

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ABS COM ADIÇÃO DE TiO₂ E ARGILA¹ NANOCOMPÓSITO E RETARDÂNCIA A CHAMA

Priscila Alves Martins²
Ticiane Sanches Valera³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo

Atualmente nanocompósitos de polímeros com carga mineral (argila) estão atraindo interesse de pesquisadores, devido às excepcionais mudanças de propriedades com o acréscimo de até 5% desta carga. As mais significativas alterações de propriedades estão relacionadas com a resistência mecânica, estabilidade térmica, propriedades barreira e retardância a chama. Retardantes a chama convencionais, em geral, contêm compostos halogenados com bromo que estão sendo substituídos por questões ambientais. Na maioria dos casos, estes compostos estão sendo substituído por compostos livres de halogênios, que deterioram propriedades e dificultam o processamento. Para melhorar a retardância a chama, uma das alternativas é a utilização do TiO₂ combinado com compostos livres de halogenados. Este trabalho visa estudar o copolímero de acrilonitrila butadieno e estireno (ABS) comumente utilizado na indústria eletroeletrônica, combinando o TiO₂ e argila organofílica comercial 20A, formando um nanocompósito. Para a caracterização dos materiais, foram realizados ensaios mecânicos (Impacto Izod e Tração) e retardância a chama. Através dos resultados da caracterização foi possível observar efeitos da adição de TiO₂ e argila na obtenção de ABS, como bom retardante a chama.

Palavras-chave: ABS; Retardância a chama; Nanocompósito; TiO₂.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF ABS WITH ADDED TiO₂ AND CLAY NANOCOMPOSITE AND FLAME RETARDANCE

Abstract

Nowadays polymer nanocomposites with mineral filler (clay) are attracting interest of the researchers, due to exceptional changes in properties with the addition of 5% of the load. The most significant changes in properties are related to the mechanical strength, thermal stability, barrier properties and the flame retardance. Conventional flame retardants in general, contain bromine halogenated compounds that are being replaced by environmental issues. In most cases, these compounds being replaced by halogen free compounds, which degrade the properties and processing difficult. To improve the flame retardance, one alternative is the use of free halogenated compounds combined with TiO₂. This work aims to study the acrylonitrile butadiene styrene (ABS) commonly used in the electronics industry, combining TiO₂ and commercial organoclay 20A, forming a nanocomposite. For the characterization of materials, mechanical tests were performed (Izod Impact and Drive) and the flame retardance. By characterization of results was possible to observe effects of the addition of TiO₂ and clay to obtain ABS, as a good flame retardant.

Key words: ABS, flame retardance; Nanocomposite; TiO₂.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Pesquisadora. Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP).

³ Pós-doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Professor Doutor da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP).

⁴ Professor Livre-Docente pela Escola Politécnica. Professor Titular da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP).

1. INTRODUÇÃO

1.1 Retardância a Chama

Os materiais poliméricos são usados em uma variedade de produtos, em especial na indústria elétrica e eletrônica, ajudando a tornar a nossa vida mais fácil e produtiva. Vários desses produtos contêm retardantes a chama como um meio passivo de proteger e garantir a segurança da sociedade.

O retardante a chama atrasa a propagação do fogo, ou atrasa o tempo de *flashover*, dando tempo às pessoas para escapar do fogo em caso de incêndio. A sua irrevogável finalidade é a de proteger a vida das pessoas, reduzindo ferimentos, a destruição de propriedades, e os poluentes locais oriundos da queima. Dawson e Landry^(1,2) apresentaram uma estimativa de que 190 vidas são salvas por ano, através do uso de retardantes a chama em televisores nos EUA.

Contudo, nos últimos anos eles têm recebido propagandas negativas devido à percepção dos riscos ambientais e toxicológicos, por possuírem composição com halogenados composto por bromo.

Diversos artigos científicos, dentre eles pode-se citar Ali et al.,⁽³⁾ Takigami et al.⁽⁴⁾ e Skinner⁽⁵⁾ abordam a permanência dos bromados na natureza durante um tempo indeterminado, sendo encontrados: no ar, nos rios, em seres humanos (na pele), em animais, na poeira doméstica e até mesmo em brinquedos infantis, isso corresponde aos resíduos da produção e descarte, além do próprio uso e consumo de materiais com retardantes a chama.

