



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**MODIFICAÇÃO DE POLIETILENOS COM ADITIVOS ANTICHAMA
ORGANOFOSFORADOS**

Wagner Thiele Fracassi
00243765

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coorientador: Eng. Ms. Mauro Ricardo Silveira

Dezembro de 2018

Wagner Thiele Fracassi

Modificação de Polietilenos com Aditivos Antichama Organofosforados.

Trabalho de Diplomação apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Carlos Arthur Ferreira.

Coorientador: Mauro Ricardo Silveira.

Porto Alegre, Dezembro de 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquemas da cristalinidade (a) e da morfologia (b) de um LLDPE.	11
Figura 2 – Esquema de reticulação de polietileno por peróxidos.....	12
Figura 3 – O Triângulo do Fogo.....	14
Figura 4 – Estrutura orgânica do polifosfato de melamina	15
Figura 5 – Estrutura orgânica e tautomeria do DOPO.....	16
Figura 6 – Polímeros de LLDPE (a) e de PEX (b) como recebidos.....	18
Figura 7 – Aspecto da amostra LLDPE-D3 após mistura (a) e antes da prensagem (b). 20	
Figura 8 – Corpos de prova para os ensaios de HDT e de queima vertical para a amostra LLDPE-M1.....	21
Figura 9 – Sistema de extração para o ensaio de <i>gel content</i>	22
Figura 10 – Sistema para o ensaio de queima vertical.	26
Figura 11 – Aspecto do solvente após a extração para a amostra PEX-D1.	29
Figura 12 – Termogramas de DSC de primeiro aquecimento (a), cristalização (b) e segundo aquecimento (c) das amostras de LLDPE	35
Figura 13 – Termogramas de DSC de primeiro aquecimento (a), cristalização (b) e segundo aquecimento (c) das amostras de PEX.	36
Figura 14 – Termogramas de DSC das amostras como recebidas e após a prensagem. 37	
Figura 15 – Termograma de TGA para as amostras de LLDPE (a) e de PEX (b).	40
Figura 16 – Termograma de DTG para as amostras de LLDPE (a) e PEX (b).....	41
Figura 17 – Termogramas de MCC para as amostras de LLDPE.	43
Figura 18 – Termogramas de MCC para as amostras de PEX.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Terminologia e composição das amostras preparadas.	20
Tabela 2 – Critérios para a avaliação de amostras para o teste de chama na vertical. ...	27
Tabela 3 – Resultados do ensaio de <i>gel content</i>	28
Tabela 4 – Médias dos resultados de dureza Shore D das amostras.	30
Tabela 5 – Resultados do ensaio de impacto Izod.	31
Tabela 6 – Parâmetros e resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica.	32
Tabela 7 – Temperatura de amolecimento Vicat para as amostras.	33
Tabela 8 – Valores de entalpias e temperaturas relativas ao ensaio de DSC.	34
Tabela 9 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra.	39
Tabela 10 – Resultados do ensaio de microcalorimetria de combustão.	42
Tabela 11 – Resultados dos ensaios de queima vertical.	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVO.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 Polietileno	10
3.1.1 Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).....	10
3.1.2 Polietileno reticulado (PEX)	11
3.2 Negro de Fumo	12
3.3 Combustão de polímeros e retardamento de chamas	13
3.3.1 Polifosfato de Melamina.....	15
3.3.2 DOPO	16
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
4.1 Definição dos materiais	18
4.2 Processamento das amostras	19
4.3 Ensaio de caracterização	21
4.3.1 Quantidade de gel (<i>gel content</i>).....	21
4.3.2 Dureza.....	22
4.3.3 Impacto	23
4.3.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	23
4.3.5 Temperatura de Amolecimento Vicat	23
4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	24
4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	24
4.3.8 Microcalorimetria de Combustão (MCC)	25
4.3.9 Queima Vertical.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Processamento das amostras	28
5.2 Ensaio de Caracterização.....	28
5.2.1 Quantidade de Gel (<i>gel content</i>).....	28
5.2.2 Dureza.....	30
5.2.3 Impacto	31
5.2.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	32
5.2.5 Temperatura de Amolecimento Vicat	33
5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
5.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	38

5.2.8	Microcalorimetria de combustão (MCC)	42
5.2.9	Queima Vertical.....	45
6.	CONCLUSÕES.....	47
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	48
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

RESUMO

A inflamabilidade de polímeros termoplásticos é um tema que apresenta uma preocupação presente na atualidade. Polietilenos são comumente utilizados como matéria-prima para tanques de combustíveis, porém, devido à sua natureza, não possuem resistência a chama. Este trabalho visou analisar o processamento de dois aditivos retardantes de chama organofosforados em dois tipos de polietilenos, a fim de aumentar a sua resistência à inflamabilidade, bem como avaliar as alterações nas propriedades em geral causadas pela mistura. No total, oito formulações foram realizadas, além de quatro processamentos em polímeros sem a adição de retardantes de chama, visando também entender o comportamento após os processamentos em si. As amostras foram homogeneizadas até a fusão em uma câmara de mistura, seguida de prensagem entre 150°C e 180°C por 35 minutos, e corte por serra fita. Os ensaios realizados para a caracterização foram: dureza Shore D, impacto Izod, temperatura de deflexão térmica (HDT), temperatura de amolecimento Vicat, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microcalorimetria de combustão (MCC), queima vertical e *gel content*. O aditivo polifosfato de melamina, embora compatível com os polímeros, não foi eficiente no combate à chama, enquanto foi possível atingir melhores propriedades para ambos os polímeros através da adição do DOPO. Entretanto, misturas com o DOPO apresentaram certa incompatibilidade, alterando, principalmente, a propriedade de resistência ao impacto, o que pode vir a inviabilizar o seu uso como retardante de chama, dependendo da sua aplicação.

1. INTRODUÇÃO

O recente aumento na preocupação com os riscos humanos e econômicos causados pela inflamabilidade de polímeros fez com que houvesse um crescimento econômico constante da produção de aditivos retardantes de chama nas últimas décadas. O ano de 2000 apresentou um mercado global desses aditivos que movimentou aproximadamente 510 milhões de dólares, enquanto que, no ano de 2015, esse valor chegou a 6,3 bilhões de dólares, relativo a 2,5 milhões de toneladas. A projeção para o ano de 2025 é que esse valor será praticamente dobrado, atingindo 12 bilhões de dólares, equivalente à produção superior a 4 milhões de toneladas [1] [2].

Em geral, os polímeros termoplásticos são muito inflamáveis – em especial, hidrocarbonetos acíclicos, como os polietilenos. Sendo assim, os mesmos requerem a aditivação com compostos retardantes de chama para que suportem altas temperaturas, incluindo a incidência de chama direta sob o material. Entretanto, o comum uso de retardantes de chama inorgânicos, apesar de efetivos, requerem uma grande concentração na composição em relação ao polímero, alterando as suas propriedades de forma significativa. Aditivos halogenados, embora eficazes, são danosos tanto ao meio ambiente quanto ao ser humano, e estão sendo restritos em vários lugares do mundo [3]. Dessa forma, retardantes de chama organofosforados podem ser uma alternativa viável e eficiente.

O uso de polietileno reticulado (PEX) com negro de fumo vem ganhando espaço na indústria internacional. O seu principal uso é para tubulações de água devido à boa resistência mecânica e química [4], porém também é utilizado como tanque de combustíveis estacionários e em veículos agrícolas, como tratores, devido ao seu baixo peso e à alta durabilidade [5]. O maior problema é que, na ausência de retardantes de chama, o polímero apresenta alta inflamabilidade, causando graves problemas caso haja a incidência de chamas no tanque de combustível.

Outro fator limitante ao uso de PEX é a sua baixa produção nacional. Atualmente, há um interesse por parte das indústrias em utilizar polietilenos convencionais no processo de rotomoldagem para esse fim, reduzindo custos de matéria-prima e de processamento. Dessa forma, é necessário um estudo aprofundado sobre a integração de aditivos retardantes de chama na estrutura dos polímeros, além da comparação geral entre o polietileno reticulado e os convencionais. Com isso, será possível entender a viabilidade dessa modificação em termos das propriedades do material.

2. OBJETIVO

O objetivo geral do presente trabalho é modificar os polímeros polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno reticulado por peróxidos (PEX-a) com os aditivos retardantes de chama organofosforados polifosfato de melamina e DOPO, a fim de melhorar o seu comportamento de inflamabilidade.

Para isso, como objetivos específicos, deseja-se avaliar as propriedades químicas (*gel content*), mecânicas (dureza, impacto) e térmicas (temperatura de deflexão térmica, temperatura de amolecimento Vicat, calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica, microcalorimetria de combustão e queima vertical), visando entender o comportamento dos materiais perante a sua modificação, além de permitir a comparação dos materiais entre si, com e sem a adição dos retardantes de chama.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno

O polietileno é representado por uma classe ampla de polímeros termoplásticos cuja estrutura é composta exclusivamente de átomos de carbono e de hidrogênio, dispostos na forma simplificada $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Dentre os produtos fabricados a partir de polímeros de polietileno em geral, é possível citar sacolas de supermercado, sacos para alimentos, invólucros para eletrônicos, próteses médicas, entre diversos outros [6].

Os três principais tipos de polietilenos são: polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE). Estes são considerados polímeros *commodities*, devido à sua grande produção e ao seu amplo uso na sociedade. Entre os outros tipos de polietilenos, estão, por exemplo, o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e o polietileno reticulado (PEX) [6] [7].

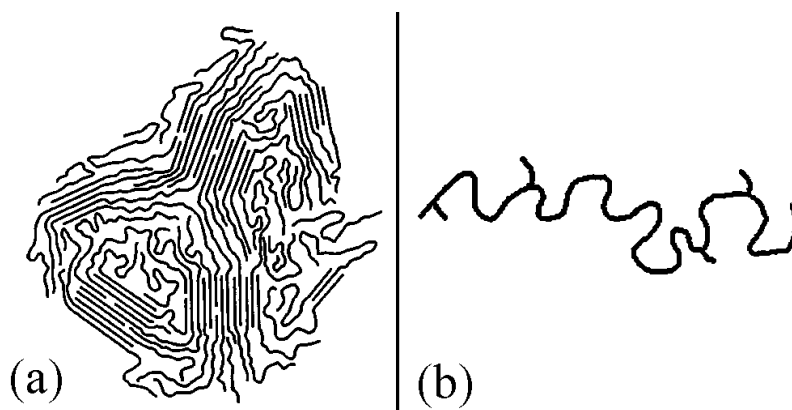
O comércio global de polímeros termoplásticos *commodities* no ano de 2015 foi de 229 milhões de toneladas, totalizando aproximadamente 90% da produção mundial de polímeros. Destes, 38,2% foram destinados à produção de polietilenos. Em específico, a quantidade de HDPE produzida foi de 17,9%, enquanto que a quantidade de LDPE/LLDPE foi de 20,3%, num total de aproximadamente 41 e 46,5 milhões de toneladas, respectivamente [8].

3.1.1 Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)

O polietileno linear de baixa densidade possui, em sua morfologia, uma quantidade considerável de ramificações curtas contendo entre duas e oito unidades CH_2 em cada uma delas. Esse polímero é produzido pela copolimerização entre o eteno e quantidades variáveis de buteno, hexeno e octeno, sob baixas pressões. Devido a isto, seu custo de fabricação é menor do que o de LDPE, uma vez que este envolve pressões altas para a sua produção [7]. A quantidade de ramificações na cadeia polimérica será proporcional à quantidade destes monômeros, e o tamanho das mesmas será definido de acordo com o comonômero específico. Moléculas de buteno geram ramificações com duas unidades CH_2 , enquanto hexeno e octeno geram quatro e seis unidades, respectivamente.

Variando-se a quantidade e o tamanho das ramificações, a cristalinidade pode ser controlada devido à alteração na proximidade das moléculas. A Figura 1 (a) apresenta um esquema da cristalinidade de um polímero genérico, onde a parte ordenada é a região cristalina do mesmo, e a parte desordenada é a região amorfa, cujas cadeias se interlaçam e formam uma estrutura similar a um espaguete [9]. Quanto maior o número ou o tamanho das ramificações, mais difícil é para ocorrer a cristalização da estrutura. A Figura 1 (b) apresenta um esquema da morfologia de um LLDPE, com suas curtas ramificações.

Figura 1 – Esquemas da cristalinidade (a) e da morfologia (b) de um LLDPE.



Fonte: Adaptado de Shukla, 2014 (a) e Satowski, 1990 (b).

O polietileno linear de baixa densidade apresenta ótimas propriedades para a sua utilização em embalagens de alimentos, revestimentos *stretch*, sacolas de supermercado e de lixo, e filmes em geral. Dentre elas, destacam-se a transparência, a barreira à umidade e a gases, a fácil selagem a quente, a alta flexibilidade e a boa resistência mecânica à tração e ao impacto [10].

