

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
RAFAEL GALDINO BRINGEL

**RETARDANTE DE CHAMA HALOGENADO E NÃO HALOGENADO EM  
POLIPROPILENO:** compatibilização e influência nas propriedades de engenharia

São Bernardo do Campo  
2018

RAFAEL GALDINO BRINGEL

**RETARDANTE DE CHAMA HALOGENADO E NÃO HALOGENADO EM  
POLIPROPILENO:** compatibilização e influência nas propriedades de engenharia

Dissertação apresentada ao Centro  
Universitário FEI, como parte dos  
requisitos necessários para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Mecânica. Orientado pelo Prof. Baltus  
Cornelius Bonse.

Galdino Bringel, Rafael.

RETARDANTE DE CHAMA HALOGENADO E NÃO  
HALOGENADO EM POLIPROPILENO: compatibilização e influência  
nas propriedades de engenharia / Rafael Galdino Bringel. São Bernardo  
do Campo, 2018.

116 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.  
Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

1. Retardante de Chama. 2. Agente Compatibilizante. 3. Polipropileno.  
I. Cornelius Bonse, Baltus, orient. II. Título.



## APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA EXAMINADORA

Mestrado

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

PGM-10

Aluno: Rafael Galdino Bringel

Matrícula: 215314-6

**Título do Trabalho:** Retardante de chama halogenado e não halogenado em polipropileno: compatibilização e influência nas propriedades de engenharia.

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

**Orientador:** Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

**Data da realização da defesa:** 15/06/2018

**ORIGINAL ASSINADA**

**Avaliação da Banca Examinadora:**

---

---

---

---

---

---

São Bernardo do Campo, 15 / 06 / 2018.

### MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse	Ass.: _____
Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Patrícia Schmid Calvão	Ass.: _____
Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Edilene de Cássia Dutra Nunes	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

### VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE  
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA  
EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Minha família (minha base e meu alicerce), noiva, amigos e professores.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Baltus Cornelius Bonse, meu orientador, pelo auxílio e ensinamentos ministrados ao longo do curso.

À professora Adriana Martinelli por toda dedicação e cuidado nos ensinamentos ministrados.

À professora Edilene Cássia Dutra Nunes por todas as observações e auxílio na melhoria do estudo.

Ao professor Alex Babetto pelas análises e colocações pertinentes que muito auxiliaram este projeto.

Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos, que participaram diretamente na construção de minha formação.

Aos professores com quem muito aprendi na Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato: Ana Clélia Babetto, Eliseu William e Clodoaldo Lazareti.

Aos amigos e colegas de pós-graduação, em substancial, Rodrigo Sousa, Juliana Watai e Louise Ruiz.

Aos técnicos e amigos do laboratório de materiais: Jailson, Miron e Caio.

Ao João Ortiz Guerreiro, Marcos Lins, Carlos Alberto e a todos os colaboradores da empresa Aditive Plásticos Ltda. pelo auxílio na construção do trabalho, bem como no fornecimento de todos os materiais utilizados e acesso ao laboratório de desenvolvimento e análises.

À empresa Plásticos Novacor e à Escola SENAI Mario Amato, em especial ao amigo Anderson Mazzili, pelo auxílio e acesso à produção.

À minha família e noiva pelo apoio incondicional.

Ao meu sobrinho Murilo, por toda inspiração.

“O rio atinge seus objetivos porque  
aprendeu a contornar os obstáculos”

Lao Tsé

## RESUMO

O polipropileno é um dos termoplásticos mais consumidos pelo mercado. Diferentes propriedades podem ser obtidas de acordo com as condições da polimerização, e por meio da aditivação podem ser aperfeiçoadas de forma direcionada. Sua característica de baixa resistência ao fogo é melhorada com o uso do aditivo retardante de chama, contudo, este tipo de aditivo pode causar a modificação de propriedades mecânicas. O objetivo do estudo foi produzir por extrusão diferentes formulações de compostos de polipropileno com 18% de retardante de chama halogenado (tetrabromo bisfenol A e trióxido de antimônio) e 27% de retardante de chama não halogenado (fósforo e nitrogênio), com e sem agente compatibilizante (polipropileno graftizado com anidrido maleico), e identificar as alterações causadas pelo uso conjunto dos aditivos, visando à melhoria da resistência mecânica. A caracterização de corpos de prova injetados ocorreu pelos ensaios de: índice de fluidez, microscopia eletrônica de varredura, tração, flexão, impacto, DSC, TGA, HDT e inflamabilidade. Os principais resultados mostraram que os retardantes de chama diminuem algumas propriedades mecânicas, como resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto. Porém, quando o agente compatibilizante é utilizado as propriedades mecânicas podem ser recuperadas parcial ou totalmente, tais como as resistências à tração, flexão e impacto, e não interfere de maneira significativa em outras propriedades como fluidez, por exemplo.