Segundo Dawson e Landry⁽²⁾ com essas descobertas e as novas legislações, principalmente na Europa e nos EUA, diversos fabricantes de retardantes a chama tem buscado se adequar a avaliação de risco da Diretiva RoHS,⁽⁶⁾ sobre a restrição dos resíduos perigosos presentes em equipamentos eletroeletrônicos.

Pode-se salientar que os retardantes a chama utilizados na atualidade, num futuro próximo sairão de circulação devido a sua toxicidade e perigo a vida humana, conforme é descrito por Schlummer et al.,⁽⁷⁾ Dawson e Landry⁽²⁾ e Levchik e Weil⁽⁸⁾ em seus artigos.

Vários trabalhos, entre artigos e patentes tem sido desenvolvidos utilizando o TiO₂ em aplicações com retardante de chama e obtiveram resultados satisfatórios, tais como as seguintes patentes, Woo and Lee⁽⁹⁾ com tema: "*Tecido retardante de chama para tintas de impressão jato de imagem real, com camada de tecido, uma camada de retardador, tinta e camada de absorção*". E Jin⁽¹⁰⁾ com o tema: "*Resina para piso industrial, é insaturada e possui estabilizador, endurecedor, plastificante, agente corante e retardador de chama*".

Laachachi et al.⁽¹¹⁾ realizaram ensaios do cone calorimétrico, estudou o efeito sinérgico entre TiO₂ e MMT em uma matriz de PMMA, e observou aumento do tempo de ignição em 12s. Wang et al.⁽¹²⁾ mostraram outra aplicação, como revestimento de nanopartículas de TiO₂ em nanoLDHs (camadas duplas de hidróxidos nanométricos) em teste de proteção de fogo (curva de temperatura versus tempo), segundo a ISO834,⁽¹³⁾ com aumento de 20 mm a camada de carvão, que atua na proteção do fogo.

1.2 O Copolímero de ABS

O copolímero de ABS é um termoplástico que surgiu em 1948.⁽¹⁴⁾ Conforme Wiebeck e Harada⁽¹⁵⁾ as concentrações típicas dos monômeros de ABS são cerca de 20% butadieno, 25% de acrilonitrila e 55% de estireno, mas pode variar entre 20-30% para a acrilonitrila e o estireno, 20-60% para o butadieno. A copolimerização é produzida através de enxerto do SAN (estireno-acrilonitrila) no polibutadieno.

Segundo Wiebeck e Harada⁽¹⁵⁾ a acrilonitrila fornece a resistência térmica e química, o estireno fornece o brilho, a moldabilidade e a rigidez, enquanto que o butadieno fornece resistência ao impacto e ao alongamento. Sendo assim, o copolímero de ABS apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas, químicas e elétricas, aliadas a um fácil processamento e custo moderado de aproximadamente R\$200,00 o saco de 25 kg.

Dawson e Landry⁽¹⁾ apresentam o copolímero de ABS como o segundo plástico mais utilizado pela indústria de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE). É um importante plástico de engenharia, presentes na carcaça de muitos, tais como: monitores LCD de computador, televisores, rádios e brinquedos.

A indústria de elétricos e eletrônicos atua com crescimento ascendente, de acordo com a ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica⁽¹⁶⁾ o faturamento atingiu o valor R\$ 124 bilhões em 2010, e para 2012 as empresas do setor prevêem um cenário de incertezas devido à crise na Europa, mesmo assim, segundo dados da ABINEE o setor deverá crescer 13%, atingindo um faturamento de R\$ 152 bilhões.

1.3 Argila

Santos⁽¹⁷⁾ apresenta a argila como um material natural, terroso, de granulação fina, com plasticidade geralmente adquirida depois de umedecida com água. Quimicamente são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Uma rocha finamente dividida, formada essencialmente por argilominerais.

As vantagens de se utilizar a argila são muitas, dentre elas temos que é um recurso mineral natural, fácil de encontrar na natureza, não é tóxico, não é prejudicial à saúde, tem baixo custo, é usado em pequena quantidade, e através de métodos sofisticados de engenharia tem propriedades altamente desejadas.