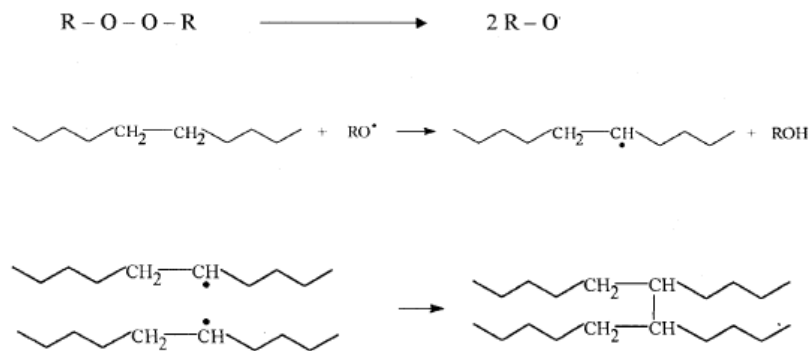
3.1.2 Polietileno reticulado (PEX)

Sintetizado pela primeira vez no início dos anos 1970, o polietileno reticulado apresenta uma característica fundamentalmente diferente de seus semelhantes – é um polímero termofixo, apresentando uma morfologia reticulada. Com isso, o material adquire certas propriedades termomecânicas melhoradas em relação ao polietileno convencional, ampliando a sua gama de aplicações. O PEX é utilizado principalmente em três grandes áreas: tubos, isolamento de cabos elétricos e implantes médicos, porém estende-se a filmes, espumas e tanques [11].

A cura do polietileno pode ser realizada através de três métodos distintos: cura por peróxido, cura por silanos e cura por radiação [4][6].

- Peróxido: o processamento do material em altas temperaturas faz com que ocorra a geração de radicais livres de peróxidos, que reagem com os átomos da cadeia polimérica, unindo-as. A formação de ligação entre carbonos das diferentes cadeias é induzida por esse método. Os materiais obtidos dessa forma são chamados de PEX-a. A Figura 2 apresenta, de forma esquemática, a reticulação do polietileno por este método.

Figura 2 – Esquema de reticulação de polietileno por peróxidos.



Fonte: Tamboli, 2004.

- Silanos: ocorre a formação de pontes de silano (Si – O – Si) entre as cadeias poliméricas após a reação com água quente, no produto já formado. Como é feita a cura após o processamento, é possível ter um controle do nível de reticulação que se deseja obter. Os polímeros obtidos por este método são chamados de PEX-b.
- Radiação: a incidência de ondas de alta energia sob o polímero causa a cisão e a ionização em certos pontos da cadeia polimérica. Dessa forma, cadeias diferentes unem-se, causando a reticulação. Os materiais obtidos dessa forma são referidos como PEX-c.

3.2 Negro de Fumo

O negro de fumo é uma substância de carbono obtida na forma de partículas finas pretas, com altíssima área superficial, produzida por diversos meios a partir de derivados

de grande massa molecular do petróleo. Cada partícula individual possui um diâmetro entre 5 e 100 nm, porém elas rapidamente unem-se, formando agregados maiores, cujo tamanho situa-se entre 50 e 500 nm [12].

Dentre os métodos convencionais de produção estão: fornalha a óleo, fornalha a gás, craqueamento térmico e métodos de contato direto. O método de fornalha a óleo é o mais utilizado na indústria, totalizando valores superiores a 90% de todo o negro de fumo produzido. O mesmo consiste na aspensão de piche de carvão por ar comprimido em uma câmara em temperaturas acima de 1800°C, onde ocorre a pirólise do material, obtendo-se o negro de fumo fino [13].

Este material é amplamente utilizado na indústria. Algumas de suas aplicações são o uso como carga para modificação de resistência mecânica em termoplásticos, termofixos e elastômeros, pigmento para tintas de forma geral e tintas de impressoras, estabilizadores de polímeros sob a incidência de ondas ultra-violeta e aditivo para o aumento da condutividade elétrica. Seu uso como agente de reforço em elastômeros é a sua principal aplicação, englobando quase 90% de toda a sua produção [13] [14]. A produção mundial de negro de fumo, para o ano de 2015, foi estimada em 15,5 milhões de toneladas [15].

3.3 Combustão de polímeros e retardamento de chamas

Todos os polímeros orgânicos degradam termicamente quando sujeitos a fluxos de calor determinados. A quantidade de fluxo de calor necessária para a degradação varia de acordo com a classe do polímero, sua composição, sua estrutura, entre outras características. Como exemplo, espumas de poliuretano degradam a partir de 16 kW/m², enquanto polímeros de poli(tetrafluoretileno) requerem até 43 kW/m² para serem decompostos [16].

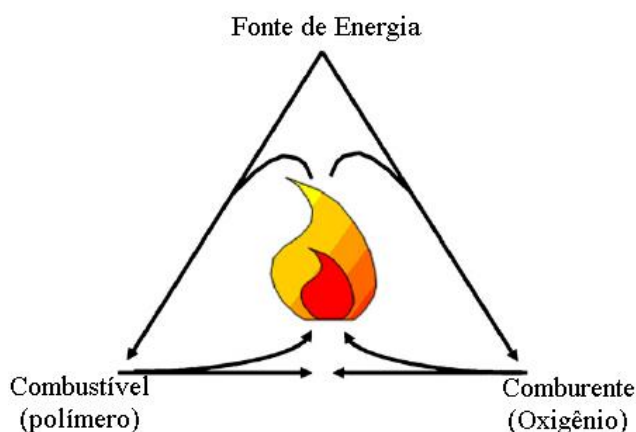
Entretanto, nem toda degradação térmica gera chama. De uma forma geral, os polímeros termoplásticos são propícios à combustão quando presentes em temperaturas elevadas ou sob a incidência de chamas de fontes externas, enquanto polímeros termofixos apenas são degradados. Nestes, a presença de anéis aromáticos, combinada com a ausência de cadeias carbônicas longas, faz com que a chama não seja propagada, e a sua degradação gera apenas resíduo negro sólido, sem a liberação de gases [17]. Devido ao seu amplo uso, os termoplásticos devem possuir a capacidade de evitar a

propagação das chamas, ou de, pelo menos, retardá-las, permitindo o resgate de vítimas e o combate às chamas com maior eficácia.

A complexidade de muitos materiais poliméricos faz com que sejam liberadas substâncias gasosas nocivas ao ser humano, tais como monóxido e dióxido de carbono, ácidos cianídrico, clorídrico, fluorídrico, sulfúrico, nítrico e nitroso, além de reduzir a quantidade de oxigênio disponível no ar. Dependendo do nível de ingestão desses gases, uma pessoa pode sentir desde irritação e dificuldades de respiração até a perda de consciência, seguida de morte [18].

Para que haja a queima de um material, três componentes devem estar presentes: combustível, comburente e fonte de calor. O combustível é o material a ser queimado, como madeiras, papéis e os próprios polímeros, geralmente sendo materiais orgânicos. O comburente comum é o oxigênio presente no ar, e a fonte de calor é a alta temperatura ou a chama, provenientes de alguma falha no sistema onde o material está empregado. A junção desses componentes é comumente referenciada como “o triângulo do fogo”, uma vez que a remoção de um deles permite a extinção das chamas [19]. É nessa base que os aditivos retardantes de chama, ou apenas antichamas, funcionam. Um esquema do triângulo do fogo pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – O Triângulo do Fogo.



Fonte: Adaptado de Laoutid *et. al.*, 2009.

Diversos são os mecanismos de funcionamento dos retardantes de chama. Uma classe deles pode sofrer decomposições endotérmicas, removendo energia térmica do sistema, tal como hidróxido de alumina hidratada ou hidróxido de magnésio. Na ausência de calor, a chama se extingue. Outra possibilidade é a liberação de radicais ($\text{Cl}\cdot$, $\text{Br}\cdot$),

estruturas altamente reativas que interagem com radicais livres da própria chama, transformando-os em espécies menos reativas, reduzindo a exotermicidade da reação. Aditivos fosforados e silicosos agem de uma terceira forma, gerando uma camada carbonizada entre o fogo e o material, assim evitando o contato direto entre a fonte de calor e o combustível, enquanto espécies nitrogenadas liberam gases inertes que dissipam o oxigênio e impedem a propagação da chama por falta de comburente [20].

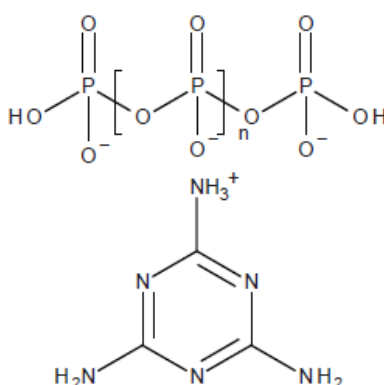
3.3.1 Polifosfato de Melamina

O polifosfato de melamina é um retardante de chama organofosforado formado a partir da reação de ácido polifosfórico e um sal de melamina, cuja ação antichama baseia-se na sua intumescência, formando uma barreira de resíduos entre o polímero e a chama e o ar [21]. Seu principal uso é em compósitos de poliamida 6-6 reforçada com fibras de vidro, porém pode também ser utilizado em revestimentos especiais antichama. Frequentemente, o polifosfato de melamina é utilizado em conjunto com dipentaeritritol, permitindo a ação sinérgica na formação de uma camada intumescente [22].

A decomposição de sua estrutura gera fosfato de melamina e pirofosfato de melamina, aproximadamente a 350°C. A subsequente decomposição destes subprodutos forma ácido fosfórico e melamina, agindo como formadores de resíduos na superfície do polímero e removedores de oxigênio próximo ao material, respectivamente [23].

A estrutura básica do polifosfato de melamina pode ser visualizada na Figura 4. Nota-se que há uma repetição de unidades na sua estrutura – por isso, existem versões ligeiramente diferentes deste aditivo.

Figura 4 – Estrutura orgânica do polifosfato de melamina



Fonte: BASF, 2012.

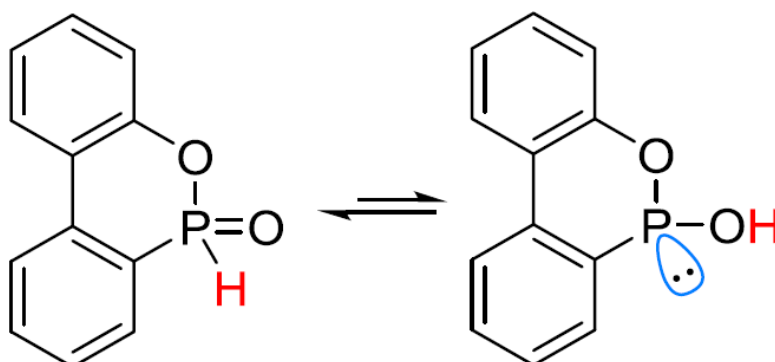
3.3.2 DOPO

A primeira patente do DOPO (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido) ocorreu no ano de 1972, pela *Sanko Chemical Ltda.*, através da reação entre derivados de ortofenil-fenol e tricloreto de fósforo na presença de cloreto de zinco II ou cloreto de alumínio, em altas temperaturas. O DOPO é uma estrutura orgânica que apresenta dois anéis benzênicos, além de um ciclo que integra o fosfato em si, apresentando um equilíbrio tautomérico que permite a sua ação como agente nucleofílico ou agente eletrofílico [24].

A Figura 5 apresenta a sua estrutura, bem como a sua forma no equilíbrio tautomérico. Devido a esse comportamento, diversos estudos mostram a síntese de uma gama de compostos derivados do DOPO, cujo foco principal é a sua ação como aditivos retardantes de chama, modificados de acordo com a necessidade do polímero base [25] [26]. Os seus derivados possuem desde estruturas simples, como a substituição do hidrogênio reativo por um cloro, até estruturas complexas, acrescentando diversos ciclos benzênicos e heteroátomos, como enxofre e nitrogênio, à molécula [24].

A decomposição da estrutura deste retardante de chama gera radicais livres na forma gasosa, atuando na extinção da chama pela reação com os íons ativos. Radicais $PO\bullet$ apresentam grande importância na reação com os íons da chama, através de múltiplas reações intermediárias, evitando a propagação da mesma e, conseqüentemente, extinguindo-a [27].

Figura 5 – Estrutura orgânica e tautomeria do DOPO.



Fonte: Salmeia, 2015.