Palavras-chave: Retardante de chama. Agente Compatibilizante. Polipropileno.

## **ABSTRACT**

Polypropylene is one of the most consumed thermoplastics on the market. Different properties may be obtained according to the polymerization conditions, and by using additives, these properties can be tailor made. Its characteristic low fire resistance is improved with the use of flame retardant additives. However, these additives may alter mechanical properties. The aim of the study was to extrude different formulations of polypropylene compounds containing halogenated and non-halogenated flame-retardants, with and without compatibilizer, and to identify the changes caused by the joint use of the additives, aiming at improving mechanical strength. Characterization of injected specimens occurred by the following tests: density, melt flow index, scanning electron microscopy (SEM), tensile, flexure, impact, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), heat deflection temperature (HDT) and flammability. The main results showed that flame-retardants reduce some mechanical properties, such as tensile strength, flexural strength and impact resistance. However, when compatibilizer is used the mechanical properties can be partially or totally recovered, such as tensile, flexural and impact strength and no significant interference has been observed with other properties, for example, melt flow rate.

**Keywords:** Flame-retardant. Compatibilizer. Polypropylene.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de polimerização do polipropileno.....	19
Figura 2 - Configurações estereoespecíficos do polipropileno .....	20
Figura 3 - Estrutura helicoidal do polipropileno .....	21
Figura 4 - Requisitos dos aditivos .....	26
Figura 5 - Questões que influenciam o processamento do PP.....	29
Figura 6 - Representação esquemática dos estágios de combustão.....	33
Figura 7 - Quantidade de aditivos RC vendidos e seus principais tipos (kT) .....	40
Figura 8 - Quantidade de aditivos RC vendidos e seus principais consumidores (kT)..	40
Figura 9 – Estrutura química do anidrido maleico (a) e estrutura química do polialquileno grafitizado com anidrido maleico (b).....	49
Figura 10 - Fórmulas estruturais planas de alguns monômeros utilizados para graftização de polipropileno .....	50
Figura 11 - Máquina Extrusora Theysohn com $L/D = 40$ .....	56
Figura 12 – Máquina Universal de Ensaio Instron 5567 .....	59
Figura 13 – Cabine de Inflamabilidade .....	63
Figura 14 - Representação gráfica dos valores de Índice de fluidez das amostras analisadas.....	65
Figura 15 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 1.000 vezes .....	67
Figura 16 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 4.000 vezes .....	68
Figura 17 - Representação gráfica da temperatura de fusão das amostras analisadas....	70
Figura 18 - Representação gráfica do grau de cristalinidade das amostras analisadas... 71	
Figura 19 – Representação gráfica dos valores de temperatura de degradação .....	73
Figura 20 – Representação gráfica dos valores de HDT das amostras analisadas .....	75
Figura 21 - Resistência ao impacto do PP virgem e demais formulações.....	78
Figura 22 - Representação gráfica de resistência à flexão.....	80
Figura 23 - Representação gráfica do módulo de flexão das amostras analisadas .....	82
Figura 24 - Representação gráfica dos resultados de resistência à tração .....	84
Figura 25 - Representação gráfica dos resultados de resistência à tração .....	86
Figura 26 - Corpo de prova halogenado (PP H0 - esquerda) e corpo de prova não halogenado (PP NH0 – direita) após queima.....	88