Muitos trabalhos científicos utilizam a argila para formação de nanocompósitos, tais como: o Lins⁽¹⁸⁾ que apresentou um estudo sobre nanocompósito de PS e argila, a Amurin⁽¹⁹⁾ estudou o processamento, a orientação microestrutural do comportamento reológico em nanocompósitos de copolímeros em bloco, Carastan⁽²⁰⁾ estudou a obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos, e Freitas⁽²¹⁾ estudou nanocompósitos poliméricos de PBT (poli (terefalato de butileno)).

1.4 Nanocompósitos

Atualmente nanocompósitos de polímeros com carga mineral (argila) estão atraindo interesse de pesquisadores, devido às excepcionais mudanças de propriedades com adição de carga com baixas concentrações, em torno de 5% em massa. As principais alterações de propriedades estão relacionadas com a

resistência mecânica, estabilidade térmica, propriedades barreira e retardância a chama.

A obtenção de um nanocompósito em uma matriz polimérica pode ser feita das seguintes maneiras: polimerização em *in situ*,⁽¹⁹⁾ Isitman e Kaynak^(22,23) utilizaram a polimerização em solução, processamento no estado sólido. Saito apud Amurin⁽¹⁹⁾ e, Isitman e Kaynak^(22,23) e Sohn et al.⁽²⁴⁾ fizeram uma preparação no estado fundido (*melt blending*). Carastan⁽²⁰⁾ usou parte dessas técnicas combinadas de forma a obter um nanocompósito intercalado ou esfoliado.

Isitman e Kaynak⁽²³⁾ utilizaram o HIPS (poliestireno de alto impacto) com nanocargas de MMT em conjunto com hidróxido de alumina, popularmente conhecida como alumina tri-hidratada (ATH), e apresentou bons resultados como retardante a chama.

É importante mencionar que a ATH é uma micropartícula com tamanho médio de 12 micrômetros. Devido a dificuldade em dispersar nanopartículas na matriz polimérica e como nos microcompósitos não há mais melhorias significativas nas propriedades, muitos autores utilizam micro e nanopartículas juntas para melhorar as propriedades do material.

E realizaram ensaios, conforme a norma UL 94, a taxa de combustão horizontal e o cone calorimétrico, além de mostrar boas propriedades mecânicas, de acordo com os ensaios mecânicos.

1.5 TiO₂

Conforme Wang et al.⁽¹²⁾ nanopartículas de óxidos tem sido estudadas, priorizando compreender o comportamento de suas propriedades, em especial, as relativas à retardância a chama, como: resistência ao fogo, taxa de aquecimento, tempo de ignição, além de anti-envelhecimento e a estabilidade térmica, como apresentou-se em aplicações com revestimento.

Incluindo o uso de nanopartículas de óxido e argila originando um nanocompósito. Laachachi et al.⁽¹¹⁾ que trabalharam em uma matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) com TiO₂, PMMA com Fe₂O₃, com TiO₂ e montmorilonita (MMT), por fim, com PMMA com TiO₂ e MMT apresentaram aumento no tempo de ignição, redução da taxa de aquecimento e liberação de fumaça, além do aumento no tempo da combustão. Os melhores resultados foram obtidos para TiO₂ e MMT.

Zhao et al.⁽²⁶⁾ estudaram o efeito sinérgico de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) com estabilidade térmica no sistema de ABS, politeraftalato de etileno (PET) e polifosfato de amônio (APP), com 1% ou 2%p de ZnO foi alcançado V-0 segundo a norma UL94 e LOI de 31, contudo o ZnO acelera a degradação do APP componente do material.

Uma alternativa proposta nesse trabalho é a utilização combinada de TiO₂ e argila, propõe-se o uso de TiO₂ em conjunto com argila organofílica montmorilonita comercial (Cloisite 20A), para obtenção de nanocompósito em uma matriz polimérica de ABS.

1.6 Objetivo

Esse trabalho visa utilizar o TiO₂ e argila montmorilonita Cloisite 20A, como combinação para melhorar a retardância a chama, sendo uma alternativa não tóxica e mais barata, devido a presença da argila que é mineral natural produzido no Brasil, que favorece a interação do TiO₂ e a matriz do copolímero.

Para tal, foram obtidos nanocompósitos de matriz polimérica com o copolímero de ABS, utilizando como cargas o TiO₂, a argila Cloisite 20A, trióxido de antimônio (AO) e hidróxido de alumínio (ATH). Esses materiais foram processados via extrusão, no qual foram avaliadas as melhores condições e parâmetros para processamento do copolímero puro, dos compósitos e nanocompósitos.