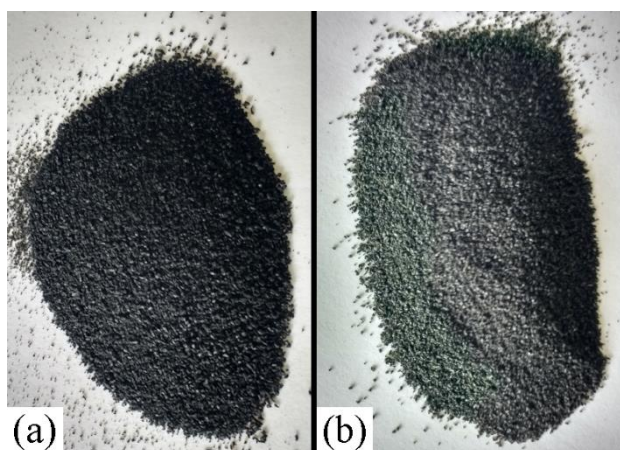
Tendo isso em mente, o presente estudo buscou avaliar o comportamento dos retardantes de chama discutidos quando misturados com os polietilenos em questão, bem como as variações nas propriedades dos mesmos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Definição dos materiais

Dois polímeros termoplásticos base contendo negro de fumo foram utilizados para a realização dos experimentos: polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) ML3601U, específico para rotomoldagem e produzido pela Braskem, e polietileno reticulado por peróxidos (PEX-a) ICORENE K1502 Black Tipo 1316, produzido pela ICO Polymers, também específico para rotomoldagem. Ambos polímeros foram cedidas pela empresa Rototech Rotomoldagem Técnica Ltda, disponíveis na forma de pequenos grânulos, apresentados na Figura 6, em quantidade suficiente para as misturas e caracterizações.

Figura 6 – Polímeros de LLDPE (a) e de PEX (b) como recebidos.



A escolha dos retardantes de chama organofosforados a serem testados foi feita de acordo com a sua disponibilidade, suas características e seus métodos de ação. Dessa forma, foram escolhidos os aditivos DOPO, fabricado pela TCI America, e Melapur[®] 200 (polifosfato de melamina), fabricado pela BASF. O método de ação de combate à chama é diferente para cada aditivo, conforme discutido anteriormente. Ambos aditivos são disponíveis na forma de pó, de cor branca.

4.2 Processamento das amostras

Ao todo, doze formulações foram preparadas para a realização dos ensaios. A oito delas foram adicionadas diferentes concentrações de aditivos antichama em uma câmara de homogeneização, sendo subsequentemente prensados a quente. As concentrações de fósforo, para cada aditivo e para cada polímero, foram de 1% e 3%, e foram chamadas de “1%P” e “3%P”, respectivamente. Em massa, a quantidade de aditivo adicionada às misturas foi de aproximadamente 7% e 21% para ambos casos, uma vez que a sua proporção de fósforo na estrutura é semelhante.

Os polímeros LLDPE e PEX foram processados da mesma forma, porém sem a adição dos retardantes de chama, sendo então consideradas padrões. Outras duas amostras de polímeros puros foram apenas prensadas, visando identificar qualquer variação nas propriedades causada pela mistura em si, mas não pela ação do aditivo. A Tabela 1 apresenta a terminologia utilizada para a identificação de cada amostra, bem como sua composição e seu estado de processamento.

O equipamento utilizado para a homogeneização foi uma câmara Draï, da marca MH Equipamentos, com capacidade para 150g. O aquecimento foi realizado exclusivamente pelo atrito entre as partículas devido ao movimento relativo do eixo. As misturas ocorreram até a fusão da massa, identificável pelo maior torque necessário para manter a velocidade constante de rotação. Devido ao baixo ponto de fusão do aditivo DOPO (118°C), o mesmo agiu como lubrificante durante o processamento, assim aumentando o tempo de processamento devido à menor eficiência no aquecimento. O tempo de processamento das amostras ficou em torno de 20 e 40 minutos.

Ao serem retiradas da câmara de mistura, as amostras foram estiradas e cortadas em pequenos pedaços para permitir um maior empacotamento e para aumentar a área superficial, favorecendo a fusão na prensagem. Ao final do processo, o resfriamento foi realizado ao ar. O aspecto após as misturas das amostras foram todos similares, e pode ser observado na Figura 7 (a), enquanto a Figura 7 (b) apresenta a mesma amostra cortada e posicionada no molde para a prensagem a quente.

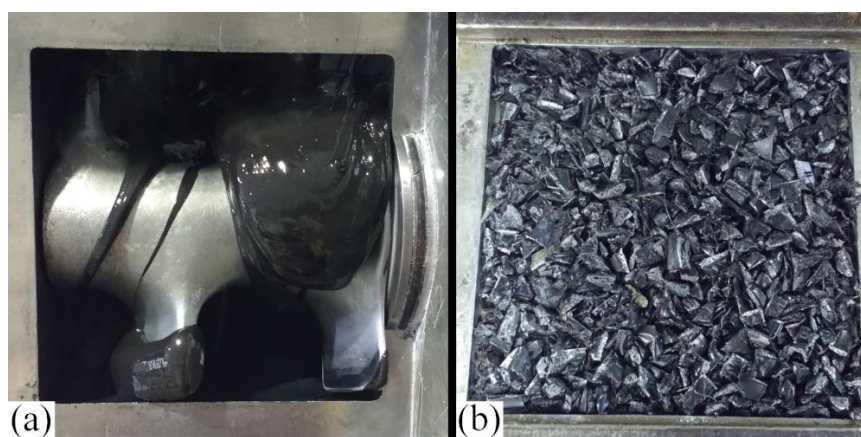
Os parâmetros de prensagem variaram ligeiramente de acordo com o polímero base. As amostras de LLDPE foram aquecidas a 150°C e mantidas por 5 minutos sem pressão para permitir o amolecimento e o rearranjo do polímero dentro do molde, seguido de um período de 30 minutos com 3 toneladas de pressão, na mesma temperatura. Da mesma forma que as amostras anteriores, as amostras de PEX foram aquecidas a 150°C

sem pressão e mantidas por 5 minutos para amolecimento e rearranjo do polímero. Em seguida, a pressão foi ajustada a 3 toneladas por mais 5 minutos, após o qual a temperatura foi aumentada para 180°C em uma taxa de aquecimento de 6°C/min. A massa foi mantida nessa temperatura por mais 20 minutos a 3 toneladas de pressão. O ciclo de prensagem foi definido em 35 minutos para todas as formulações. Antes de serem removidas, as placas foram resfriadas ao ar dentro do molde até a temperatura ambiente.

Tabela 1 – Terminologia e composição das amostras preparadas.

Amostra	% Fósforo	Homogeneização	Formato para prensagem
LLDPE-P	-	Não	Pequenos pellets
LLDPE-HP	-	Sim	Grânulos
LLDPE-M1	1%P Melapur®	Sim	Grânulos
LLDPE-M3	3%P Melapur®	Sim	Grânulos
LLDPE-D1	1%P DOPO	Sim	Grânulos
LLDPE-D3	3%P DOPO	Sim	Grânulos
PEX-P	-	Não	Pequenos pellets
PEX-HP	-	Sim	Grânulos
PEX-M1	1%P Melapur®	Sim	Grânulos
PEX-M3	3%P Melapur®	Sim	Grânulos
PEX-D1	1%P DOPO	Sim	Grânulos
PEX-D3	3%P DOPO	Sim	Grânulos

Figura 7 – Aspecto da amostra LLDPE-D3 após mistura (a) e antes da prensagem (b).



O molde utilizado possui forma quadrada, cujas dimensões são 15x15 cm. A espessura alvo desejada das placas prensadas foi de 3 mm. Por fim, as placas foram cortadas nos respectivos tamanhos de corpos de prova com o auxílio de uma serra fita, permitindo assim a realização dos ensaios de caracterização. A Figura 8 apresenta

exemplos de corpos de prova para os ensaios de HDT e de queima vertical, após o seu corte no tamanho correto.

Figura 8 – Corpos de prova para os ensaios de HDT e de queima vertical para a amostra LLDPE-M1.



4.3 Ensaios de caracterização

4.3.1 Quantidade de gel (*gel content*)

Devido à presença de peróxidos na composição, foi realizado o ensaio de *gel content* nas amostras de PEX. Esse ensaio permite verificar a quantidade de polímero reticulado através da extração em refluxo da fração de polímero não reticulado, imerso em solvente adequado e em altas temperaturas. Por meio da análise da variação de massa, é possível fornecer um resultado em termos de porcentagem mássica.

Quantias de aproximadamente 0,3 mg de amostra foram adicionadas a sistemas de refluxo contendo 150 mL de xileno PA durante 12 h, segundo a norma *ASTM D2765 – Standard Test Method for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*. Dois corpos de prova foram preparados para cada amostra. Devido à indisponibilidade do aparato de suporte requerido pela norma, o método foi ligeiramente modificado – as amostras foram imersas diretamente no solvente, posteriormente filtradas e secas em estufa a 60°C. A Figura 9 apresenta o sistema montado para a realização deste ensaio.

Figura 9 – Sistema de extração para o ensaio de *gel content*.



4.3.2 Dureza

O ensaio de dureza apresenta a resistência do material à penetração de um indentador específico, e depende das propriedades mecânicas e viscoelásticas do material. O método escolhido para a determinação desta propriedade foi o Shore D, indicado para polímeros termoplásticos rígidos, de acordo com a norma *ASTM D2240 – Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*.

O equipamento utilizado para os testes foi um durômetro analógico Shore D da marca Bareiss, sob uma massa constante de 5 kg. Devido à presença de poros em alguns locais das amostras, foram realizadas medidas em sete pontos ao invés de cinco, e foram descartados os valores extremos.

4.3.3 Impacto

O ensaio de impacto indica a energia necessária para a ruptura de um corpo de prova perante o impacto de um pêndulo com energia cinética padrão. Previamente ao ensaio, os corpos de prova foram entalhados no formato em V, com 2,5 mm de profundidade, em uma entalhadora da marca CEAST.

O teste de impacto realizado foi o impacto Izod, de acordo com a norma *ASTM D256 – Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*, método A. O equipamento utilizado foi o Impactor II, da marca CEAST, com pêndulos de 0,5 e 2,75 J. Para a realização do ensaio, cinco corpos de prova de cada amostra foram preparados.

4.3.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (*heat distortion temperature – HDT*) representa a maior temperatura em que um polímero pode ser utilizado como um material rígido, mantendo as propriedades mecânicas por um tempo apreciável.

O ensaio de HDT, baseado na norma *ASTM D648 – Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position*, foi simulado em um analisador dinâmico-mecânico de acordo com o método criado pela marca TA Instruments [28], devido à indisponibilidade do equipamento específico para HDT. Uma vez que o valor de HDT obtido é baseado na deformação percentual de um corpo de prova, este método permite a conversão do tamanho do mesmo, mantendo a deformação original.

Este ensaio foi realizado no analisador dinâmico-mecânico modelo 2980, da marca TA Instruments, em uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até a temperatura de 100°C. O espaçamento entre os suportes foi de 15 mm, e a tensão aplicada sobre as amostras foi de 0,455 MPa.

4.3.5 Temperatura de Amolecimento Vicat

A temperatura de amolecimento Vicat de um material indica a temperatura no qual uma agulha com pressão constante penetra uma distância de 1 mm no polímero, sob taxa

de aquecimento constante. A norma que rege o ensaio é a *ASTM D1525 – Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics*.

O ensaio foi realizado no analisador dinâmico-mecânico modelo 2980 da marca TA Instruments, em uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até a temperatura de 120°C.

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry – DSC*) é um método de análise da variação do fluxo de calor necessário para manter a temperatura em uma taxa de aquecimento constante. Permite analisar as temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização de um material, bem como qualquer outro comportamento morfológico exotérmico ou endotérmico. A norma regente do ensaio é a *ASTM E793 – Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry*.

Ao todo, foram realizadas duas curvas de aquecimento e uma de resfriamento para cada amostra, incluindo os polímeros como recebidos, sem nenhum processamento. Estes serão chamados como “LLDPE-V” e “PEX-V”. A segunda curva de aquecimento foi feita para verificar a variação nos resultados desconsiderando a história térmica do material, e geralmente apresenta resultados ligeiramente diferentes da primeira curva de aquecimento.

O equipamento utilizado para a análise foi um calorímetro diferencial de varredura, marca TA Instruments, modelo Q20, em uma taxa de variação de temperatura de 10°C/min, entre 30 e 200°C. A quantidade de amostra em cada ensaio foi de aproximadamente 5 mg.

4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis – TGA*) é baseada na medida da variação da massa de um material devido à degradação de seus componentes, de acordo com o aquecimento constante. Isso permite avaliar a composição de um material, dado que haja o conhecimento dos seus constituintes ou a interpolação com dados de outras análises. A norma regente do ensaio é a *ASTM E1131 – Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*.

O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico TA Instruments, modelo Q50, em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, até a temperatura de 900°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Uma quantidade aproximada de 10 mg foi utilizada para cada ensaio.

Pelo método de TGA também foi realizada a análise da quantidade de negro de fumo em ambos polímeros base. Uma vez que os polietilenos não formam resíduos inorgânicos, foi possível realizar uma queima em atmosfera inerte com a mesma curva de aquecimento até 600°C, na qual o negro de fumo não reage, e então foi alterada a atmosfera para uma contendo oxigênio. A variação de massa indica a quantidade de negro de fumo presente nas amostras.

