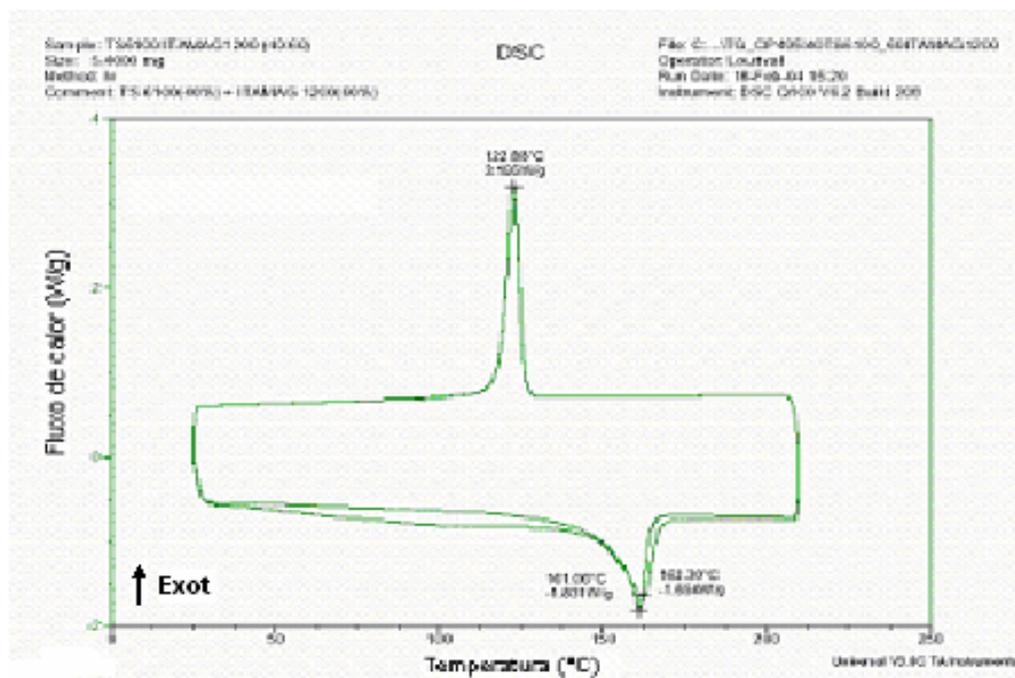


Figura a.14: Curva DSC do composto TS-6100 (40%)+ Itamag 1200 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

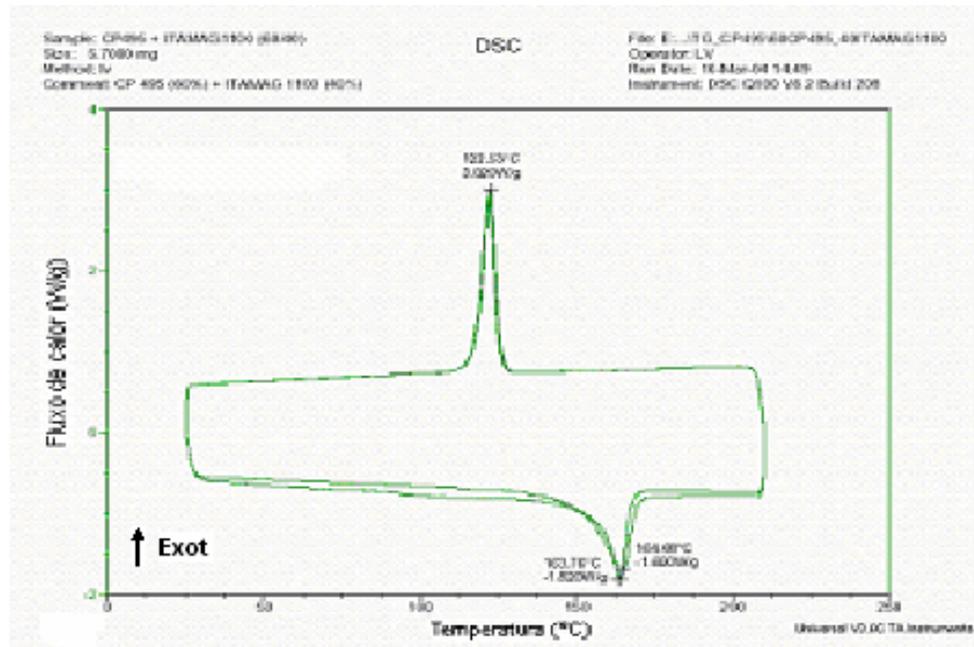


Figura a.15: Curva DSC do composto CP-495 (60%)+Itamag 1100 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

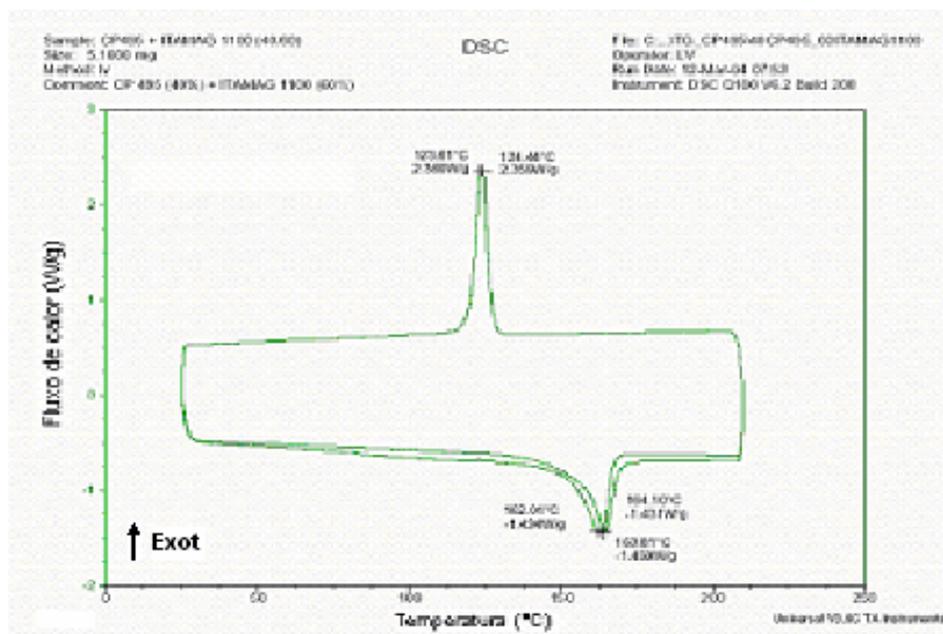


Figura a.16: Curva DSC do composto CP-495 (40%)+Itamag 1100 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

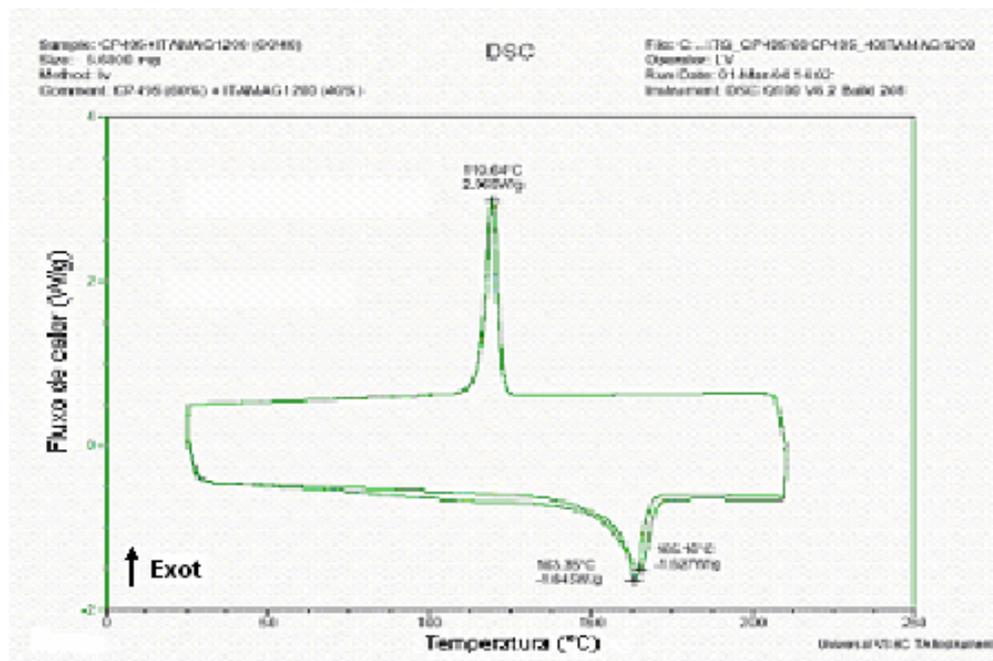


Figura a.17: Curva DSC do composto CP-495 (60%)+Itamag 1200 (40%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