Figura 27 - Curva de ensaio de tração PP virgem .....	99
Figura 28 - Curva de ensaio de tração PP H0.....	99
Figura 29 - Curva de ensaio de tração PP H5.....	100
Figura 30 - Curva de ensaio de tração PP H10.....	100
Figura 31 - Curva de ensaio de tração PP H15.....	101
Figura 32 - Curva de ensaio de tração PP NH0.....	101
Figura 33 - Curva de ensaio de tração PP NH5.....	102
Figura 34 - Curva de ensaio de tração PP NH10.....	102
Figura 35 - Curva de ensaio de tração PP NH15.....	103
Figura 36 - Curvas do ensaio de flexão PP virgem .....	105
Figura 37 - Curvas do ensaio de flexão PP H0.....	105
Figura 38 - Curvas do ensaio de flexão PP H5.....	106
Figura 39 - Curvas do ensaio de flexão PP H10.....	106
Figura 40 - Curvas do ensaio de flexão PP H15.....	107
Figura 41 - Curvas do ensaio de flexão PP NH0.....	107
Figura 42 - Curvas do ensaio de flexão PP NH5.....	108
Figura 43 - Curvas do ensaio de flexão PP NH10.....	108
Figura 44 - Curvas do ensaio de flexão PP NH15.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do PP homopolímero e copolímero, com relação ao índice de fluidez.....	22
Tabela 2 - Faixa de propriedades para diferentes tipos de PP .....	24
Tabela 3 - Comparação do polipropileno virgem com relação a outros materiais .....	25
Tabela 4 - Propriedades de processamento do PP .....	28
Tabela 5 - Auto-ignição, LOI, índice limite de oxigênio de diferentes polímeros.....	33
Tabela 6 - Efeito do anidrido maleico no índice de fluidez do PP .....	51
Tabela 7 - Propriedades típicas do PP H301 .....	54
Tabela 8 - Formulações utilizadas no estudo.....	55
Tabela 9 – Condição dos resultados para classificação de Inflamabilidade.....	62
Tabela 10 - Resultados do Índice de Fluidez das amostras analisadas.....	64
Tabela 11 - Efeito dos diferentes retardantes de chama e compatibilizante no índice de fluidez .....	65
Tabela 12 - Resultados de DSC do PP virgem e demais formulações .....	70
Tabela 13 - Valores de termogravimetria do PP virgem e demais formulações .....	73
Tabela 14 - Valores de HDT das amostras analisadas.....	75
Tabela 15 – Efeito dos diferentes retardantes de chama e compatibilizante em HDT ...	76
Tabela 16 - Polipropileno virgem e demais formulações .....	77
Tabela 17 - Análise estatística (comparações múltiplas) da resistência ao impacto .....	77
Tabela 18 - Resultados do ensaio mecânico de flexão .....	80
Tabela 19 - Análise estatística (comparações múltiplas) do módulo de flexão.....	82
Tabela 20 - Resultados das análises mecânicas de tração .....	83
Tabela 21 - Análise estatística da resistência à tração.....	85
Tabela 22 - Análise estatística do alongamento na ruptura .....	86
Tabela 23 - Resultados do ensaio de inflamabilidade .....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Poli (acrilonitrila-butadieno-estireno)
Al(OH) <sub>3</sub>	Alumina tri-hidratada
AM	Anidrido maleico
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> - (Órgão estadunidense de normalização)
Br	Bromo
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
EPDM	Copolímero etileno-propileno-dieno
EPR	Borracha de eteno-propeno
EUA	Estados Unidos da América
F	Flúor
HALS	<i>Hindered amine light stabilizers</i> - Aminas com impedimentos estéricos ativados por reações fotoquímicas
HDT	Temperatura de Deflexão ao calor
Hm	Entalpia de fusão
Hm°	Entalpia de fusão da amostra 100% cristalina
I	Iodo
IF	Índice de fluidez
L/D	Comprimento/diâmetro
LOI	Índice limite de oxigênio
MFI	<i>Melt Flow Index</i> – Índice de fluidez
Mg(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de magnésio
Mn	massa molecular numérica média
Mw	massa molecular ponderal média
N	Nitrogênio
OM	Microscópio óptico
P	Fósforo