4.3.8 Microcalorimetria de Combustão (MCC)

A microcalorimetria de combustão é um ensaio térmico que se baseia na degradação anaeróbica do material em uma taxa de aquecimento controlada, seguida da combustão completa dos gases liberados em um ambiente rico em oxigênio. Por esse ensaio, avalia-se a taxa de liberação de calor (*heat release rate, HRR*) em relação à temperatura, podendo ser extraídas informações de valor máximo de taxa de liberação de calor e a temperatura em que esse evento ocorre (*peak heat release rate, PHRR*), e o valor total de liberação de calor (*total heat release, THR*). A norma que rege este ensaio é a *ASTM D7309 – Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry*, método A.

O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi o microcalorímetro FAA, da marca Fire Testing Technology. A taxa de aquecimento foi de 60°C/min até a temperatura de 900°C, em uma atmosfera inerte de nitrogênio. Os gases liberados passaram para a câmara de combustão, onde o fluxo de nitrogênio era de 80 cm³/min, e o fluxo de oxigênio era de 20 cm³/min. Aproximadamente 3 mg de cada amostra foram utilizados para o ensaio.

4.3.9 Queima Vertical

O ensaio de queima vertical permite verificar a eficácia dos aditivos retardantes de chama presentes nas formulações através da incidência de uma chama controlada e a

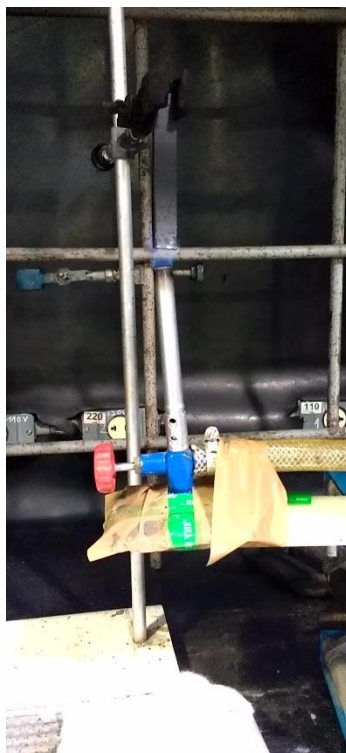
verificação da sua continuidade após a sua retirada. A norma regente deste ensaio é a *ASTM D3801 – Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position*, equivalente ao ensaio de queima vertical da norma *UL94 – Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing*.

Neste ensaio, a chama de metano com potência de 50W é aplicada em dois intervalos de dez segundos cada, onde a segunda aplicação ocorre após a extinção da chama sobressalente causada pela primeira. Avalia-se o tempo parcial e total de queima, bem como a combustão completa ou não do polímero até a garra superior, e a queima ou não do algodão devido a gotejamento de matéria flamejante. Cinco corpos de prova são necessários para cada amostra para a validação do teste.

Para este ensaio, os corpos de prova possuíam uma dimensão de comprimento ligeiramente menor do que a especificada (9 cm ao invés de 12 cm) devido à necessidade de preparo de diversas amostras a partir das chapas prensadas. Entretanto, isso não influenciou no ensaio devido às características das combustões, conforme discutido na análise dos resultados.

A Figura 10 apresenta o sistema utilizado para a realização do ensaio.

Figura 10 – Sistema para o ensaio de queima vertical.



As classificações V-0, V-1 e V-2 deste ensaio são baseadas no tempo inicial e total de queima, na combustão até a garra e no gotejamento flamejante. A Tabela 2 apresenta os parâmetros necessários para atingir cada graduação, onde V-0 é a graduação desejada. Qualquer resultado fora das especificações é classificado como “não avaliado”, requerendo testes posteriores de queima na horizontal para a completa caracterização. No entanto, devido à intenção de uso final destes materiais como tanques de combustível, se faz necessária a melhor graduação disponível – desta forma, os testes de queima na horizontal, complementares à queima vertical, não foram realizados neste trabalho.

Tabela 2 – Critérios para a avaliação de amostras para o teste de chama na vertical.

Critério	V-0	V-1	V-2
A - Tempo de queima inicial (t1)	≤10 s	≤30 s	≤30 s
B - Tempo de queima total (t1 + t2)	≤50 s	≤250 s	≤250 s
C - Tempo de queima + tempo de incandescência (t2 + t3)	≤30 s	≤60 s	≤60 s
D - Queima do corpo de prova até a garra	Não	Não	Não
E - Ignição do algodão por fagulhas ou por gotas emitidas	Não	Não	Sim

Fonte: Adaptado de ASTM, 2010.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Processamento das amostras

A adição de polifosfato de melamina a ambos os polímeros ocorreu sem nenhuma dificuldade. Pode-se dizer que o aditivo foi totalmente compatível aos polímeros, pois não houve segregação de fase em nenhuma das amostras, e as placas pós-prensagem apresentaram-se, em maior parte, numa concentração baixa de poros e defeitos.

A adição de DOPO aos polímeros, no entanto, foi mais problemática. Devido ao seu baixo ponto de fusão, uma pequena quantidade do aditivo fluiu através das frestas de fechamento da câmara, e precisou ser repostado à mistura. Além disso, o aspecto após a prensagem mostrou que não houve uma compatibilização completa entre o polietileno e o DOPO, uma vez que as superfícies das placas ficaram pegajosas, além de apresentar um aspecto brilhante em certos locais, características do aditivo. Houve também a presença de pequenos poros em uma concentração maior ao longo das placas, mesmo com a formação de rebarba na prensagem, indicadora de excesso de material.

5.2 Ensaios de Caracterização

5.2.1 Quantidade de Gel (*gel content*)

A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de *gel content*, incluindo o aspecto da solução após as 12 h de refluxo.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de *gel content*.

Amostra	Massa remanescente após a extração	<i>Gel Content</i>	Aspecto da solução
PEX-HP	0,30%	N/A	Opaca
PEX-M1	21,75%	21,53%*	Parcialmente opaca
PEX-M3	62,32%	62,21%	Translúcida
PEX-D1	0,12%	N/A	Opaca
PEX-D3	0,07%	N/A	Opaca

*Valor aproximado devido à liberação de quantidade desconhecida de negro de fumo à solução.

N/A: não avaliado devido à liberação de quantidade indefinida de negro de fumo à solução.

Para as amostras de PEX-HP, PEX-D1 e PEX-D3, houve a solubilização praticamente completa dos polímeros no solvente. O negro de fumo presente na sua estrutura ficou em estado coloidal na solução, tornando-a opaca com coloração preta, conforme pode ser visto na Figura 11. A amostra de PEX-M1 apresentou uma opacidade parcial, menos intensa que as amostras citadas, indicando liberação parcial da carga à solução. No entanto, as soluções dos corpos de prova de PEX-M3 permaneceram translúcidas e incolores, sem ter ocorrido a liberação de negro de fumo. Assim, a determinação exata do *gel content* foi possível apenas para essa amostra.

Figura 11 – Aspecto do solvente após a extração para a amostra PEX-D1.



A explicação para este fenômeno é que, embora o PEX seja um “polietileno reticulado”, a reticulação não aconteceu de forma tão intensa a ponto de formar uma rede tridimensional completa. Dessa forma, o peso molecular das cadeias poliméricas aumentou consideravelmente por causa da reticulação, porém não foi o suficiente para causar a interligação completa entre as cadeias poliméricas – como resultado, ainda foi possível a sua solubilização no solvente.

Além disso, a presença de polifosfato de melamina como aditivo antichama auxiliou na reticulação do material pois, quanto maior a concentração desse aditivo no polímero, menor foi a sua solubilidade no solvente. Essa teoria é suportada pelo fato da estrutura do aditivo conter unidades repetidas, similar a um polímero. Por outro lado, a adição de DOPO não auxiliou esse fenômeno – é possível que a sua presença tenha atrapalhado a reticulação, no entanto. Ainda assim, os valores de massa restantes ao final do ensaio para as amostras com esse aditivo foram muito baixos, e erros de medida podem estar incluídos.

5.2.2 Dureza

As médias dos resultados obtidos pelo ensaio de dureza Shore D podem ser vistos na Tabela 4, bem como o desvio padrão das medidas.

Analisando inicialmente a influência do cisalhamento causado pela mistura das amostras de forma isolada, percebe-se que houve um pequeno aumento na dureza do LLDPE após a sua mistura na câmara de homogeneização, porém não foi uma mudança relevante. O efeito desse processamento para o PEX, no entanto, foi significativo. Isso pode ter ocorrido devido a um maior tempo de exposição da mistura a altas temperaturas, permitindo a ocorrência de uma reticulação mais acentuada ao longo das cadeias poliméricas, fato que aumenta a dureza. De acordo com o desvio padrão, a dispersão dos valores foi mais homogênea quando processada em relação à amostra virgem para ambos polímeros base, sem a adição de retardantes de chama.

Tabela 4 – Médias dos resultados de dureza Shore D das amostras.

Amostra	Dureza Média	Desvio Padrão
LLDPE-P	54,8	1,5
LLDPE-HP	55,6	0,5
LLDPE-M1	55,4	0,5
LLDPE-M3	57,6	0,5
LLDPE-D1	56,2	0,8
LLDPE-D3	54,4	1,5
PEX-P	49,0	2,1
PEX-HP	55,2	1,1
PEX-M1	59,2	0,8
PEX-M3	59,0	0,0
PEX-D1	59,4	1,5
PEX-D3	56,2	2,6

Como consequência da adição de polifosfato de melamina, a dureza foi ligeiramente aumentada para o LLDPE devido ao maior impedimento à mobilidade das estruturas moleculares. Por outro lado, o PEX apresentou um acréscimo apreciável dessa propriedade, provavelmente devido a um maior grau de reticulação promovido em conjunto do peróxido com o aditivo, conforme discutido na análise de *gel content*. A distribuição de resultados manteve-se baixa com a presença deste aditivo, indicando uma boa dispersão nos polímeros.

A adição de 1%P de DOPO em ambos casos levou a um aumento inicial da dureza. No entanto, na concentração de 3%P, a variação na dureza não foi significativa, dada a grande dispersão dos valores obtidos. Os altos valores de desvio padrão indicam uma relativa incompatibilidade entre o aditivo e os polímeros base, dada a falta de homogeneidade da massa prensada.

5.2.3 Impacto

Os valores médios obtidos pelo ensaio de impacto Izod, bem como os martelos utilizados em cada caso, podem ser vistos na Tabela 5. A mudança de martelo foi necessária devido à baixa porcentagem de energia absorvida com o martelo inicial, localizando-se fora da faixa de confiança estabelecida pela norma.

O processamento de mistura do LLDPE resultou em um pequeno decréscimo da resistência mecânica. Isso pode ter ocorrido devido ao cisalhamento das cadeias poliméricas mais longas do polímero, facilitando a fratura do material. Por outro lado, a resistência à fratura do PEX aumentou sutilmente após o processamento, indicado pelo pequeno aumento na resistência em si, entretanto limitado pelo desvio padrão.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de impacto Izod.

Amostra	Martelo (J)	RE (kJ/m²)	Desvio Padrão
LLDPE-P	2,75	11,45	0,54
LLDPE-HP	2,75	10,22	0,44
LLDPE-M1	2,75	7,00	0,62
LLDPE-M3	0,50	6,05	0,39
LLDPE-D1	0,50	5,62	1,00
LLDPE-D3	0,50	4,91	0,36
PEX-P	2,75	57,12	3,58
PEX-HP	2,75	62,06	3,98
PEX-M1	2,75	16,94	9,44
PEX-M3	0,50	3,43	0,56
PEX-D1	0,50	2,88	0,34
PEX-D3	0,50	2,40	0,17

A relação entre a concentração de aditivos e a resistência mecânica foi inversa em todos os casos. Em especial, nota-se que a adição de DOPO ao PEX, mesmo que em concentração de 1%P, já reduziu a propriedade a menos de 5% do valor original, assim como a concentração de 3%P. Para o LLDPE, a adição de DOPO levou a resistência

original à metade de seu valor, na maior concentração. A explicação para tal comportamento é a presença de poros nos corpos de prova devido à ligeira incompatibilidade entre o aditivo e os polímeros, bem como a própria presença do mesmo na estrutura do material, reduzindo a mobilidade das cadeias.

A adição de polifosfato de melamina ao PEX aumentou o grau de reticulação significativamente, conforme o ensaio de *gel content*, causando uma grande redução na resistência ao impacto. Da mesma forma, há a redução na mobilidade das cadeias de LLDPE devido à adição do retardante à estrutura, limitando o seu movimento, porém em menor intensidade.

5.2.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

As temperaturas de deflexão térmica para cada amostra podem ser vistas na Tabela 6, bem como as espessuras de amostra e as deflexões necessárias calculadas pelo método disponível pela TA Instruments.

Tabela 6 – Parâmetros e resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica.