Em seguida foram realizados ensaios mecânicos: Impacto Izod (ASTM D265)⁽²⁷⁾ e tração (ASTM D638-10),⁽²⁸⁾ e de retardância a chama (ASTM D635-10).⁽²⁵⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: o copolímero de ABS fornecido pela Activas, a argila montmorilonita Cloisite 20A adquirida da Bun, o TiO₂ fornecido pela Cristal global, hidróxido de alumínio foi fornecido pela Alcoa, o trióxido de antimônio e FR-245 (halogendo bromado) foram fornecidos pela Chemtra.

Foi empregado útilmente o uso do misturador para a produção do masterbatch das cargas, para garantir a incorporação das cargas na matriz polimérica, uma vez que a quantidade de carga é grande (20%) e elas são mais densas (até 4x mais) que o copolímero de ABS.

Em seguida fez-se uso da técnica de processamento no estado fundido (*melt blending*), ou seja, o copolímero termoplástico de ABS foi mecanicamente misturado com argila montmorilonita Cloisite 20A (MMT) em extrusora dupla rosca.

2.2 Método

2.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas de acordo com o artigo de Laachachi et al.⁽²⁹⁾ A Tabela 1 exhibe as proporções das composições das amostras elaboradas.

Tabela 1. Composição das amostras

	ABS (%)	AO (%)	TiO ₂ (%)	ATH (%)	MMT (%)
Amostra1	100	-	-	-	-
amostra2	80	5	-	15	-
Amostra3	80	5	-	8	7
Amostra4	80	5	15	-	-
Amostra5	80	5	8	-	7

Portanto, as amostras são:

- Amostra1 é o copolímero de ABS puro, que serve como branco para comparação;
- Amostra2 é o copolímero de ABS com trióxido de antimônio e hidróxido de alumina, sendo que o AO é um retardante comercial não halogenado, ou seja, ABS/AO/ATH;

- Amostra3 é o copolímero de ABS com alumina, argila e AO. Para essa composição espera-se a formação de um nanocompósito o ABS/AO/ATH/MMT;
- Amostra4 é o copolímero de ABS com o dióxido de titânio e o AO, contudo essa composição não é processável, as cargas não incorporaram ao copolímero no misturador; e
- Amostra5 é o copolímero de ABS com o dióxido de titânio, argila e o AO. Para essa composição espera-se a formação de um nanocompósito o ABS/AO/TiO₂/MMT.

Os compósitos e nanocompósitos testados tiveram como matriz polimérica o copolímero de ABS, dos aditivos utilizados o trióxido de antimônio retardante comercial, manteve-se constante em todas as composições e foi combinado com outros, como pode-se observar.

2.2.2 Obtenção dos compósitos e nanocompósitos

Foi preparado um *masterbatch* com razão de 50/50 de copolímero de ABS e as cargas (os retardantes a chama sem ou com argila). As condições para o processamento do master foram:

- o ABS puro, o hidróxido de alumínio e o trióxido de antimônio foram colocados em estufa a 70 °C, com atmosfera de ar durante 1 dia;
- as cargas em pó foram misturadas manualmente;
- as amostras foram processadas em misturador interno, nas seguintes condições de processamento: 230°C, a 50 rpm durante 10 min, sendo que as cargas foram adicionadas após 2 min de iniciado o ensaio, quando a matriz polimérica já estava no estado fundido;
- o master foi quebrado e moído, em seguida permaneceu em estufa a 100 °C durante 3h em vácuo;
- o master foi diluído no ABS puro, de forma a se obter as composições descritas na Tabela 1. Através do processamento em extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW-16, acoplada a um reômetro de torque ThermoHaake PolyLab 900;
- as condições de processamento dos compósitos durante a extrusão: 230°C, a 50 rpm durante 10 min;
- os *pellets* obtidos da extrusão foram secos em estufa a 80°C durante 1 dia, para injeção dos corpos de prova dos ensaios mecânicos e de retardância a chama; e
- as condições de injeção: 220-230°C, 110 bar de pressão de injeção, 85 bar de pressão de recalque, 12s de temperatura de resfriamento, 30 bar de contra-pressão e 60°C de temperatura de molde.