PBT	Persistentes, bioacumulativos, tóxicos
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PP	Polipropileno
PPgMA	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
PSAI	Poliestireno de alto impacto
PTFE	Politetraflúoretileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RC	Retardantes de chama
RCh	Retardante de chama halogenado
RCi	Retardante de chama intumescente
Reach	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> – Norma europeia de registo, avaliação e autorização Autorização de Produtos Químicos
RoHS	<i>Restriction of Certain Hazardous Substances</i> - Restrição de Certas Substâncias Perigosas)
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de antimônio
Tc	Temperatura de cristalização
TGA	Análise termogravimétrica
Tm	Temperatura de fusão
TPO	Elastômeros termoplásticos poliolefinicos
USD	<i>United States Dollar</i> – Dólares estadunidenses
UL 94	Norma de controle de qualidade para inflamabilidade
UV	Ultravioleta
VTM-2	Classificação de resultado para análise de inflamabilidade para filmes plásticos em conformidade com a norma UL 94
WPC	<i>Wood Plastic Compound</i> – Compostos plásticos com madeira
Xc	Grau de cristalinidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 POLIPROPILENO .....	18
2.1.1 Polimerização .....	18
2.1.2 Estrutura .....	19
2.1.3 Massa molecular e sua distribuição .....	22
2.1.4 Cristalinidade.....	23
2.1.5 Aditivção do polipropileno.....	25
2.1.6 Processamento.....	27
2.1.7 Aplicações .....	29
2.2 RETARDANTES DE CHAMA .....	30
2.2.1 Combustão do material plástico.....	32
2.2.2 Retardamento de chama .....	35
2.2.3 Tipos de retardantes de chama .....	36
2.2.3.1 <i>Halogenados</i> .....	41
2.2.3.2 <i>Não halogenados</i> .....	42
2.2.3.3 <i>Sinergistas</i> .....	44
2.2.4 Retardantes de chama e o meio ambiente .....	45
2.2.5 Comportamento reológico .....	45
2.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE .....	46
2.3.1 Atuação .....	48
2.3.2 Alterações nas propriedades dos polímeros .....	50
2.3.3 Graftização do polipropileno.....	51
2.3.4 Aplicações .....	53
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>54</b>
3.1 MATERIAIS .....	54
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	55
3.2.1 Extrusão.....	56
3.2.2 Injeção dos corpos de prova .....	57
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	58

<b>3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>58</b>
<b>3.3.3 Ensaios mecânicos</b> .....	<b>59</b>
<b>3.3.4 Ensaios térmicos</b> .....	<b>60</b>
<b>3.3.5 Inflamabilidade</b> .....	<b>61</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>64</b>
4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	64
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	66
4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA .....	69
4.4 TERMOGRAVIMETRIA .....	72
4.5 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA .....	74
4.6 RESISTÊNCIA AO IMPACTO .....	76
4.7 RESISTÊNCIA À FLEXÃO .....	79
<b>4.7.1 Resistência Máxima à Flexão</b> .....	<b>79</b>
<b>4.7.2 Módulo de Flexão</b> .....	<b>81</b>
4.8 PROPRIEDADES DE TRAÇÃO.....	83
<b>4.8.1 Resistência à tração</b> .....	<b>83</b>
<b>4.8.2 Deformação na ruptura</b> .....	<b>86</b>
4.9 INFLAMABILIDADE .....	87
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>92</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>98</b>
<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>104</b>
<b>ANEXO A</b> .....	<b>110</b>
<b>ANEXO B</b> .....	<b>112</b>
<b>ANEXO C</b> .....	<b>114</b>
<b>ANEXO D</b> .....	<b>116</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A grande maioria dos polímeros usados hoje em dia é definida pelas suas combinações de propriedades, baixa massa específica e processamento fácil. Entretanto, a maioria dos polímeros também é conhecida por apresentar altas taxas de queima, o que traz como consequência oxidação, geração de gases tóxicos e fumaça durante a combustão. Assim, um dos maiores desafios é tornar o material polimérico mais resistente ao fogo para suprir a necessidade em novas aplicações (LAOUTID et al., 2009).

Uma maneira de aumentar a resistência ao fogo dos polímeros é pela incorporação de aditivos, chamados de retardantes de chama (RC), geralmente fundamentados em diversos compostos inorgânicos tais como hidróxidos de alumínio e magnésio e derivados orgânicos de nitrogênio, fósforo, cloro e bromo. Ressalta-se que a retardância de chama não é o mesmo que a prova de chama ou fogo. No primeiro caso, o material de partida é inflamável e a aplicação do RC diminui o processo de queima, aumentando se assim a possibilidade de escapar de uma casa em chamas. Já o material à prova de chamas ou à prova de fogo não queima (GUERRA, 2011).