Amostra	Espessura (mm)	Deflexão necessária (μm)	HDT ($^{\circ}\text{C}$)
LLDPE-P	3,90	11,63	50,74
LLDPE-HP	4,05	11,20	50,50
LLDPE-M1	3,80	11,94	42,22
LLDPE-M3	4,05	11,20	46,38
LLDPE-D1	4,15	10,93	52,35
LLDPE-D3	3,70	12,26	44,55
PEX-P	3,50	12,96	54,82
PEX-HP	3,45	13,15	55,75
PEX-M1	3,35	13,54	53,75
PEX-M3	3,44	13,19	81,97
PEX-D1	3,99	11,37	41,92
PEX-D3	3,71	12,23	43,23

O processamento extra de mistura não alterou significativamente os valores de HDT para ambos os polímeros. Para o LLDPE, a adição de retardantes de chama reduziu essa propriedade, com exceção da concentração de 1%P de DOPO, que apresentou um leve aumento. A adição de polifosfato de melamina ao PEX em pequena quantidade reduziu ligeiramente a sua HDT, enquanto a concentração de 3%P aumentou

consideravelmente esta propriedade, devido à reticulação mais intensa provocada pela adição do aditivo, que se incorporou na estrutura. A adição de DOPO, no entanto, teve influências negativas a esta propriedade em ambas concentrações.

5.2.5 Temperatura de Amolecimento Vicat

A Tabela 7 apresenta os valores de temperatura de amolecimento Vicat para todas as amostras.

O processo de mistura não alterou significativamente a temperatura de amolecimento Vicat do LLDPE, porém aumentou essa propriedade para o PEX devido à maior reticulação causada pelo maior tempo em elevadas temperaturas. A adição de polifosfato de melamina reduziu sutilmente essa propriedade para o LLDPE, enquanto aumentou para o PEX, uma vez que houve um auxílio na reticulação por parte do aditivo em si. A presença de DOPO reduziu os valores para ambos polímeros de forma significativa, mas o maior impacto foi para o PEX. É provável que o aditivo tenha atrapalhado na reticulação do polímero, uma vez que ocupa os interstícios em sua morfologia.

Tabela 7 – Temperatura de amolecimento Vicat para as amostras.

Amostra	T_{Vicat} (°C)
LLDPE-P	113,51
LLDPE-HP	113,41
LLDPE-M1	111,20
LLDPE-M3	112,80
LLDPE-D1	106,93
LLDPE-D3	105,99
PEX-P	115,66
PEX-HP	118,11
PEX-M1	119,76
PEX-M3	120,59
PEX-D1	111,19
PEX-D3	106,92

5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de todas as amostras estão disponíveis na Figura 12 e na Figura 13, apresentando cada etapa de aquecimento e resfriamento para as amostras processadas

com LLDPE e com PEX, respectivamente. A Figura 14 apresenta os termogramas inteiros relacionados aos polímeros como recebidos antes e após a prensagem. Percebe-se uma grande diferença nas quantidades de calor liberados e absorvidos pelo polímero, causada pelo processamento do material em altas temperaturas.

Devido ao grande número de termogramas obtidos pelos ensaios de calorimetria exploratória diferencial, os mesmos foram separados pelo polímero base da amostra e pelas diferentes curvas de temperatura. Para facilitar a visualização, cada curva apresenta um offset cumulativo positivo de uma unidade no eixo vertical, com exceção dos termogramas apresentados na Figura 14. Como complemento, os resultados das entalpias de fusão e de cristalização, bem como as temperaturas de pico de evento, podem ser vistos na Tabela 8, onde:

- m = Massa
- Hf_1 = Primeira entalpia de fusão
- Hc = Entalpia de cristalização
- Hf_2 = Segunda entalpia de fusão
- Tf_1 = Primeira temperatura de fusão
- Tc = Temperatura de cristalização
- Tf_2 = Segunda temperatura de fusão

Tabela 8 – Valores de entalpias e temperaturas relativas ao ensaio de DSC.

Amostra	m (mg)	Hf_1 (J/g)	Hc (J/g)	Hf_2 (J/g)	Tf_1 (°C)	Tc (°C)	Tf_2 (°C)
LLDPE-V	5,36	165,2	204,3	188,0	128,22	114,48	128,07
LLDPE-P	5,74	173,1	196,3	181,6	131,07	112,93	128,94
LLDPE-HP	5,84	176,7	194,1	182,4	132,59	113,79	130,12
LLDPE-M1	5,52	169,1	189,0	167,0	132,70	115,02	130,19
LLDPE-M3	5,68	148,3	163,3	150,4	131,18	114,98	130,22
LLDPE-D1	4,81	165,5	167,8	160,4	128,74	114,57	128,05
LLDPE-D3	4,91	154,7	164,1	154,0	128,60	114,90	128,16
PEX-V	5,02	189,7	206,0	194,4	128,13	115,25	129,06
PEX-P	5,78	195,0	205,5	190,6	136,21	109,12	134,32
PEX-HP	5,58	210,9	204,6	189,2	138,25	109,70	134,99
PEX-M1	5,15	191,5	198,9	183,9	136,13	110,03	135,11
PEX-M3	5,15	160,1	176,0	163,1	132,29	111,92	132,80
PEX-D1	4,85	180,9	189,0	187,7	132,26	114,75	131,57
PEX-D3	5,18	180,7	199,7	188,1	130,91	115,58	130,99

Figura 12 – Termogramas de DSC de primeiro aquecimento (a), cristalização (b) e segundo aquecimento (c) das amostras de LLDPE

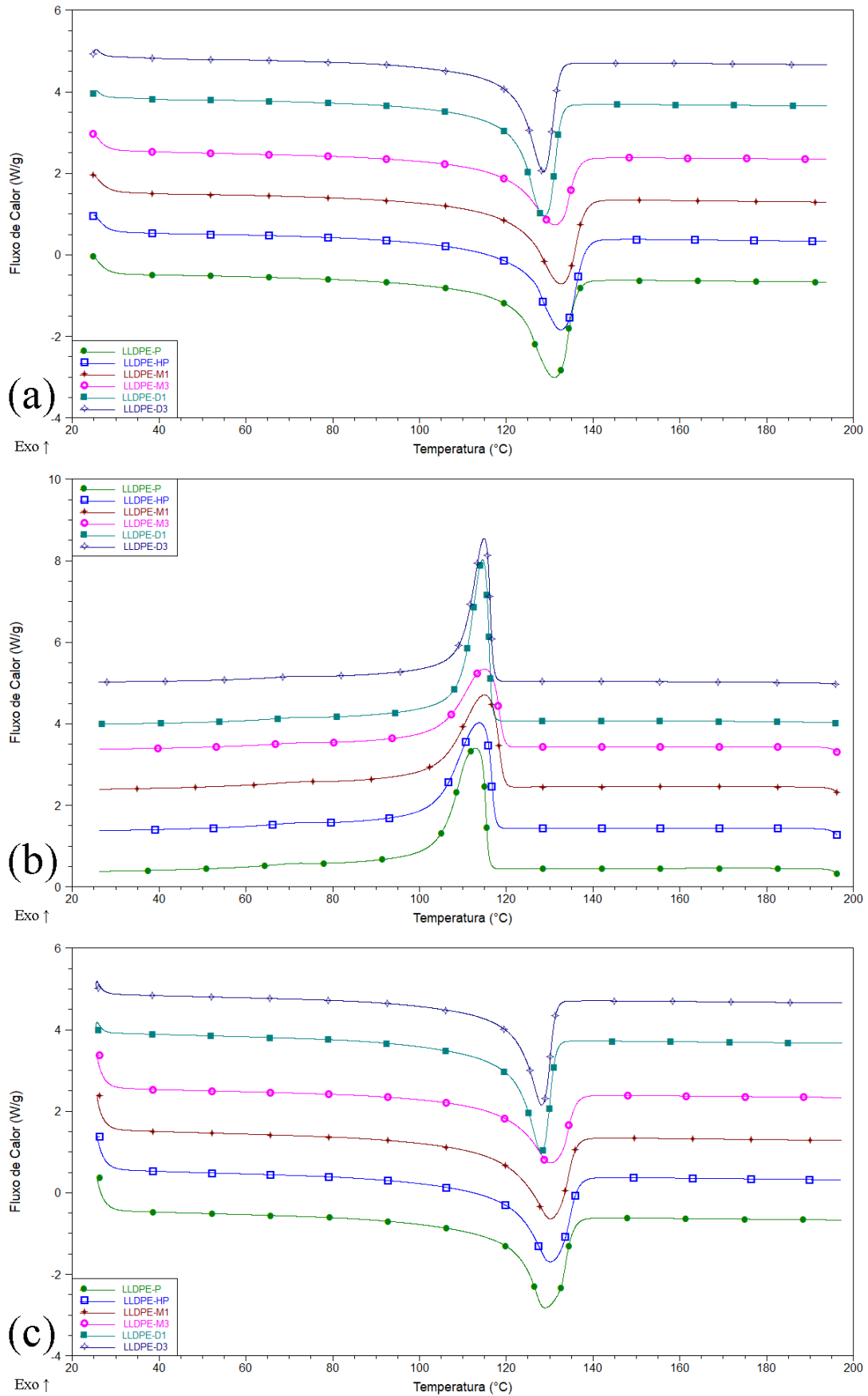


Figura 13 – Termogramas de DSC de primeiro aquecimento (a), cristalização (b) e segundo aquecimento (c) das amostras de PEX.

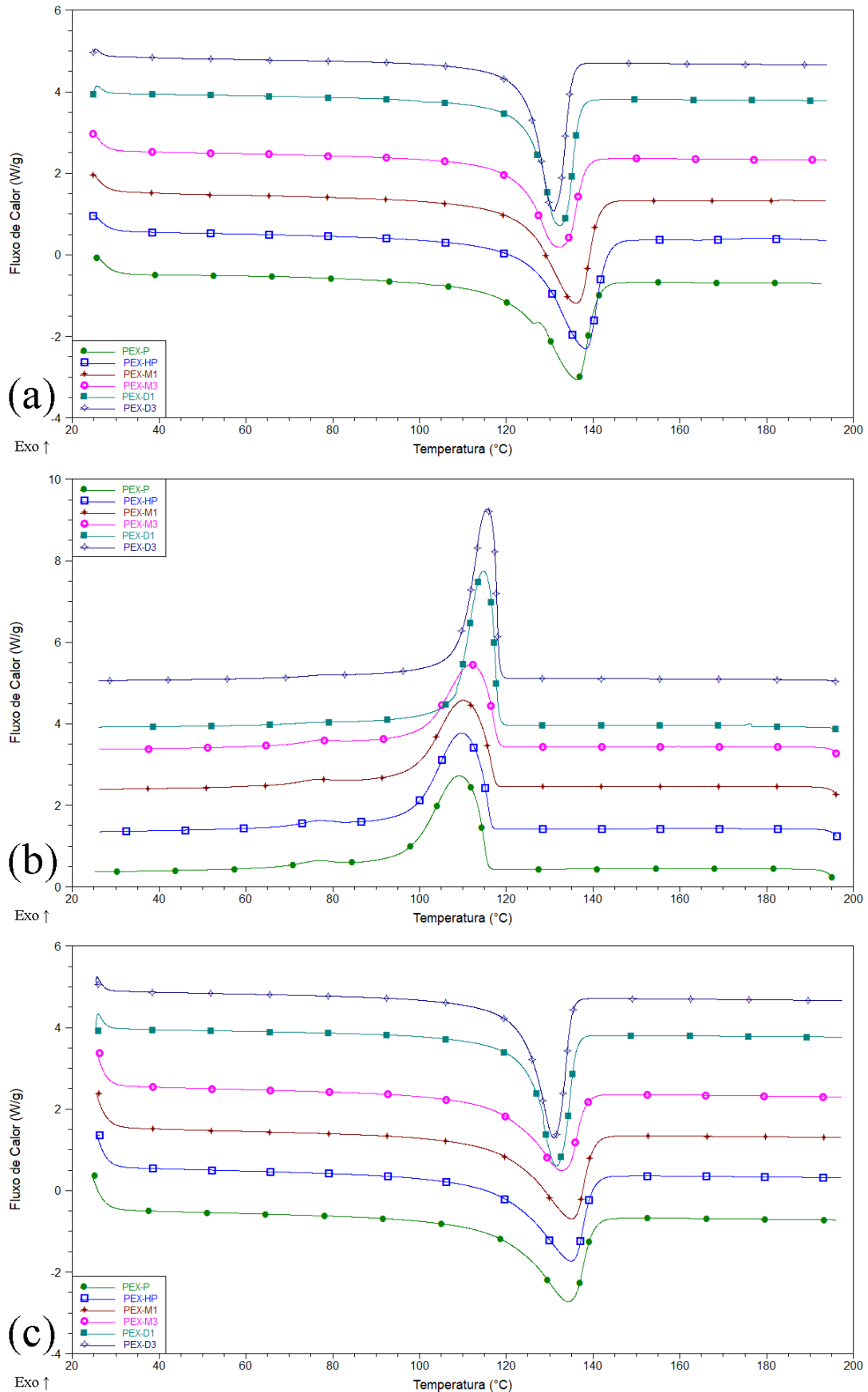
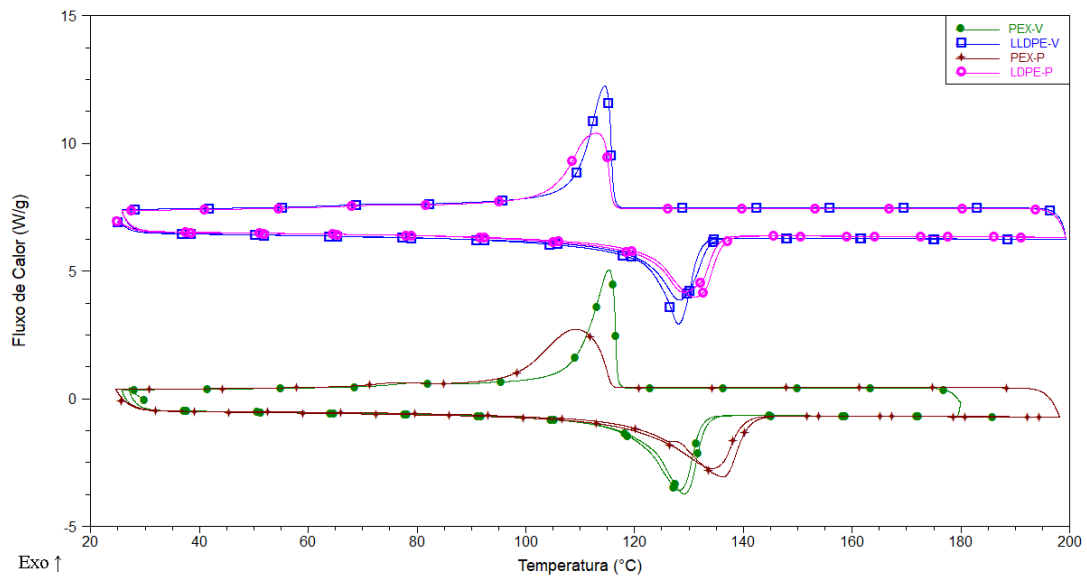