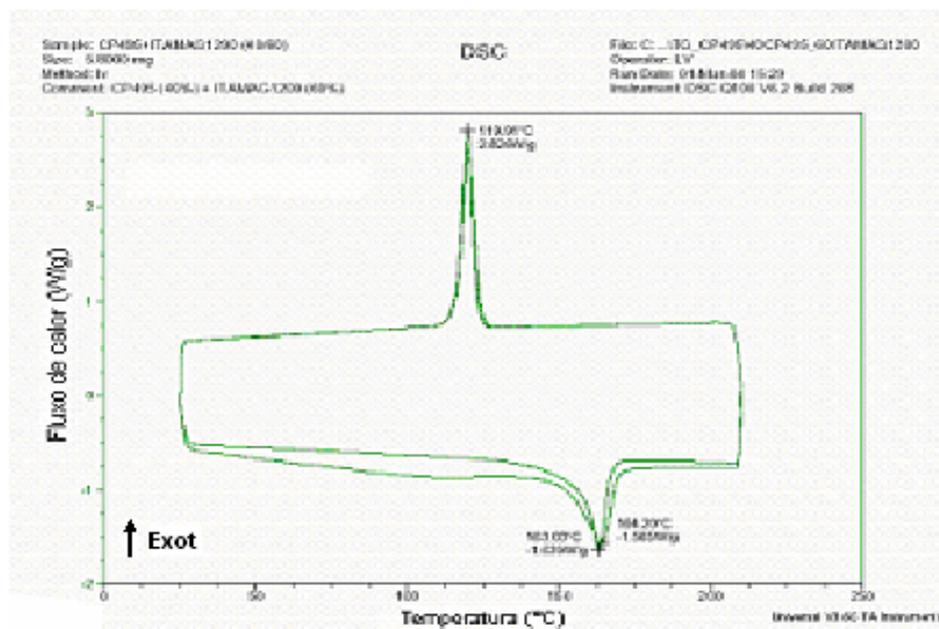


Figura a.18: Curva DSC do composto CP-495 (40%)+Itamag 1200 (60%) preparado utilizando-se extrusora Werner & Pfleiderer.

Anexo B – Termogravimetria (TG) dos compostos PP/ATH

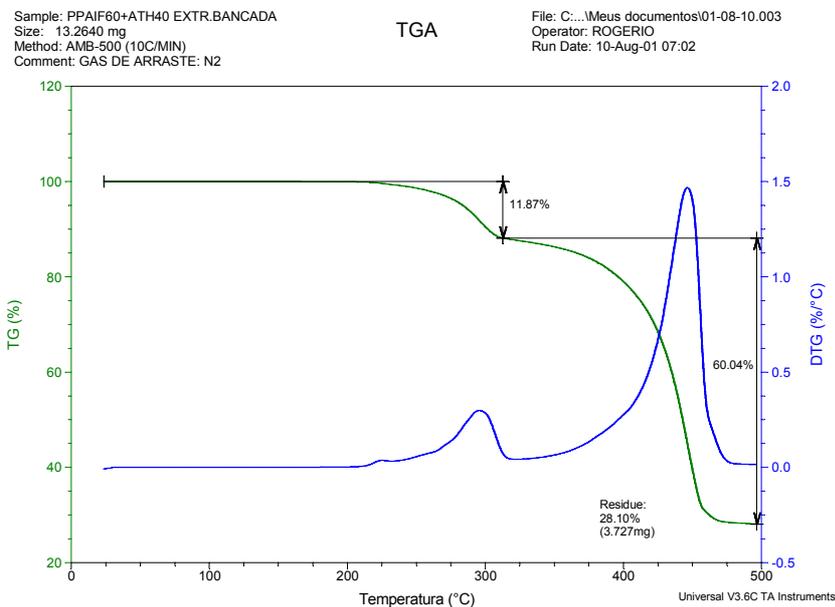


Figura b.1: Curva TG do composto ZS-6100 (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de bancada.

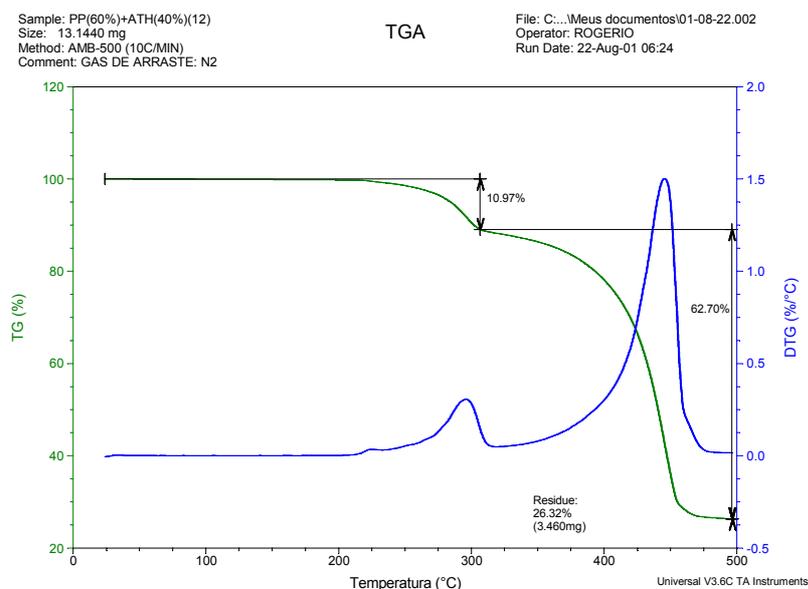


Figura b.2: Curva TG do composto TS-6100 (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

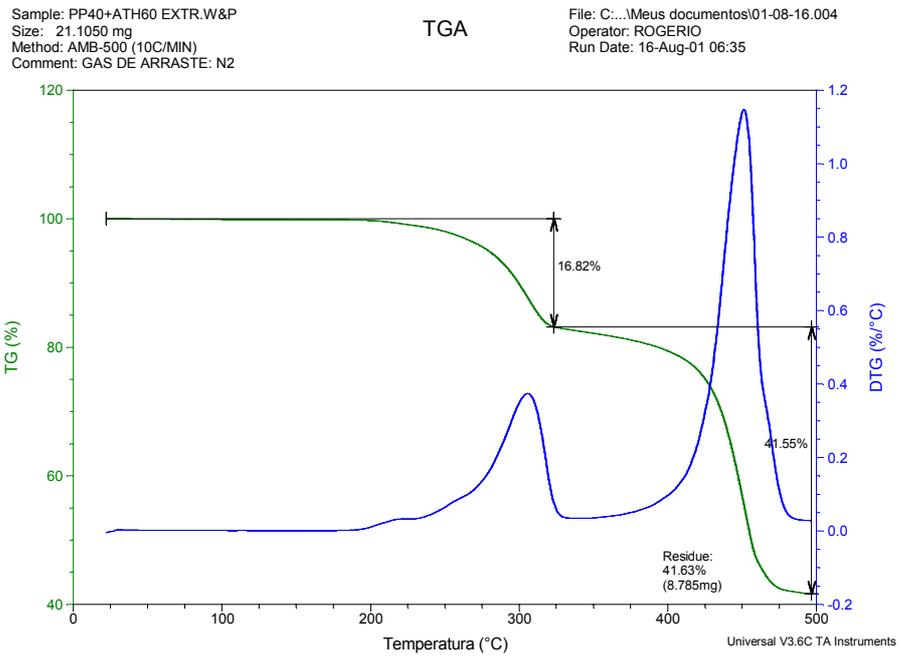


Figura b.3: Curva TG do composto TS-6100 (40%) +ATH (60%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