2.2.3 Caracterização e análises

Foram feitos ensaios mecânicos: o ensaio de impacto Izod, segundo a norma (ASTM D256-10)⁽²⁷⁾ e o ensaio de tração (ASTM D638 -10).⁽²⁸⁾

O ensaio de retardância a chama foi realizado segundo a norma (ASTM D635-10)⁽²⁵⁾ onde é possível medir a velocidade de propagação da chama.

3 RESULTADOS

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados. A Tabela 2 apresenta os resultados de resistência ao Impacto Izod sem

entalhe. Tem-se que o ABS puro apresentou um tipo de fratura hinde, ou seja, houve rompimento, mas não ficou pendurada ou solta. Para as demais amostras a fratura foi completa, e para amostra com dióxido de titânio apresentou fratura em três partes.

Tabela 2. Ensaio de Impacto Izod para as 4 amostras

<i>ABS puro</i>	<i>E = 1007 J/m</i>
<i>ABS/AO/ATH</i>	<i>E = 246 J/m</i>
<i>ABS/AO/ATH/MMT</i>	<i>E = 139 J/m</i>
<i>ABS/AO/TiO₂/MMT</i>	<i>E = 144 J/m</i>

Os ensaios de tração foram realizados utilizando o extensômetro e velocidade de 5ml/min, para todas as amostras e o seus resultados estão apresentados nas tabelas seguintes, sendo o ABS puro na Tabela 3, o compósito de ABS/AO/ATH como pode ser visto na Tabela 4, o compósito de ABS/AO/ATH/MMT na Tabela 5 e o compósito de ABS/AO/TiO₂/MMT na Tabela 6.

Tabela 3. Ensaio de tração para o ABS puro

<i>Carga máxima</i>	<i>161Kgf</i>
<i>Alongamento na ruptura</i>	<i>22%</i>
<i>Módulo de elasticidade</i>	<i>1714MPa</i>
<i>Tensão máxima</i>	<i>36MPa</i>

Tabela 4. Ensaio de tração para o ABS/AO/ATH

<i>Carga máxima</i>	<i>96Kgf</i>
<i>Alongamento na ruptura</i>	<i>11%</i>
<i>Módulo de elasticidade</i>	<i>2160MPa</i>
<i>Tensão máxima</i>	<i>21MPa</i>

Tabela 5. Ensaio de tração para o ABS/AO/ATH/MMT

<i>Carga máxima</i>	<i>109 Kgf</i>
<i>Alongamento na ruptura</i>	<i>2%</i>
<i>Módulo de elasticidade</i>	<i>1990MPa</i>
<i>Tensão máxima</i>	<i>25MPa</i>

Tabela 6. Ensaio de tração para o ABS/AO/TiO₂/MMT

<i>Carga máxima</i>	<i>124Kgf</i>
<i>Alongamento na ruptura</i>	<i>1%</i>
<i>Módulo de elasticidade</i>	<i>2675MPa</i>
<i>Tensão máxima</i>	<i>27MPa</i>

Os ensaios de retardância a chama foram realizados segundo a norma (ASTM D635-10),⁽²⁵⁾ visando medir a velocidade de propagação da chama, e a eficiência dos retardantes utilizados. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Ensaio de retardância a chama

Amostras	Goteja	V (mm/min)
ABS puro	Sim	45
ABS/AO/ATH	Sim	41
ABS/AO/ATH/MMT	Não	38
ABS/AO/TiO ₂ /MMT	Não	37

Para complementar a análise dos compósitos obtidos, no futuro serão realizadas análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para observar a morfologia dos materiais e ver a dispersão das cargas na matriz polimérica.

Ensaio de difração de raios-x, para ratificar a formação dos nanocompósitos, verificar a intercalação das cargas, com a argila e o copolímero de ABS.

E por fim, análises térmicas simultâneas de DSC e TGA para estudar o comportamento térmico dos materiais e estudar a sua estabilidade térmica.

4 DISCUSSÃO

Os resultados encontrados para os ensaios de mecânicos de impacto Izod para a amostra de ABS puro apresentou excelente resistência a impacto com energia de 1007 J/m, contudo com a adição de cargas apresentou uma redução nesse valor.