Figura 14 – Termogramas de DSC das amostras como recebidas e após a prensagem.



Ao comparar a amostra LLDPE-V com as amostras LLDPE-P e LLDPE-HP, percebe-se que a primeira entalpia de fusão apresenta um valor menor, indicando que o resfriamento ao ar do processado gera mais cristalitas do que existem originalmente no polímero sem processamento. A entalpia de cristalização e a segunda entalpia de fusão apresentam, no entanto, um ligeiro acréscimo, possivelmente devido à falta de orientação preferencial das cadeias poliméricas na estrutura, favorecendo o crescimento de esferulitas. Os picos de temperatura não apresentaram variações significativas entre essas amostras, porém mostraram-se mais estreitos e intensos no polímero não processado do que nas amostras processadas, indicando uma menor distribuição de tamanho de cristais.

Em relação ao PEX, vale ressaltar que este não se comportou como um polímero termofixo, tendo em vista que houve o fenômeno de fusão e de cristalização conforme um termoplástico. O processamento de prensagem desse polímero aumentou as temperaturas máximas de fusão e reduziu a de cristalização, além de alargar os picos, reduzindo sua intensidade. O posterior processamento de mistura não alterou essas distribuições de forma relevante. Assim como a prensagem nas amostras de LLDPE, ocorreu neste material uma maior distribuição de tamanho de cristalitas ao longo da morfologia polimérica, porém de uma forma mais intensa. Isso ocorreu devido ao grau de reticulação do material, interligando cadeias poliméricas e reduzindo a sua movimentação morfológica. Da mesma forma, a primeira entalpia de fusão aumentou de forma gradativa

de acordo com a quantidade de processamentos, uma vez que a permanência nas temperaturas elevadas favorece a reticulação do material.

A adição de polifosfato de melamina às formulações reduz todas as entalpias de forma drástica e proporcional à sua concentração, sendo mais intensa no PEX do que no LLDPE. A sua presença na estrutura reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, impedindo a formação de cristalitos. No caso do PEX, o aditivo agiu também como agente de reticulação, conforme deduzido em conjunto com os outros ensaios, devido à grande variação de entalpias. O formato das curvas foi alterado ligeiramente apenas no caso PEX-M3, alargando o pico do primeiro aquecimento, conforme pode ser visto nas figuras relacionadas.

A adição de DOPO alterou o formato de todos os picos de temperatura, estreitando-os e tornando-os mais intensos. A causa da maior homogeneidade de tamanho dos cristalitos pode ter sido a ação indireta do aditivo como lubrificante, uma vez que o seu ponto de fusão é de 118°C, abaixo da temperatura de processamento, o que permite uma maior movimentação molecular. De uma forma geral, para amostras de LLDPE, as entalpias de fusão e de cristalização foram reduzidas gradativamente com o aumento na concentração do aditivo, indicando uma menor porcentagem de cristalização. Os picos de temperatura de fusão ocorreram poucos graus abaixo do polímero sem aditivo, enquanto os picos de cristalização ocorreram em temperaturas um pouco maiores.

A concentração de 1%P de DOPO no PEX teve um impacto maior na formação de cristalitos do que a concentração de 3%P, possivelmente devido a um patamar atingido pela concentração de aditivo, porém o abalo nos eventos de fusão e de cristalização ocorreu de forma proporcional ao aumento na quantidade de aditivo. Diferentemente do polifosfato de melamina, o DOPO não auxiliou na reticulação do polímero, evitando assim um impacto maior no comportamento do material perante o aquecimento, conforme pôde ser deduzido a partir dos ensaios de *gel content*.

5.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas obtidos pela análise estão disponíveis na Figura 15 (a) e (b), representando as amostras de LLDPE e de PEX, respectivamente. Os gráficos de taxa de perda de massa (DTG) estão disponíveis na Figura 16. Os aditivos antichama também foram analisados. A Tabela 9 apresenta as temperaturas em que ocorreram 5%, 10%, 20% e 90% de degradação das amostras, bem como a quantidade de resíduo restante em 700°C.

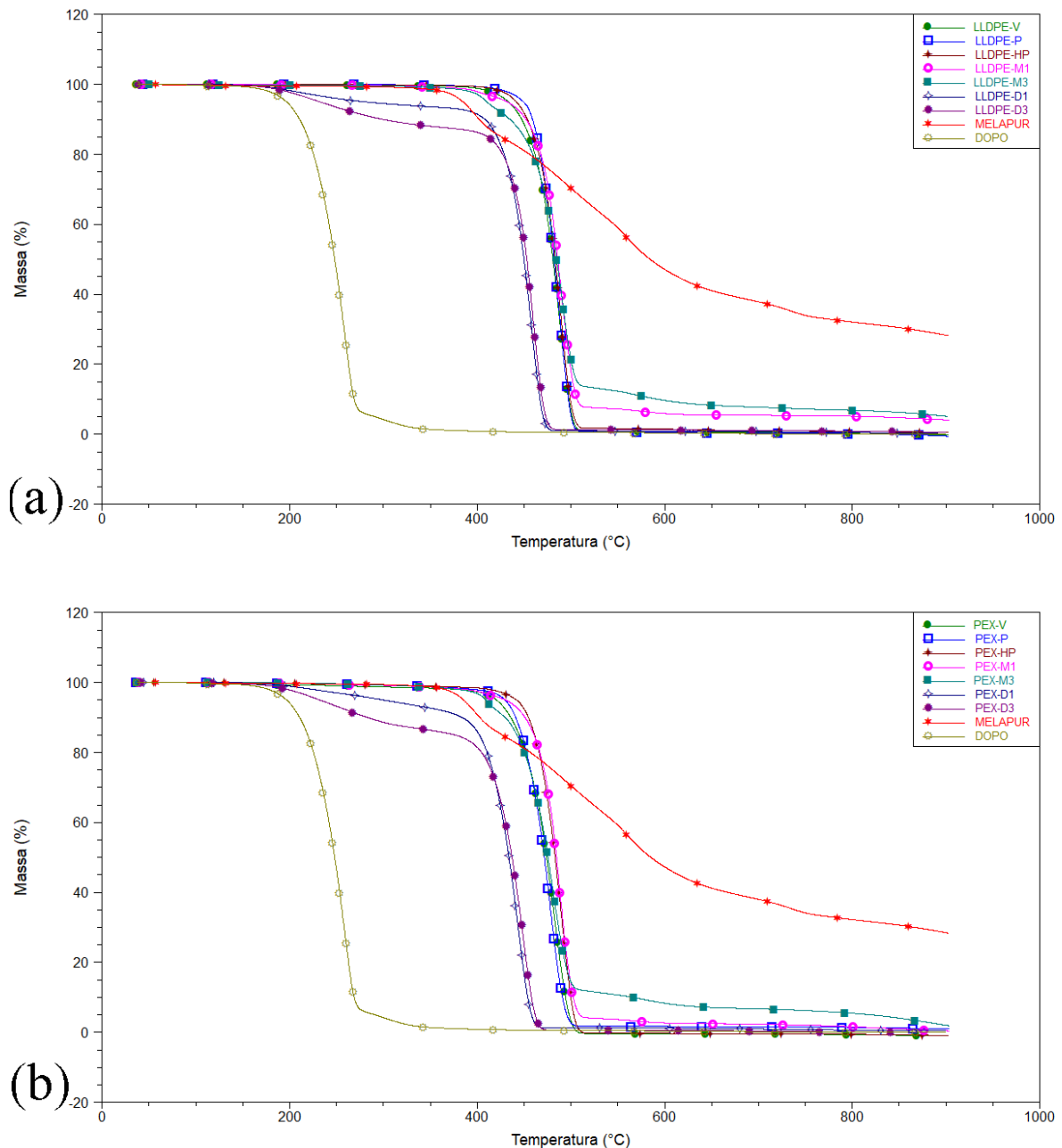
Tabela 9 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra.

Amostra	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{90%} (°C)	Resíduo (700°C)	T _{max} (DTG)
LLDPE-V	433,40	447,44	461,62	497,73	0,52%	487,91
LLDPE-P	449,41	459,04	467,58	497,22	0,34%	487,58
LLDPE-HP	441,90	453,46	465,85	499,23	1,02%	488,87
LLDPE-M1	432,03	452,12	468,03	506,54	5,42%	488,37
LLDPE-M3	410,42	434,89	459,40	592,81	7,73%	490,82
LLDPE-D1	281,58	408,26	428,75	466,89	0,74%	457,63
LLDPE-D3	232,40	299,65	427,22	469,46	1,11%	459,52
PEX-V	420,60	435,78	451,56	494,21	0,00%	481,24
PEX-P	429,72	441,04	452,61	490,95	1,62%	477,75
PEX-HP	441,95	454,73	466,00	499,84	0,00%	489,52
PEX-M1	430,33	451,06	466,84	502,47	2,32%	488,49
PEX-M3	409,40	430,12	450,33	566,25	6,73%	480,79
PEX-D1	300,24	384,08	410,61	453,87	0,96%	443,65
PEX-D3	232,30	283,15	404,69	457,96	0,40%	448,83
Melapur [®]	384,88	402,18	455,94	-	37,85%	-
DOPO	196,75	210,67	225,39	268,75	0,00%	-

O processamento de prensagem aumentou a temperatura de degradação para ambos polímeros, provavelmente devido à menor área superficial, o que reduz a cinética de reação de degradação em relação ao polímero não processado. O processamento extra de homogeneização, para o LLDPE, reduziu discretamente essas temperaturas em relação à amostra prensada, porém as temperaturas de degradação ainda foram maiores do que no polímero não processado. Isso pode ter ocorrido devido ao cisalhamento das cadeias poliméricas e consequente redução na massa molar, facilitando a degradação. Por outro lado, o PEX apresentou valores ainda maiores. Isto está atribuído ao maior tempo em altas temperaturas, favorecendo a reticulação da estrutura causada pelo peróxido.