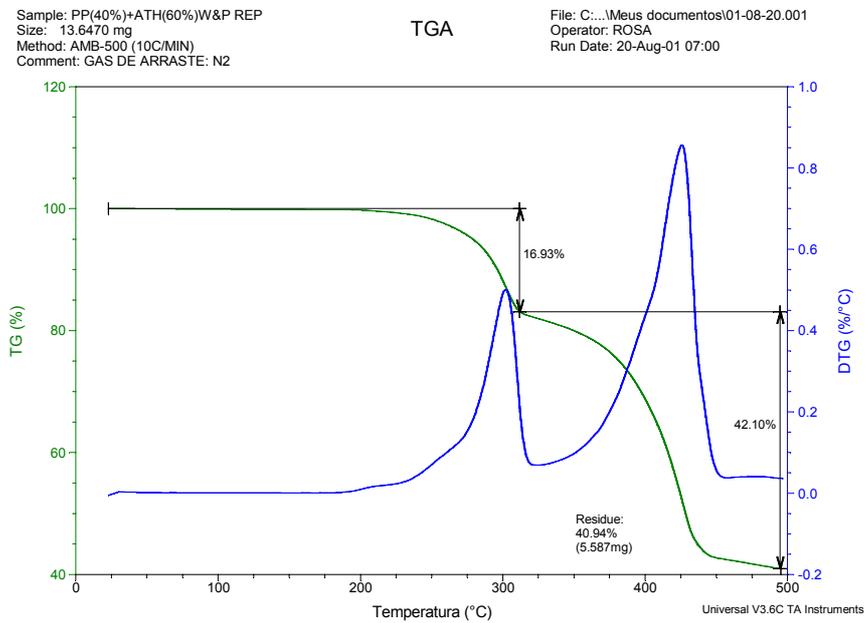


Figura b.4: Curva TG do composto TS-6100 (40%) + ATH (60%), extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer e reprocessado.

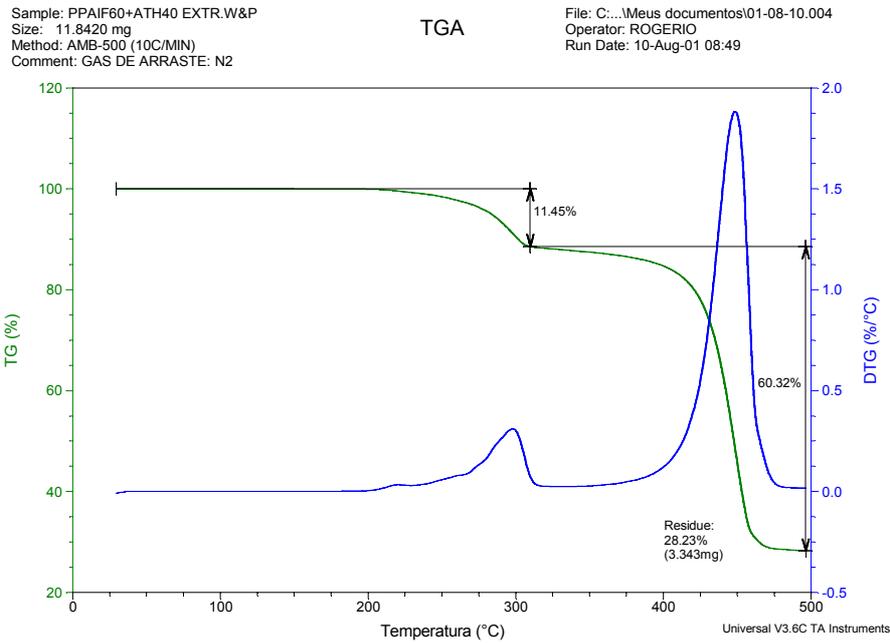


Figura b.5: Curva TG do composto ZS-6100 (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

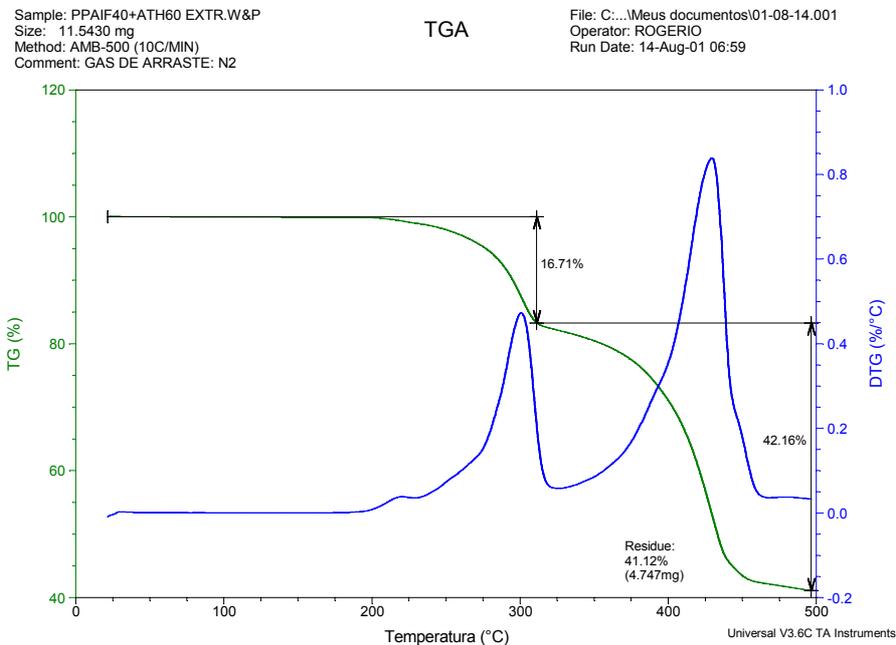


Figura b.6: Curva TG do composto ZS-6100 (40%) +ATH (60%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

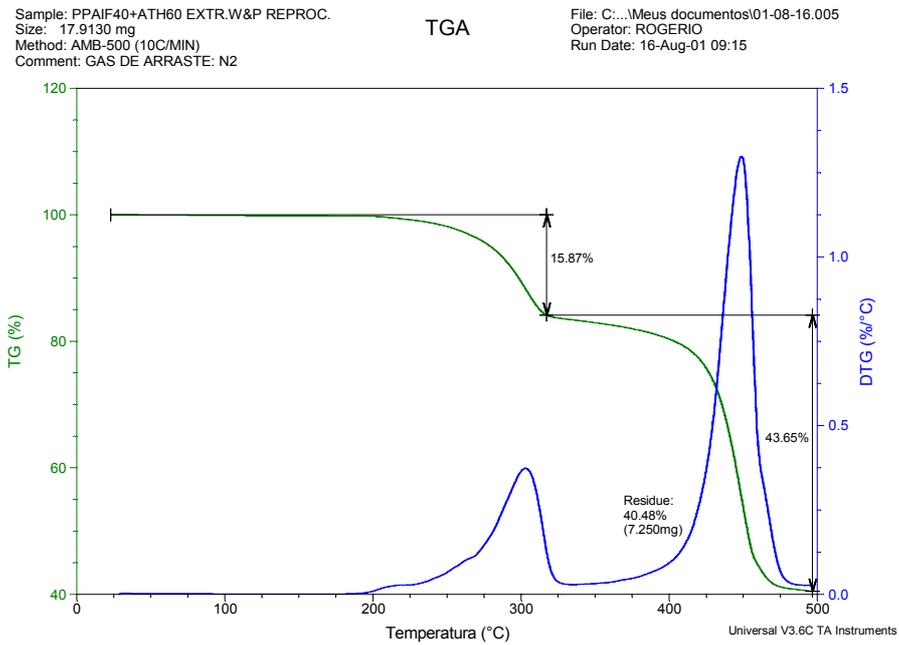


Figura b.7: Curva TG do composto ZS-6100 (40%) +ATH (60%), extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer e reprocessado.