Este cenário serviu como base de estudo para a monografia desenvolvida durante a graduação como tecnólogo em polímeros do presente autor, o qual versou sobre a influência do aditivo compatibilizante em compostos de polipropileno (PP) com retardante de chama halogenado. Neste estudo verificou-se redução das propriedades mecânicas com a utilização do retardante de chama halogenado (base-bromo), porém, notou-se uma recuperação parcial ou total das propriedades com a utilização do agente compatibilizante à base de anidrido maleico (BRINGEL, 2015). Os retardantes de chama halogenados são frequentemente acompanhados por outro aditivo sinérgico tal como o óxido de antimônio, que aumenta a eficácia da retardância de chama. As pressões toxicológicas, juntamente com o custo desse material sinérgico, estimularam a busca por substitutos dos retardantes de chama halogenados (WEN et al., 2016). Isto pode ser alcançada com a utilização de retardantes livres de halogênios, os quais necessitam de altos teores de aplicação e apresentam maior influência negativa nas propriedades de engenharia dos polímeros, como hipótese para solução deste revés, adicionou-se o agente compatibilizante na tentativa de melhorar a interação entre as diferentes fases, polímero e aditivo retardante de chama.

Alguns efeitos adversos do uso dos RCs são descritos a seguir. Vários RCs têm sido encontrados em níveis crescentes em poeira doméstica, no sangue humano, no leite materno e em animais selvagens. Partes deles são amplamente distribuídos no ambiente ao ar livre, sendo as maiores concentrações no Ártico e nos mamíferos marinhos. Muitos RCs halogenados são considerados persistentes, bioacumulativos e/ou tóxicos. "Persistente" significa que eles não se decompõem em produtos químicos, são mais seguros no ambiente ao longo do tempo. "Bioacumulativo" significa os compostos se acumulam em plantas e animais e se tornam mais concentrados à medida que se movem para cima na cadeia alimentar (SEGEV et al., 2009).

O uso de RC bromados na Europa está efetivamente chegando ao fim por meio da legislação da União Europeia, como o REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) e a RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) ou por meio da Convenção de Estocolmo. Nos Estados Unidos, alguns estados proibiram seu uso, mas outros continuam permitindo. A tendência, porém, é a sua substituição.

Estudos relatam que os RCs em geral podem prejudicar as propriedades mecânicas, especialmente quando usado em quantidades relativamente grandes, cerca de 30% a 70% (ZHANG et al., 2012; CAVUSOGLU et al., 2015). Por exemplo, Cavusoglu et al. (2015) observaram que a adição de 20% de retardante de chama prejudica a resistência à tração e o alongamento à ruptura do EPDM. Porém, alguns estudos mostraram que o uso de agentes compatibilizantes consegue mitigar estas reduções.

Dentro deste contexto, o trabalho objetivou comparar o efeito do uso, em resina termoplástica de polipropileno homopolímero, de retardante de chama halogenado com base bromo e trióxido de antimônio, e de retardante de chama não halogenado de base fósforo com nitrogênio, com retardância a chama similar, em resina termoplástica de polipropileno homopolímero e analisar não só a resistência em situações de fogo, como as propriedades de engenharia dos compostos, como as propriedades termomecânicas mais solicitadas pelos compostos plásticos. Outro ponto de interesse deste estudo é dado por meio da adição de agente compatibilizante em diferentes proporções, e analisar o efeito causado nas propriedades de engenharia do polipropileno. Contudo, a comparação entre os diferentes retardantes de chamas pode viabilizar a utilização dos compostos livres de halogênios como solução para a redução de utilização dos retardantes halogenados que por conta de fatores como dosagem de aplicação e efeito nas propriedades termomecânicas dos compostos, as

quais serão discutidas no decorrer do estudo, podem influenciar na decisão de utilização do melhor retardante de chamas para um determinado projeto.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com a intenção de melhor explicar o estudo, serão discutidos, brevemente, assuntos relevantes aos materiais que fazem parte desta dissertação. Nos capítulos subsequentes serão apresentadas as revisões bibliográficas necessárias sobre o polipropileno, o aditivo polimérico retardante de chama e, por fim, o aditivo polimérico agente compatibilizante, os quais foram responsáveis pela fundamentação deste estudo.

### 2.1 POLIPROPILENO

Segundo Maddah (2016), apesar de o polipropileno (PP) ser bastante estudado e aplicado no setor polimérico, uma vez que apresenta boas propriedades químicas, físicas, mecânicas, ainda não é tão explorado como poderia. Os diferentes tipos de PP e sua capacidade de aditivação fazem com que o mesmo possa ser utilizado em inúmeras aplicações que ainda não foram exploradas.