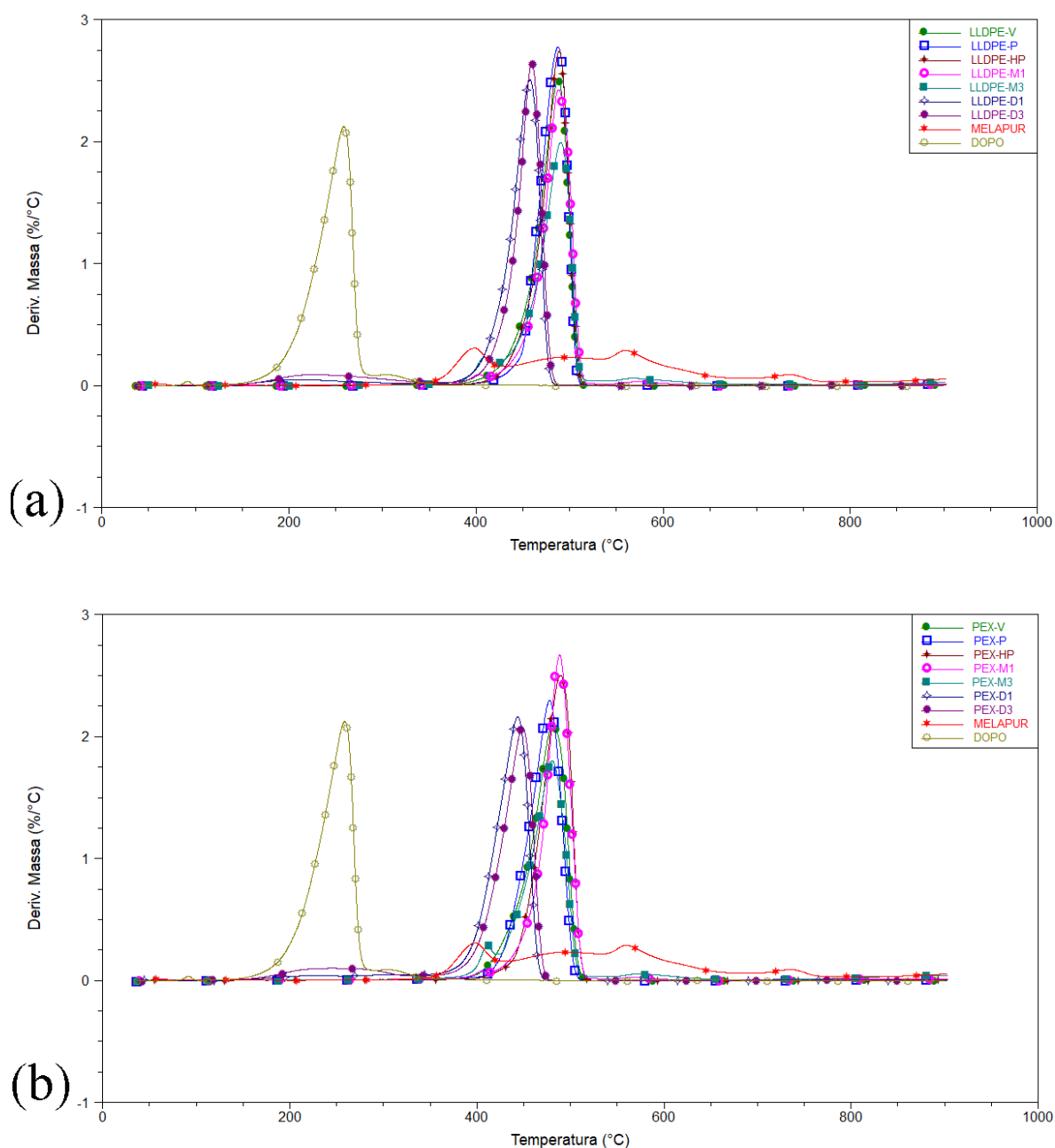
A adição de polifosfato de melamina a ambos os sistemas reduziu a temperatura de degradação até 20%, uma vez que ocorre a primeira etapa de degradação da parcela do aditivo em si, enquanto aumentou a temperatura de degradação até 90%, pois grande parte dos produtos de combustão do composto permanecem no material. As curvas das amostras tenderam a se assemelhar à curva do próprio aditivo, conforme pode ser visto nos gráficos.

Figura 15 – Termograma de TGA para as amostras de LLDPE (a) e de PEX (b).



Da mesma forma, a adição de DOPO aos polímeros fez com que o seu comportamento se assemelhasse ligeiramente ao do aditivo. A característica mais marcante, no entanto, foi o deslocamento da curva de degradação do polímero em si para temperaturas entre 30 e 40°C mais baixas, conforme indicado no pico de degradação. É possível que os radicais livres gerados pela decomposição do aditivo tenham acelerado a degradação dos materiais, porém estudos posteriores precisam ser realizados para comprovar esse mecanismo de reação.

Figura 16 – Termograma de DTG para as amostras de LLDPE (a) e PEX (b)



A quantidade de negro de fumo em cada polímero foi determinada por uma análise separada do material como recebido. As amostras permaneceram em uma isoterma a 600°C por cinco minutos sob atmosfera inerte, após o qual foi mudada para oxidativa, e foi avaliada a mudança de massa. O LLDPE apresentou uma quantia de 0,50% em massa, enquanto o PEX apresentou uma quantia ainda menor, 0,28%.

5.2.8 Microcalorimetria de combustão (MCC)

A Tabela 10 apresenta os valores de pico de taxa de liberação de calor (PHRR) e sua temperatura equivalente, além da liberação total de calor (THR), obtidos pelo ensaio de microcalorimetria de combustão. A Figura 17 e a Figura 18 apresentam os termogramas obtidos por este ensaio para as amostras de LLDPE e de PEX, respectivamente.

Primeiramente, nota-se que os valores de liberação de calor são extremamente elevados, indicando a alta liberação de calor que ocorre na queima de polímeros termoplásticos, comparando-os aos termofixos, que apresentam valores por volta de 60 [29]. Para ambos os polímeros, a prensagem aumentou ligeiramente o pico de taxa de liberação de calor e a liberação total de calor, enquanto o processamento de homogeneização reduziu ambas propriedades de forma sutil.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de microcalorimetria de combustão.

Amostra	Temperatura (°C)	PHRR (W/g)	THR (kJ/g)
LLDPE-V	519,0	1297	41,2
LLDPE-P	520,0	1309	41,4
LLDPE-HP	519,0	1289	38,9
LLDPE-M1	514,3	1045	36,3
LLDPE-M3	515,0	951,9	32,1
LLDPE-D1	512,4	1160	39,9
LLDPE-D3	515,8	1129	37,6
PEX-V	521,0	1260	41,2
PEX-P	521,1	1269	41,7
PEX-HP	521,4	1249	40,7
PEX-M1	518,6	1099	38,7
PEX-M3	518,4	917,5	32,7
PEX-D1	516,3	1096	39,9
PEX-D3	511,6	944,6	34,0

Tanto a adição de polifosfato de melamina quanto de DOPO reduziram, de forma proporcional à sua concentração, os valores de PHRR e de THR, além de ligeiramente reduzir a temperatura em que ocorre o pico de combustão. Comparando os aditivos entre si, a maior redução na liberação de energia ocorreu com a adição de polifosfato de melamina ao sistema.

Figura 17 – Termogramas de MCC para as amostras de LLDPE.

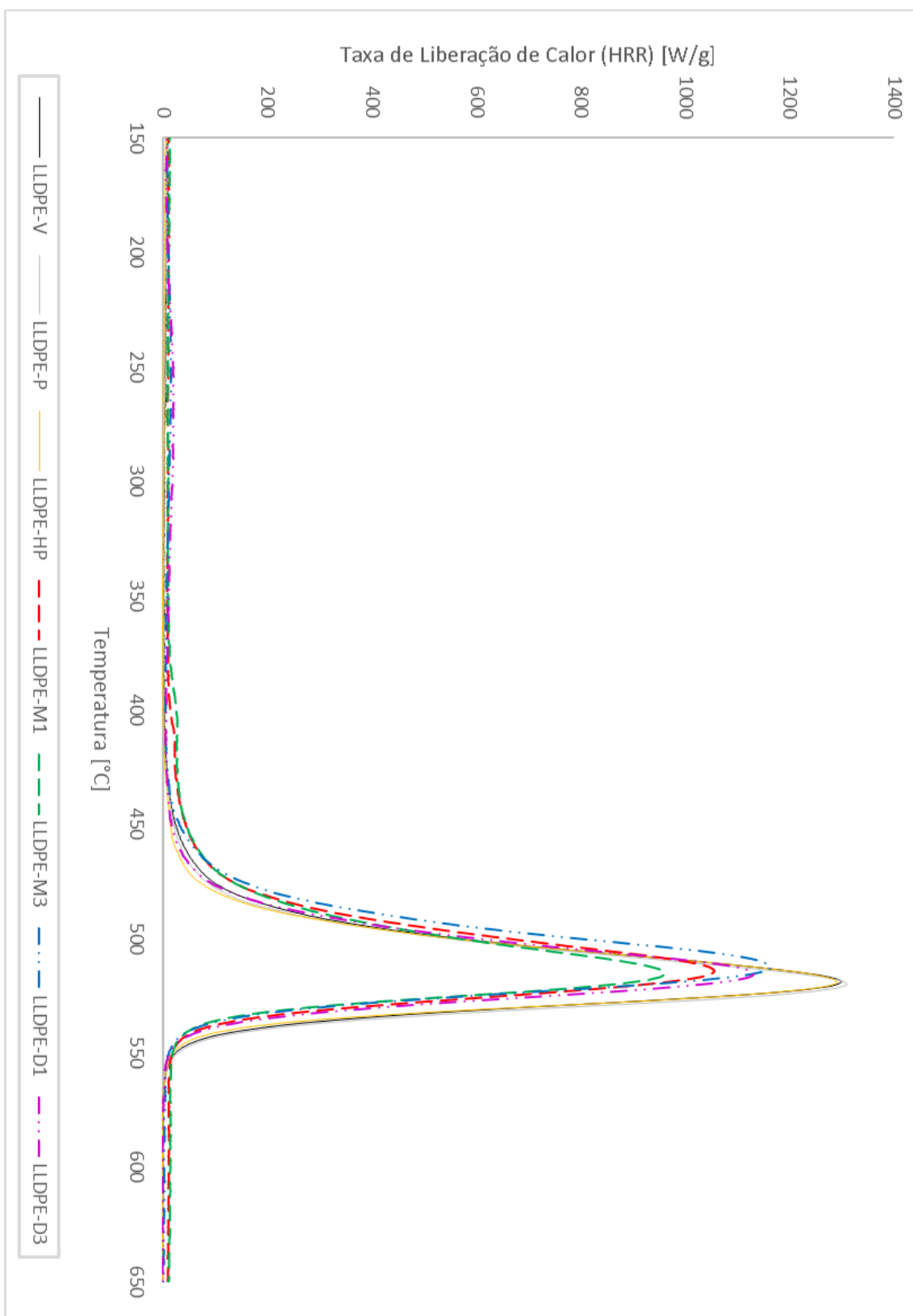
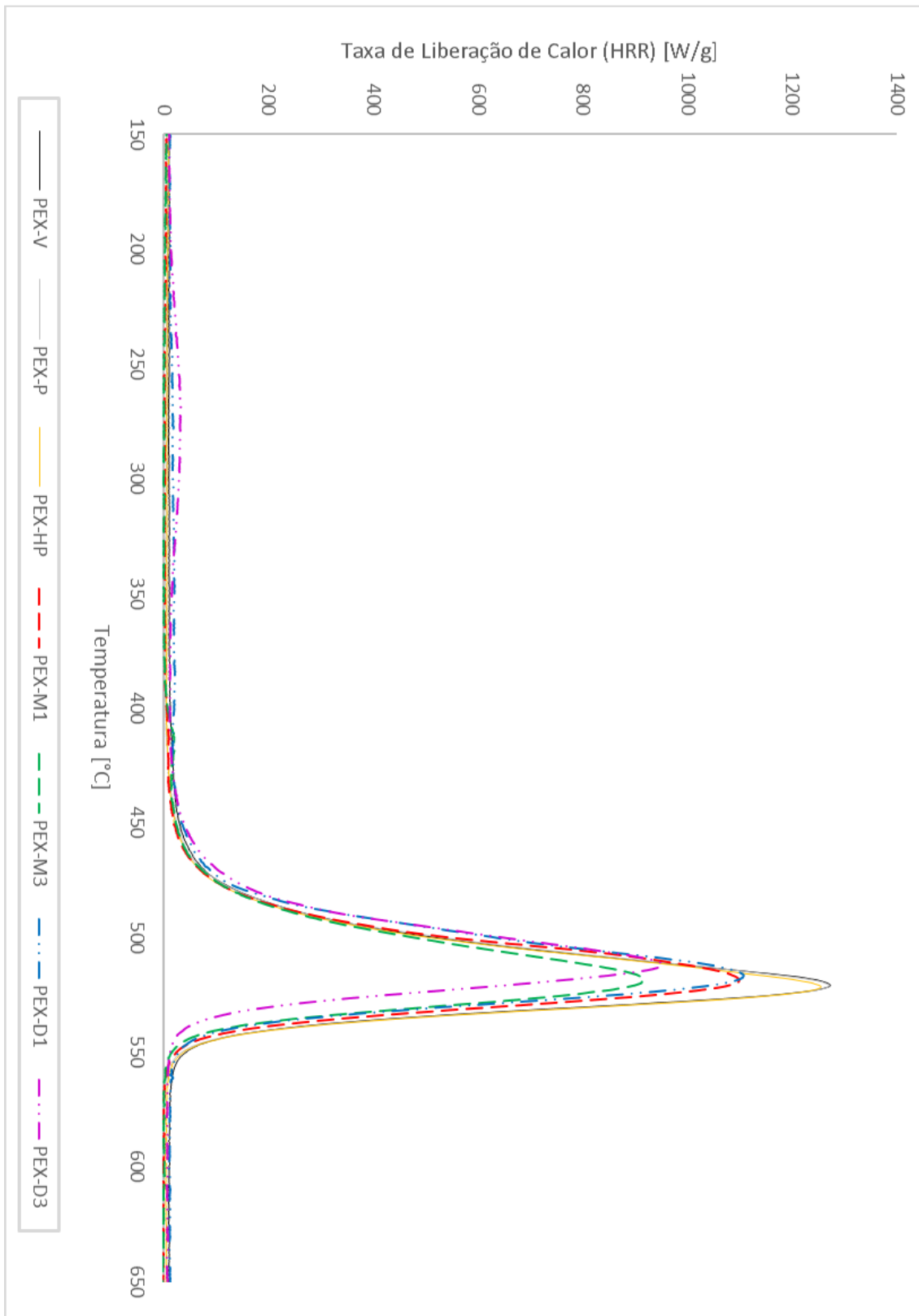


Figura 18 – Termogramas de MCC para as amostras de PEX.