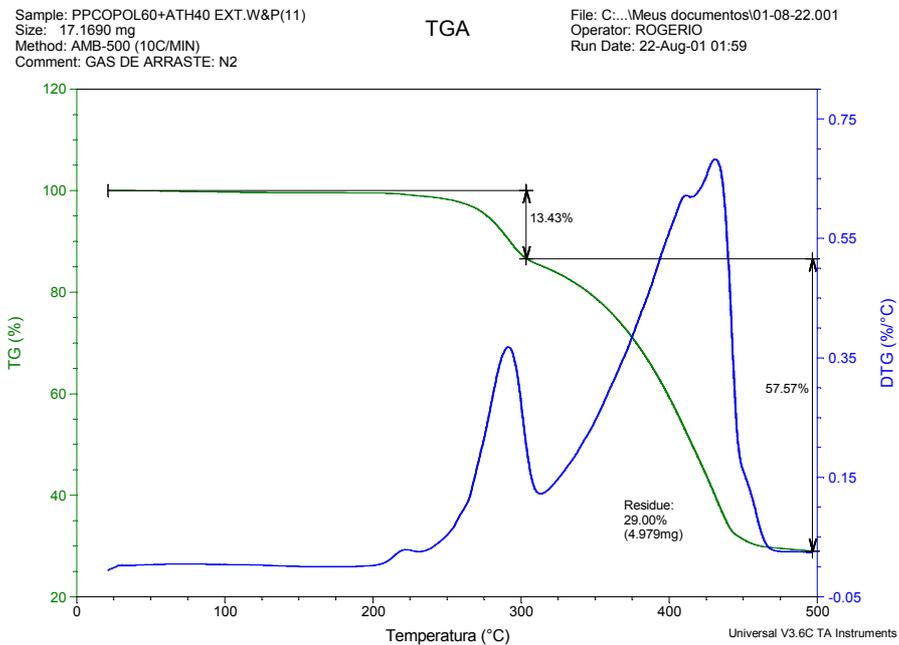


Figura b.8: Curva TG do composto VMT-6150K (60%) +ATH (40%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

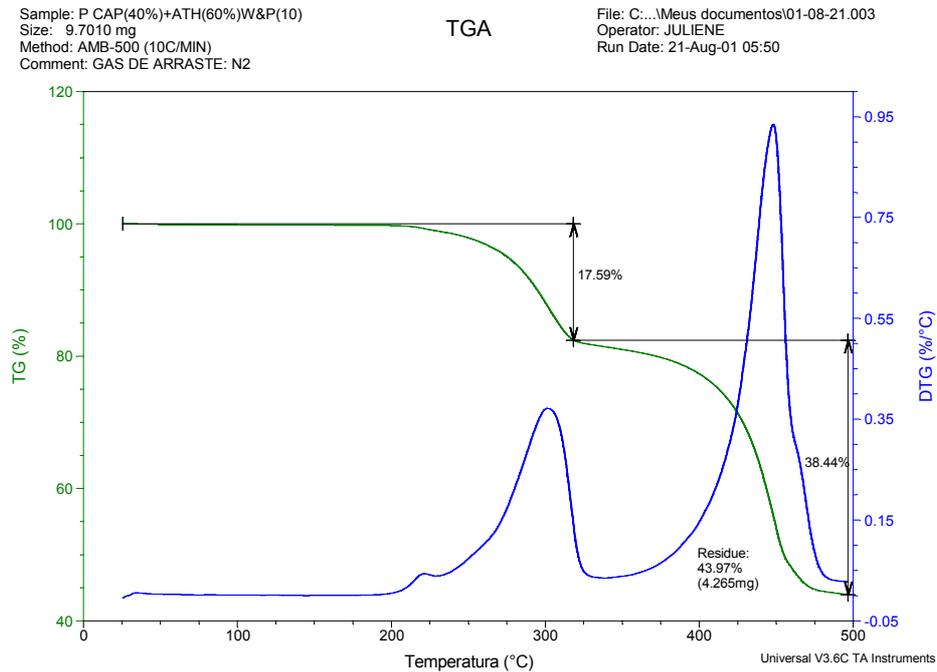


Figura b.9: Curva TG do composto VMT-6150K (40%) +ATH (60%) processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

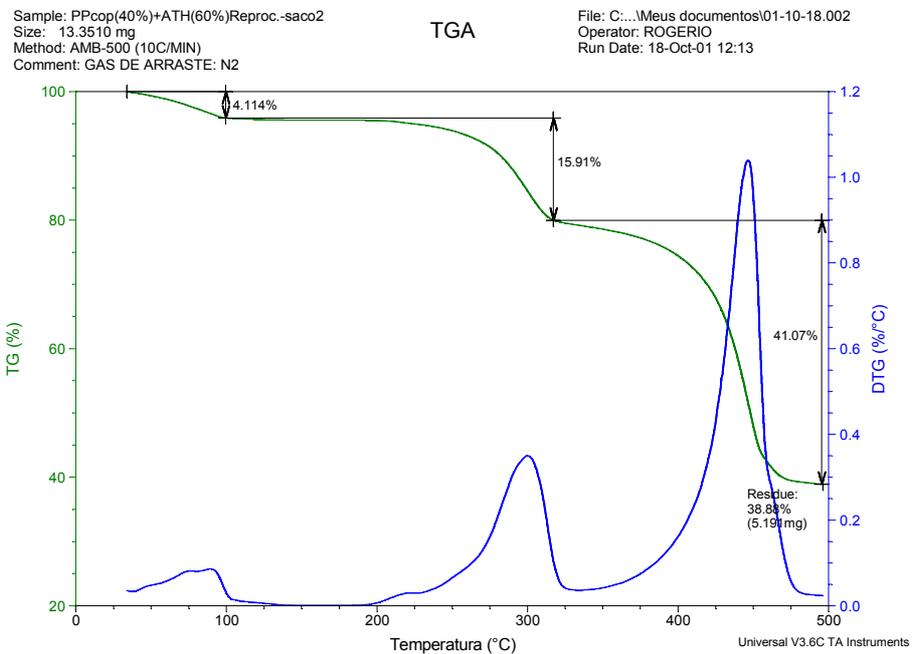


Figura b.10: Curva TG do composto VMT-6150K (40%) + ATH (60%), extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer e reprocessado.