Para o compósito de ABS/AO/ATH a energia exibida foi de 246 J/m. Em uma nova composição e com a inclusão de argila, a amostra ABS/AO/ATH/MMT sofreu nova redução da energia, apresentado o valor de 139 J/m. E a amostra ABS/AO/TiO₂/MMT também, com o valor de 144 J/m. Cui et al.⁽³⁰⁾ e Shon et al.⁽²⁴⁾ também observaram uma redução do valor da resistência ao impacto com o aumento da concentração de cargas.

Os resultados encontrados para os ensaios de mecânicos de tração apresentaram carga máxima de 161kgf, alongamento na ruptura de 22%, tensão máxima de 36 MPa e módulo de Young de 1714MPa. Com a adição de cargas notou-se um aumento do módulo de elasticidade e redução do alongamento no ponto de escoamento.

O compósito de ABS/AO/ATH apresentou aumento do módulo para 2160 MPa e alongamento na ruptura de 11%. O nanocompósito de ABS/AO/ATH/MMT exibiu aumento menor, comparado ao copolímero puro, com valor de 1990 MPa. Ou seja, a adição de argila melhorou as propriedades mecânicas, em relação ao compósito apenas com retardante a chama, este é um resultado muito importante. Esse resultado também foi visto em outros trabalhos, tais como no Isitman e Kaynak^(22,23) e Cui et al.⁽³⁰⁾

Os resultados encontrados nos ensaios de retardância a chama foram muito interessante, pois a adição de cargas implicou em não gotejamento do material e retardou a velocidade de combustão da chama, em todos os compósitos testados. Conforme pode ser visto na Tabela 7. E estão de acordo com o observado em outros trabalhos: Laachachi et al.,⁽¹¹⁾ Isitman e Kaynak.⁽²³⁾

O ABS puro possui classificação HB conforme a norma UI94. Com adição de 20% de carga de retardante a chama (trióxido de antimônio e hidróxido de alumina) que forma o compósito de ABS/AO/ATH exibiu redução na velocidade de

propagação da chama, contudo durante a combustão o material ainda apresentou gotejamento.

O ABS com adição de cargas e com a inclusão de argila apresentou melhora no tempo de propagação da chama, além das amostras não exibirem gotejamento. Esse resultado é extramente relevante, e foi observado nos compósitos desenvolvidos: o ABS/AO/ATH/MMT e o ABS/AO/TiO₂/MMT, a presença da argila também apresentou melhor nas propriedades mecânicas.

Em todas as amostras foi observada a cor da chama amarelada, e o melhor resultado encontrado foi para o compósito de TiO₂ e argila com boa retardância chama e melhora das propriedades mecânicas, além de boa processabilidade.

5 CONCLUSÃO

Podemos concluir que:

- Ocorre uma redução da resistência ao impacto com a adição das cargas;
- Houve melhora no módulo de elasticidade com a adição de argila, mesmo assim, permanece menor que o valor do copolímero puro;
- A adição das cargas implica em uma redução na velocidade de propagação da chama, resultado interessantíssimo; e
- Os compósitos com argila não exibiram comportamento com gotejamento. sendo uma importante implicação para aplicações de retardantes a chama em equipamentos eletroeletrônicos.

Portanto, tem-se que o TiO₂ com a adição de argila apresenta boas propriedades de retardância a chama, o que também foi observado no compósito com hidróxido de alumínio.

Agradecimentos

Os agradecimentos desse trabalho se direcionam a CAPES pelo financiamento da bolsa de mestrado, a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela disposição do espaço físico e equipamentos, ao Laboratório de Polímeros e ao Larex pelo processamento dos materiais, pelas análises e disposição de espaço físico. As empresas: Alcoa, Activas, Chemtra e Cristal global pelo fornecido dos materiais. E por fim, a todas as pessoas envolvidas direta ou indiretamente nesse estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 DAWSON, RAYMOND B. e Landry, Susan D. 2007. Electrical & Electronic Equipment: Flame Retardant Issues. 2007, pp. 73-78.
- 2 —. 2005. Recyclability of flame retardant HIPS, PC/ABS, and PPO/HIPS used in electrical and electronic equipment. Ieee International Symposium On Electronics & The Environment, Conference Record, Book Series: IEEE Intenartional Symposium On Electronics & The Environment, Conference Record, Book Series: IEEE. 2005, pp. 77-82.