Ao comparar os gráficos, todas as amostras com DOPO apresentaram uma liberação de calor de baixa intensidade na faixa entre 200 e 350°C, característica favorável devido à dispersão dessa energia ao ambiente enquanto ainda sob aquecimento, evitando o acúmulo em temperaturas específicas. As amostras de LLDPE com polifosfato de melamina apresentaram característica semelhante, porém entre as temperaturas de 380 e 450°C. Isso não ocorreu com o PEX, uma vez que o aditivo reagiu quimicamente com a estrutura polimérica, conforme discutido no ensaio de *gel content*.

5.2.9 Queima Vertical

A Tabela 11 apresenta os resultados deste ensaio para todas as amostras. Cada amostra requer o ensaio em cinco corpos de prova diferentes para a totalidade do ensaio. Nenhum dos corpos de prova apresentou incandescência, logo o critério C foi considerado como irrelevante.

Os polímeros base, processados ou não, apresentaram um comportamento catastrófico já perante a aplicação da primeira chama. Nenhum dos corpos de prova apresentou a extinção espontânea do fogo, sendo queimados até a garra e liberando gotas flamejantes. Esse é o comportamento esperado para termoplásticos de hidrocarbonetos, uma vez que ocorre o amolecimento e a fusão do polímero perante o aumento da temperatura, resultando em perda de propriedades gerais, acentuada pela combustão da estrutura polimérica.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de queima vertical.

Amostra	A	B	C	D	E	Classificação
LLDPE-P	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
LLDPE-HP	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
LLDPE-M1	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
LLDPE-M3	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
LLDPE-D1	4,0	117,2	-	Não	Sim	V-2
LLDPE-D3	3,3	58,7	-	Não	Sim	V-2
PEX-P	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
PEX-HP	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
PEX-M1	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
PEX-M3	>30	>250	-	Sim	Sim	N/A
PEX-D1	4,1	23,9	-	Não	Sim	V-2
PEX-D3	2,5	6,0	-	Não	Não	V-0

Apesar de liberar menos calor comparado ao outro aditivo, a adição de polifosfato de melamina às formulações não alterou essas propriedades de forma significativa. A sua decomposição intumesciu ligeiramente os corpos de prova devido à formação de uma camada fina de fósforo carbonizado, porém não foi o suficiente para isolar o polímero da chama. A amostra PEX-M3 foi a única que apresentou uma ligeira resistência à aplicação da primeira chama, porém apenas em dois dos cinco corpos de prova. Além disso, nenhum destes resistiu à segunda aplicação de chama, e foram queimados até a garra, além de ocorrer o gotejamento de material flamejante. Este fenômeno também foi reduzido em intensidade, porém continuou ocorrendo. É possível que o material atinja alguma classificação neste teste caso seja utilizada uma maior concentração de polifosfato de melamina.

A adição de DOPO, por outro lado, mostrou-se eficaz na prevenção à chama, atingindo a classificação V-2 para as amostras LLDPE-D1, LLDPE-D3 e PEX-D1 devido ao gotejamento flamejante, e a classificação desejada de V-0 para a amostra PEX-D3. É possível que, com uma maior concentração de retardantes de chama, a amostra de LLDPE também apresente a mesma classificação, porém a compatibilidade entre o polímero e o aditivo, bem como as propriedades da mistura, teria que ser analisada.

6. CONCLUSÕES

Através deste estudo, foi possível avaliar o processamento de LLDPE e de PEX com dois aditivos retardantes de chama organofosforados, bem como as variações nas propriedades térmicas, mecânicas e químicas causadas por essa modificação. Além disso, também foi possível comparar o desempenho dos polímeros base entre si. De uma forma geral, quanto maior a quantidade de aditivo adicionada a um polímero, maior foi o seu impacto nas propriedades analisadas.

A adição de polifosfato de melamina ao LLDPE teve um pequeno impacto negativo nas suas propriedades. A resistência mecânica foi ligeiramente reduzida, entretanto a resistência à chama não foi melhorada o suficiente para ser obtida uma classificação no teste de queima vertical. A adição de DOPO a esse polímero prejudicou as propriedades de uma forma mais intensa, porém, em relação à resistência à queima, permitiu a sua extinção rapidamente.

O processamento do PEX mostrou que a reticulação ocorrida pelo peróxido não foi completa, fato refletido nas propriedades analisadas. A adição de polifosfato de melamina, no entanto, aumentou o grau de reticulação devido à sua incorporação na estrutura, o que melhorou propriedades térmicas, porém reduziu a resistência ao impacto. Entretanto, assim como para o LLDPE, a resistência à chama não foi melhorada. Por outro lado, a adição de DOPO ao polímero na maior concentração fez com que o material resistisse completamente à queima. Entretanto, as outras propriedades foram reduzidas significativamente, com destaque para a propriedade de resistência ao impacto.

A maior diferença observada entre os polímeros disponibilizados foi a sua resistência mecânica. A simples substituição do PEX pelo LLDPE para a fabricação de tanques de combustível fica limitada por essa propriedade, que se mostrou aproximadamente seis vezes menor no produto local do que no importado. Para verificar a viabilidade econômica e de desempenho pela alteração do polímero base para a utilização em tanques de combustível, deve ser feito um estudo aprofundado do projeto da peça, incluindo mudanças nos parâmetros de processamento e nas dimensões finais do produto.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Após o estudo realizado, pode-se sugerir alguns tópicos de pesquisa para o maior entendimento do comportamento desses materiais, além de buscar novos sistemas para o retardamento das chamas:

- Estudo da modificação dos polímeros por outros aditivos organofosforados, tais como trifenilfosfato (TPP), resorcinol-bis(difenil fosfato) (RDP) [20], ou derivados do doPO, como DOP-Cl ou DOPS [24];
- Avaliação da microestrutura do material e dos resíduos formados pós-queima por microscopia ótica e/ou eletrônica, bem como a realização de ensaios de difração de raios-x a fim de verificar a porcentagem de cristalinidade dos polímeros antes e após a adição dos retardantes de chama;
- Ampliação do estudo realizado, com a mistura de porcentagens maiores dos retardantes de chama ao meio polimérico;
- Estudo do efeito sinérgico entre diferentes retardantes de chama organofosforados, incluindo a mistura entre polifosfato de melamina e DOPO em uma única amostra;
- Estudo do efeito sinérgico entre retardantes de chama organofosforados e de outras classes, com base em nitrogênio, sílica ou nanopartículas, por exemplo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STRINGER, Bill. **Legislation and regulations to transform European flame retardant market.** *Plastics Additives & Compounding*, Frost & Sullivan, pag 4, outubro de 2011.
- [2] **Global flame retardant market projected to reach US\$11.96 billion by 2025.** *Additives for Polymers*, Grand View Research, pag. 10-11, Estados Unidos da América, 2017.
- [3] CHEN, Ming-Jun et. al. **Halogen-Free Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foam with a Novel Nitrogen–Phosphorus Flame Retardant.** *American Chemical Society*, 51, 9769-9776. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, China, 2012.
- [4] **Crosslinked Polyethylene (PEX) Pipe & Tubing.** Technical Note, *Plastics Pipe Institute Inc*, Texas, Estados Unidos da América, fevereiro de 2013.
- [5] **The Advantages of Cross Linked Polyethylene Tanks.** *PolyProcessing*, California, Estados Unidos da América. Disponível em: <<https://blog.polyprocessing.com/blog/advantages-of-cross-linked-polyethylene-tanks>>. Acesso em: 17.09.2018.
- [6] MEOLA, Carosena. CARLOMAGNO, Giovanni Maria. GIORLEO, Giuseppe. **Cross-Linked Polyethylene.** Department of Materials and Production Engineering (DIMP), University of Naples Federico II, Nápoli, Itália, janeiro de 2015.
- [7] SATKOWSKI, Michael M. **The crystallization and morphology of polyethylene and its blends.** University of Massachussets Amherst, Boston, Estados Unidos da América, janeiro de 1990.
- [8] **The Plastic Industry.** *Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)*, Berlim, Alemanha, agosto de 2016.
- [9] SHUKLA, Sudheesh K.; MISHRA, Ajay K. **Amorphous Polymer Based Nanocomposites for Biosensor Applications.** *UJ Nanomaterials Science Research Group*, University of Johannesburg, Africa do Sul, 2014.
- [10] PRATT, Headley. **Understanding Plastic Film: Its Uses, Benefits and Waste Management Options.** *American Plastics Council*, dezembro de 1996.
- [11] TAMBOLI, S.M.; MSHASKE, S.T.; KALE, D.D. **Crosslinked Polyethylene.** *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, pag. 853-864. Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, Mumbai, India, novembro de 2014.
- [12] ALAM, M.K. et. al. **Structural, Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Carbon Black Reinforced Polyester Resin Composites.** *Journal of Applied Polymer*

Science, DOI: 10.1002/app.40421. Department of Physics, Bangladesh University of Engineering and Technology, Bangladesh.

[13] JIANG, Xu et. al. **Investigation of Carbon Black Production from Coal Tar via Chemical Looping Pyrolysis**. Energy Fuels 30, pag. 3535-3540. Energy Engineering Research Institute, Qingdao University, Qingdao, China, 2016.

[14] BERGERMANN, Klaus et. al. **Modification of carbon black properties by reaction with maleic acid derivatives**. Advanced Fillers and Pigment Division, Hürth, Alemanha, 2004.

[15] GYUL'MISARYAN, T.G.; KAPUSTIN, V.M. **Disperse Systems as Main Feedstock for Carbon Black Production**. Petroleum Chemistry 56, pag 346-353. Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscou, Rússia, 2015.

[16] FRIED, Joel R. **Polymer Science & Technology**. Pearson Education Inc., segunda edição. Nova Jersey, Estados Unidos da América, 2003.

[17] MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Edgard Blücher LTDA, quarta reimpressão. São Paulo, Brasil, 1991.

[18] PURSER, D.A. **The evolution of toxic effluents in fires and the assessment of toxic hazard**. Toxicology Letters, 64, pag 247-255. Fire Research Station, Herts, Reino Unido, 1992.

[19] **Flammability of Polymers**. Zeus Industrial Products, Technical Whitepaper, 2015.

[20] LAOUTID, F. et. al. **New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites**. Materials Science & Engineering R 63, pag 100-125. Mons, Bélgica, 2009.

[21] **Melapur® 200**. BASF The Chemical Company, Technical Information 1037, março de 2012.

[22] WANG, Guojian; YANG, Jiayun. **Thermal degradation study of fire resistive coating containing melamine polyphosphate and dipentaerythritol**. Progress in Organic Coatings 72, pag. 605-611. School of Materials Science and Engineering, Shanghai, China, 2011.

[23] WANG, Zhang-Yu et. al. **Flame Retarding Glass Fibers Reinforced Polyamide 6 by Melamine Polyphosphate/Polyurethane-Encapsulated Solid Acid**. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu, China, 2007.

[24] SALMEIA, Khalifah A.; GAAN, Sabyasachi. **An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications**. Polymer Degradation and Stability 113, pag 119-134. Additives and Chemistry Group,

EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Gallen, Suíça, 2015.

[25] ZHANG, Yan-Chong et. al. **Preparation of flame retarded epoxy resins containing DOPO group**. Thermochimica Acta 643, pag 33-40. State Key Lab of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China, 2016.

[26] LONG, Lijuan et. al. **Effects of bridged DOPO derivatives on the thermal stability and flame retardant properties of poly(lactic acid)**. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang, China, 2017.

[27] SCHARTEL, Bernhard. **Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanism - Old Hat or a Starting Point for Future Development?** Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlim, Alemanha, setembro de 2010.

[28] WADUD, Sujan E. B. Ullbrich, Russel R. **Using the DMA Q800 for ASTM International D 648 Deflection Temperature Under Load**. TA Instruments, DE, USA.

[29] YANG, Charles Q.; HE, Qingliang. **Textile heat release properties measured by microscale combustion calorimetry: Experimental repeatability**. Fire and Materials, 36, pag. 127-137. Department of Textiles, The University of Georgia, Estados Unidos da América.