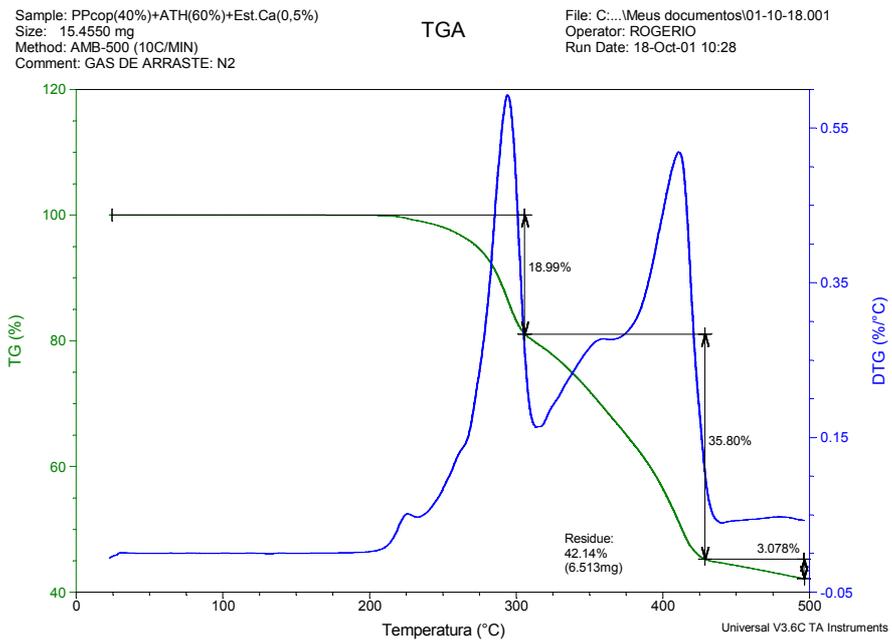


Figura b.11: Curva TG do composto VMT-6150K (40%) + ATH (60%), com 0,5% de estearato de cálcio, processado na extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

Anexo C – Termogravimetria (TG) dos compostos PP/HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

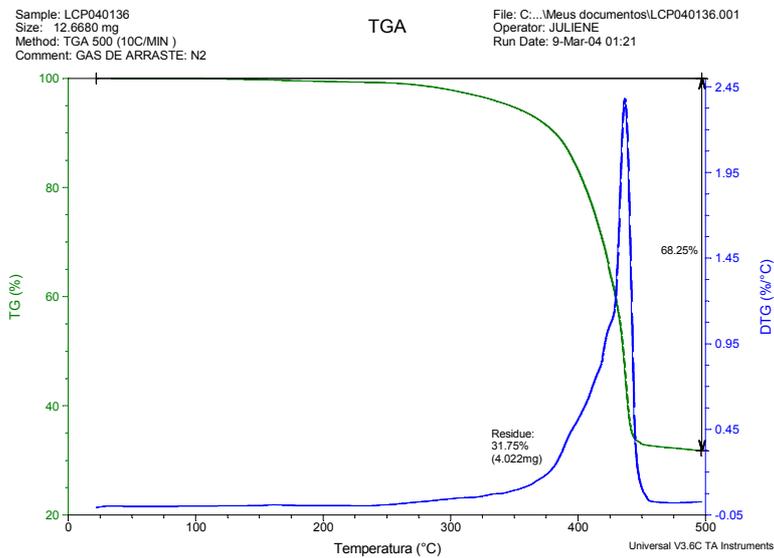


Figura c.1: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (60%)+Itamag 1100 (40%).

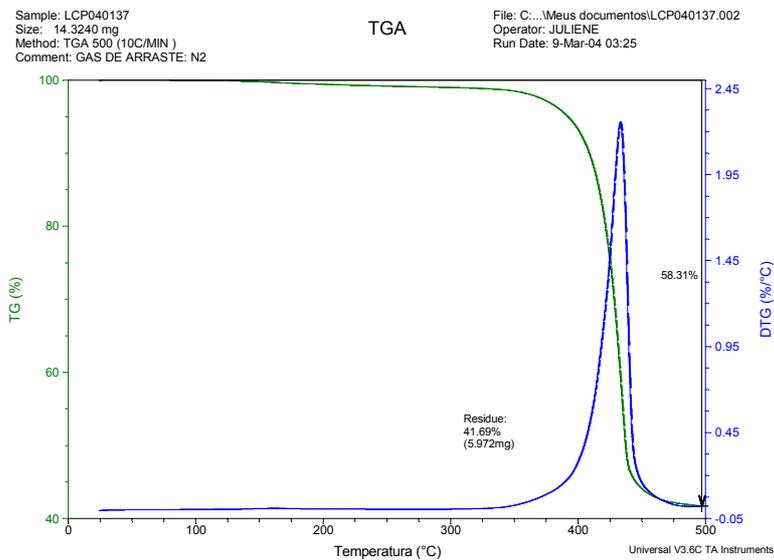


Figura c.2: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (40%)+Itamag 1100 (60%).

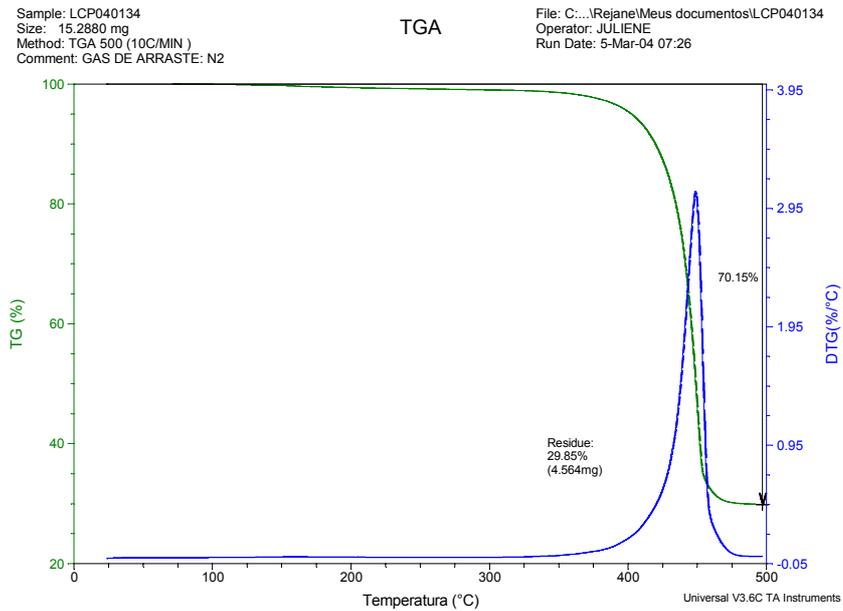


Figura c.3: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (60%)+Itamag 1200 (40%).

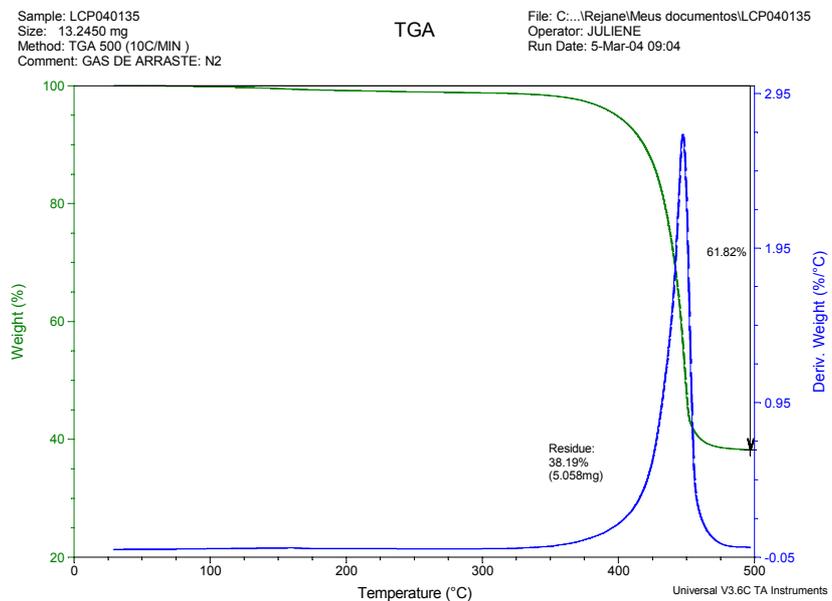


Figura c.4: Curvas TG e DTG do composto TS-6100 (40%)+Itamag 1200 (60%).