- 3 ALI et al. 2011. Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust. *Anal Bioanal Chem.* 2011, Vol. 400, P. 3073–3083.
- 4 TAKIGAMI et al. 2009. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere.* 2009, Vol. 76, P. 270–277.
- 5 SKINNER, Lawrence C. 2011. Distributions of polyhalogenated compounds in Hudson River (New York, USA). *Environmental Pollution.* 2011, Vol. 159, p. 2565-2574.
- 6 DIRETIVA, 2002/95/CE. 2003. DIRETIVA 2002/95/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. s.l., União Européia : Jornal Oficial da União Europeia, 27 de Jan de 2003.
- 7 SCHLUMMER, M. et al. 2006. Recycling of Styrene Polymers from Shredded Screen Housings Containing Brominated Flame Retardants. *Wiley InterScience.* 2006.
- 8 LEVCHIK & WEIL. 2008. New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. *Polymer International.* 2008, Vol. 57, p. 431–448.
- 9 WOO K Y, LEE K H. 2007. Flame retardant fabric for ink jet real picture printing having fabric layer, retardant layer, and ink absorbing layer. KR743107-B1 01 de Aug de 2007. PM CHEM CO LTD (TPMC-Non-standard).
- 10 JIN, S. 2009. Resin floor, useful in the industrial field comprises unsaturated resin as main material and adding assistants such as stabilizer, toughener, plasticizer, coloring agent and flame retardant. CN101481951-A. 19 15 de Jul de 2009. WUJIANG JINSHENG PLASTIC PR.
- 11 LAACHACHI et al. 2005. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability.* 2005, Vol. 89, p. 344-352.
- 12 ZHENYU WANG et al. 2006. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface & Coatings Technology.* 2006, Vol. 200, p. 5706–5716.
- 13 ISO834-2002 - Fire-resistance tests -- Elements of building construction -- Part 8: Specific requirements for non-loadbearing vertical separating elements.
- 14 GORNI, A. A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. s.l. : Revista Plástico Industrial.
- 15 WIEBECK & HARADA. 2005. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações.* São Paulo : Artliber, 2005.
- 16 ABINEE. 2011. *Panorama Econômico e desempenho setorial.* São Paulo : Associação Brasileira da Indústria de Elétrico e Eletrônica, 2011.
- 17 SANTOS. 1975. *Tecnologia de argilas.* São Paulo : s.n., 1975.
- 18 LINS, P. G. 2010. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de PS/argila esmectítica. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo : Dissertação (Mestrado), 2010.
- 19 AMURIN, leice Gonçalves. 2010. Estudo o processamento, a orientação microestrutural, do comportamento reológico em nanocompósitos de copolímeros em bloco. Tese de doutorado São Paulo : Tese de doutorado, 2010.

- 20 CARASTAN, Danilo. 2007. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos. São Paulo : Tese de doutorado, 2007.
- 21 FREITAS, Cássia Alves de. 2010. Nanocompósitos poliméricos de poli (terefalato de butileno) - PBT. São Paulo : Tese de doutorado, 2010.
- 22 ISITMAN & KAYNAK. 2010a. Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*. 2010a, Vol. 95, p. 1523-1532.
- 23 —. 2010b. Tailored flame retardancy via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 2010b, Vol. 95, p. 1759e1768.
- 24 SOHN et al. 2011. Flame Retarding PC/ABS Resins having Superior Thermomechanical Properties. *Fibers and Polymers*. 2011, Vol. 12. nº 4, p. 451-456.
- 25 ASTM D635-10. 2010. Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position. Pennsylvania - United States : s.n., 2010.
- 26 ZHAO et al. 2011. Synergistic Effect of Zinc Oxide on the Flame Retardant and thermal properties of acrylonitrile-butadiene-styrene_poly(ethylene terephthalate)_ammonium polyphosphate systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, Vol. 122, P. 2338–2344.
- 27 ASTM D256-10. 2010. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken Pennsylvania - United States : s.n., 2010.
- 28 ASTM D638 -10. 2010. Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken - Pennsylvania, United States : s.n., 2010.
- 29 LAACHACHI et al. 2007. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate) - Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, Vol. 92, p. 61-69.
- 30 CUI et al. 2007. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene. *Fire Safety Journal*. 2007, Vol. 42, p. 232-239.