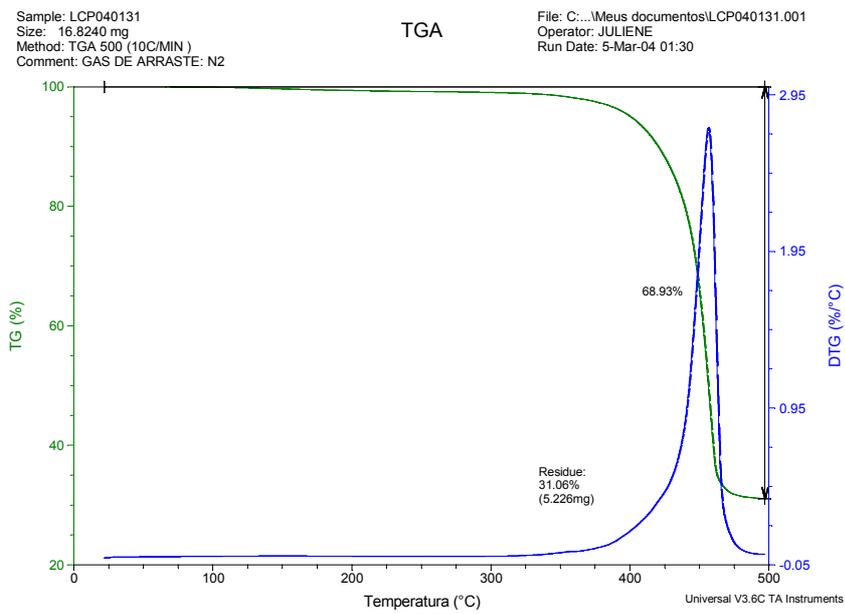


Figura c.5: Curvas TG e DTG do composto CP-495 (60%)+Itamag 1200 (40%).

Anexo D – Ensaios de Tração

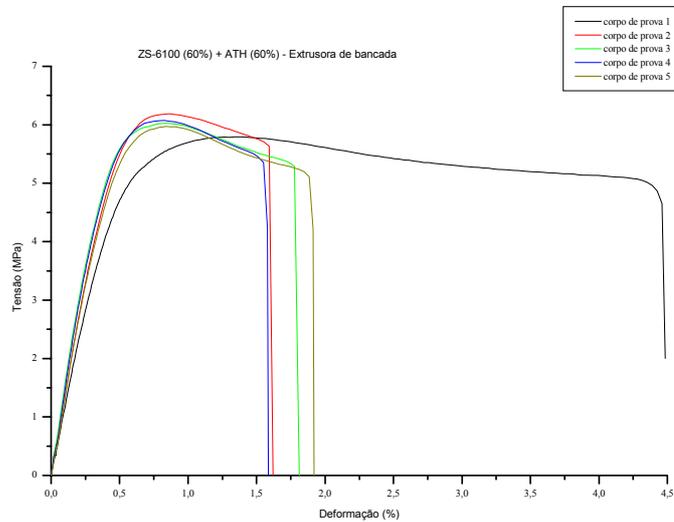


Figura d.1: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100 + ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de bancada.

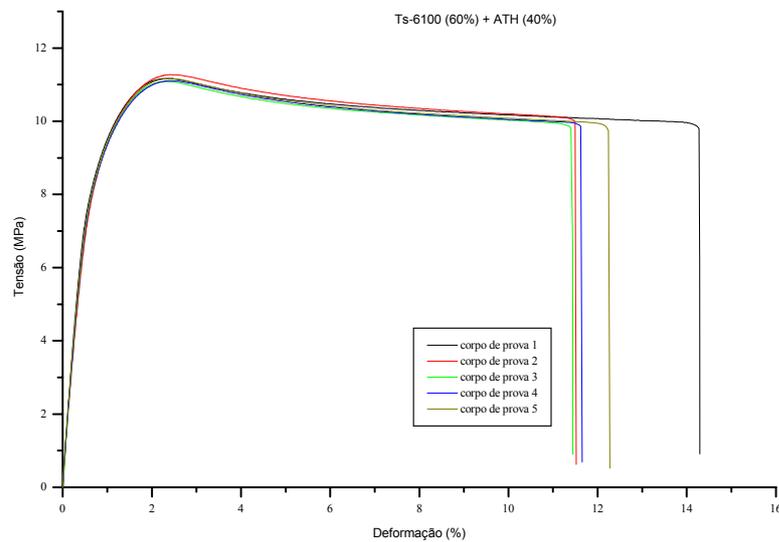


Figura d.2: Resultados dos ensaios de tração do composto TS-6100+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

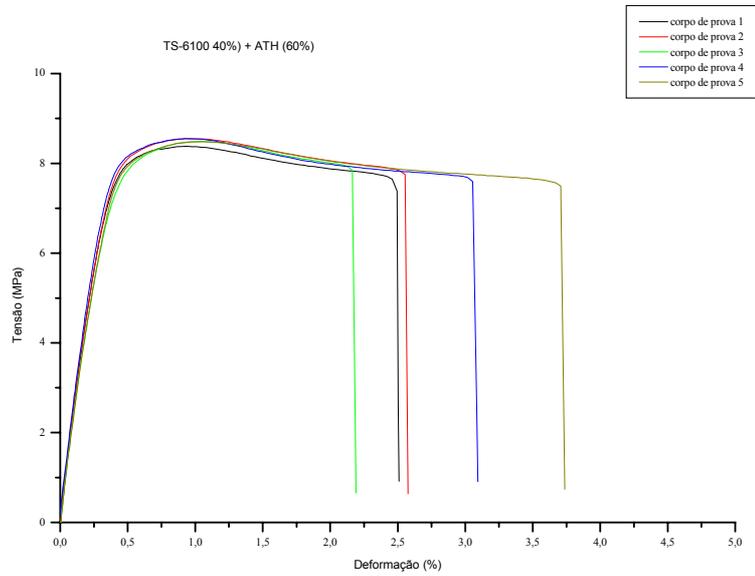


Figura d.3: Resultados dos ensaios de tração do composto TS-6100+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

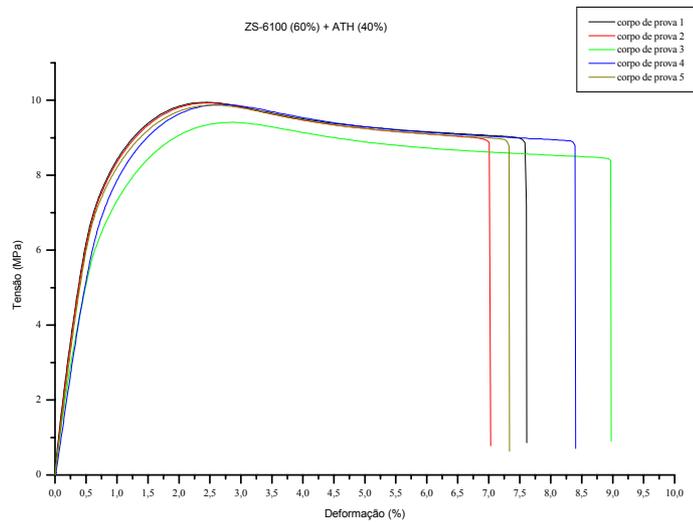


Figura d.4: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

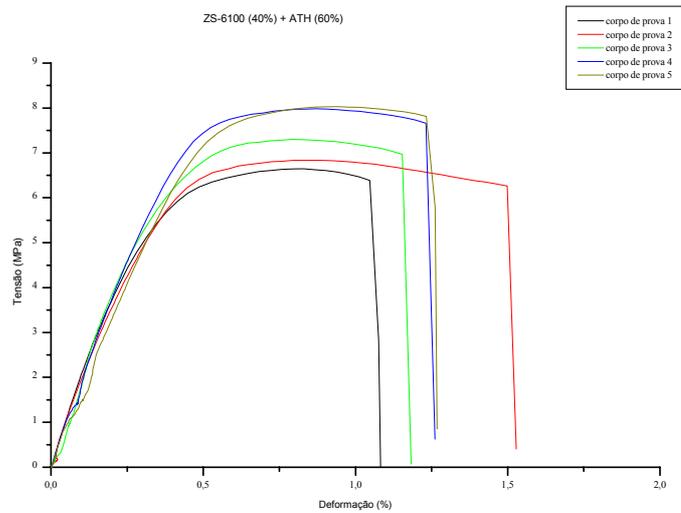


Figura d.5: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer .

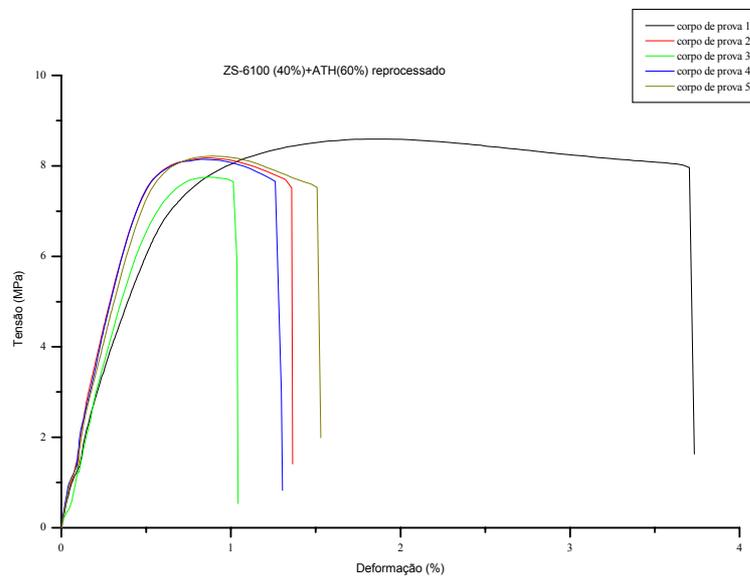


Figura d.6: Resultados dos ensaios de tração do composto ZS-6100+ATH (40/60) (extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer) reprocessado.

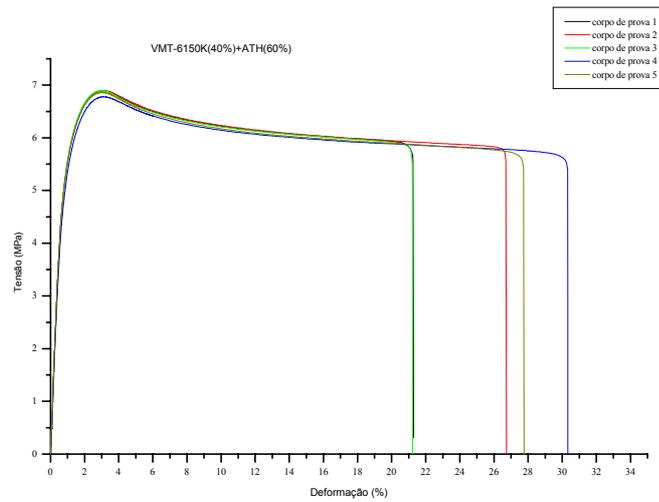


Figura d.7: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (60/40) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

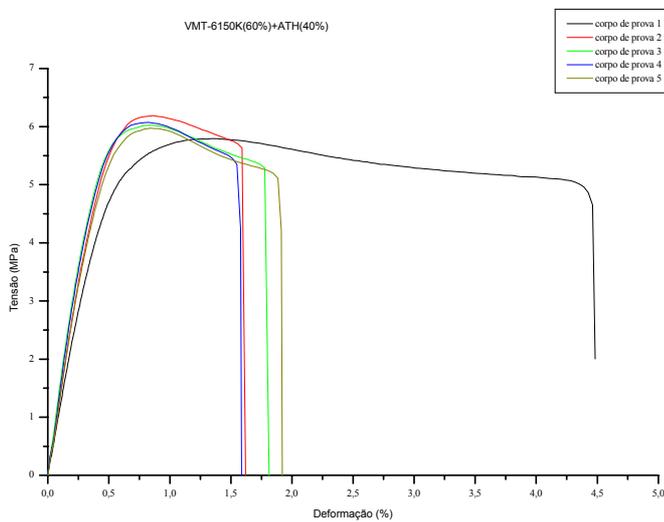


Figura d.8: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (40/60) preparados utilizando-se extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer.

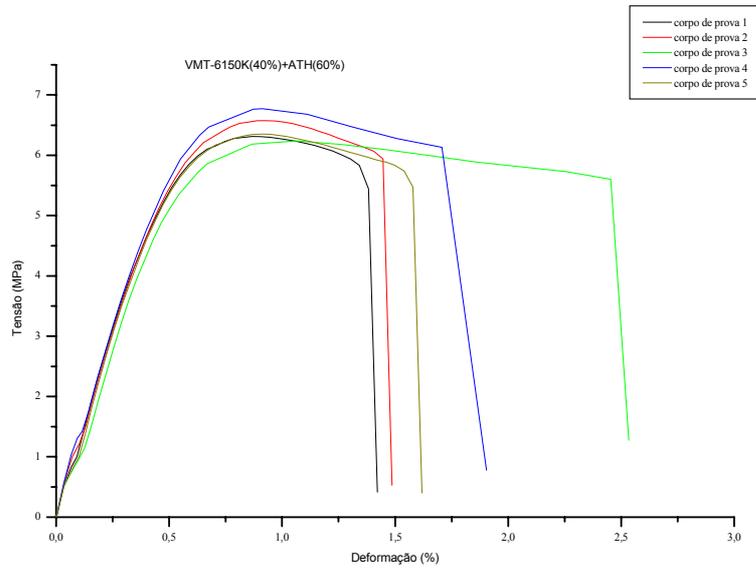


Figura d.9: Resultados dos ensaios de tração do composto VMT-6150K+ATH (40/60) (extrusora de rosca dupla Werner&Pfleiderer) reprocessado.

Anexo E – Microscopia Eletrônica de Varredura

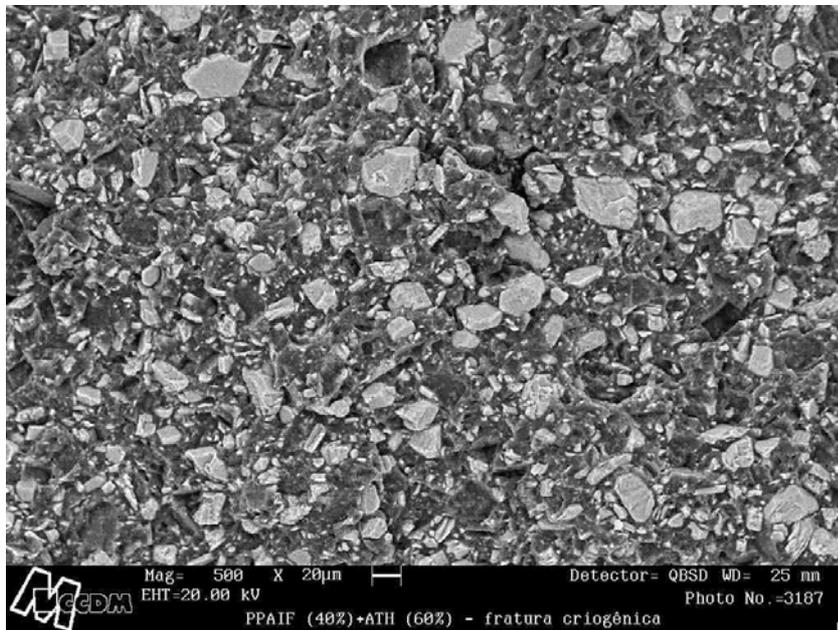


Figura e.1: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%).

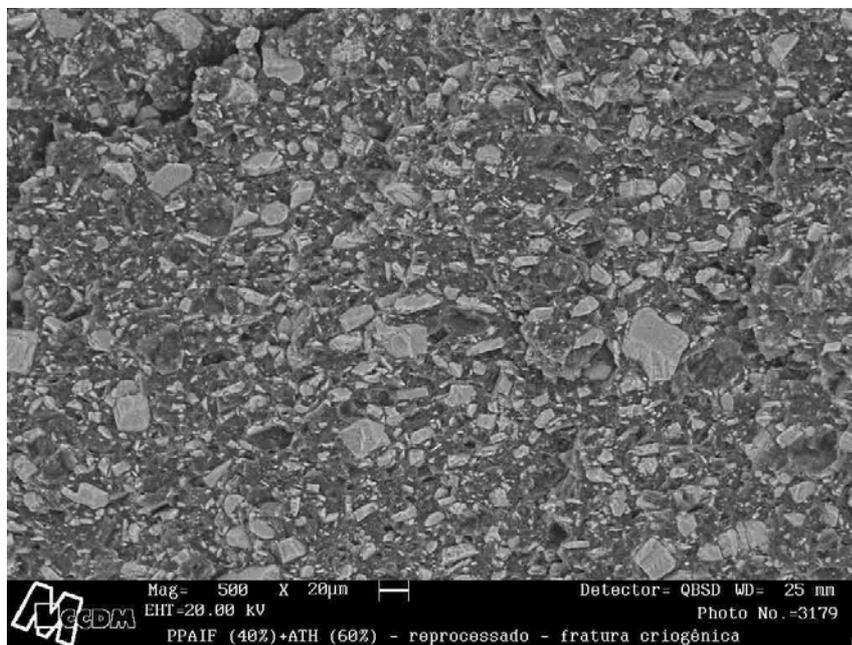


Figura e.2: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do composto ZS-6100 (40%)+ATH (60%), reprocessado.

Anexo F – Ensaio de Flexão

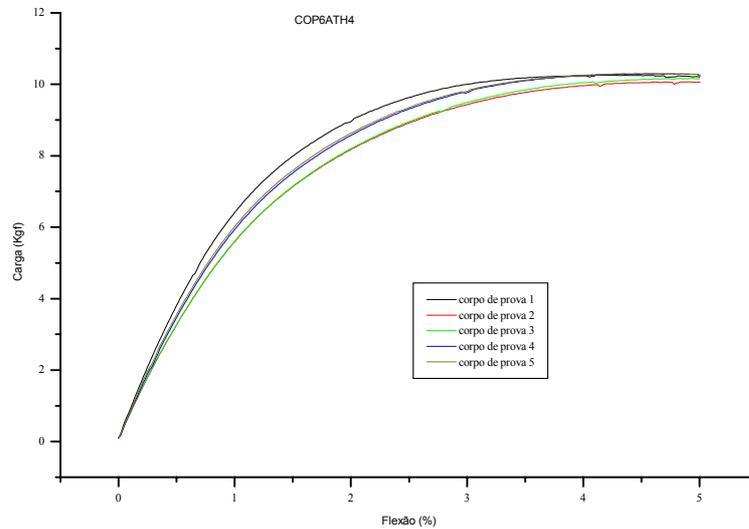


Figura f.1: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%VMT6150K + 40%ATH.

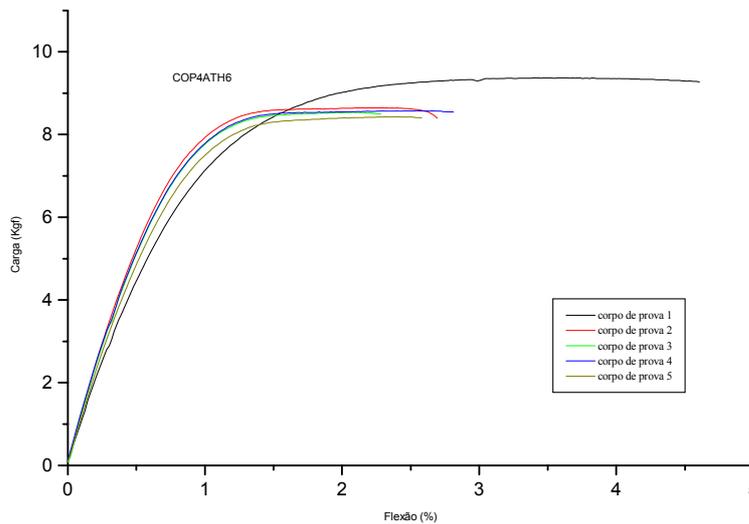


Figura f.2: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 40%VMT6150K + 60%ATH.

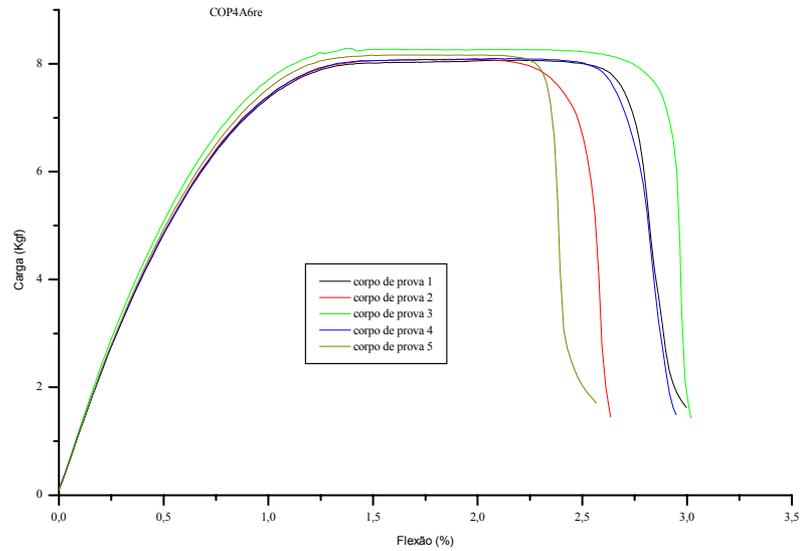


Figura f.3: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%VMT6150K + 40%ATH reprocessada.

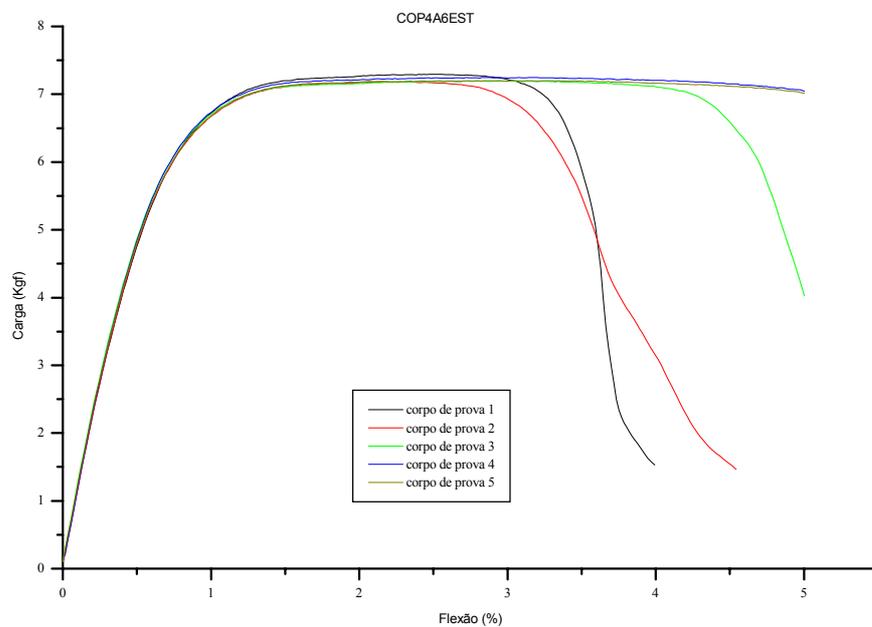


Figura f.4: Ensaio de flexão dos corpos de prova injetados da composição 60%VMT6150K + 40%ATH com 0,5% de estearato de cálcio.