O PP é um termoplástico semicristalino bastante conhecido por apresentar um balanço de boas características de processamento e resistência química. Seu potencial faz com que possa ser amplamente utilizado na indústria automobilística ou aplicações que necessitem de baixo ou alto índice de fluidez, dureza e rigidez, além da vantagem de apresentar uma baixa densidade e baixo custo. Entretanto o PP virgem não é capaz de suprir muitas das necessidades da indústria, como resistência mecânica e resistência térmica. Para tal a fabricação de compostos de PP é necessária, o uso de agentes de reforços e aditivos podem alavancar a utilização deste termoplástico (GABR et al., 2014).

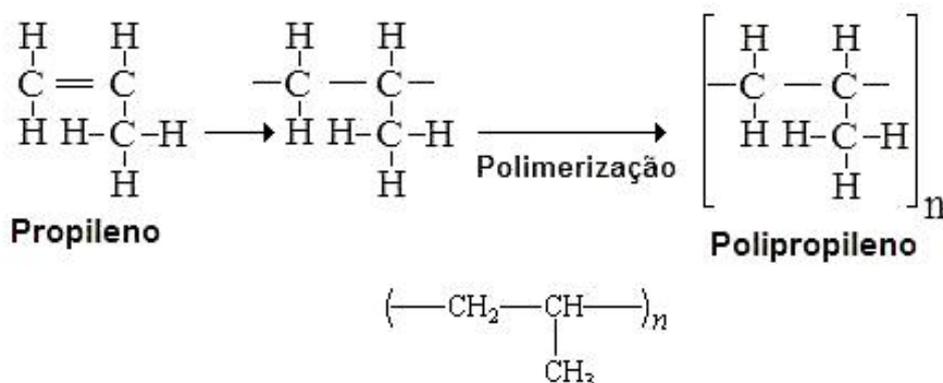
#### 2.1.1 Polimerização

O polipropileno é obtido por meio da polimerização por adição do propeno (propileno), um subproduto gasoso do refino do petróleo sob temperatura e pressão cuidadosamente controladas (CALAFUT e MAIER, 1998).

O propileno é um hidrocarboneto insaturado, ou seja, contém apenas carbono e hidrogênio na sua estrutura. É uma olefina (hidrocarboneto alifático), que pode ser obtido por meio da pirólise de hidrocarbonetos mais pesados, ou ainda, por meio da recuperação dos

gases de refinaria. A Figura 1 apresenta a reação de polimerização do PP. O grupo metila altera a reatividade química do PP, pois sua presença gera um carbono terciário, que é mais susceptível à oxidação, favorece a cisão de cadeia e diminui as reações de reticulação (BRYDSON, 1999).

Figura 1 - Reação de polimerização do polipropileno



Fonte: Caetano, 2014.

Segundo Manrich (2005), o polipropileno é capaz de competir com outros termoplásticos de engenharia, de modo a se destacar por apresentar fácil processamento e o baixo custo de uma *commodity*. Os diferentes tipos de processos de polimerização garantem a obtenção de diferentes classificações de polipropileno e cada uma destas se destacará com propriedades e características diferentes, terminando por oferecer uma vasta gama de aplicação.

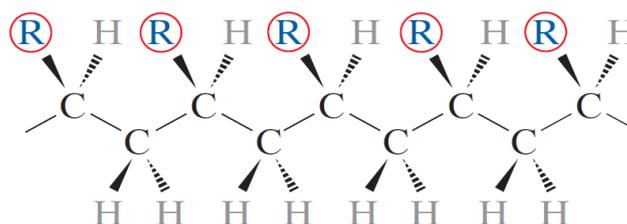
### 2.1.2 Estrutura

O grupo metil do PP pode formar diferentes configurações estereoespecíficas, quais sejam: isotática, sindiotática ou atática (Figura 2). Dependendo dessa configuração, pode ocorrer ou não a cristalização do polímero. Tanto em cadeias isotáticas como nas sindiotáticas ocorrem a cristalização. Normalmente não se verifica a presença de 100% de uma ou outra configuração. Podem existir defeitos na sequência da taticidade (MANRICH, 2005).

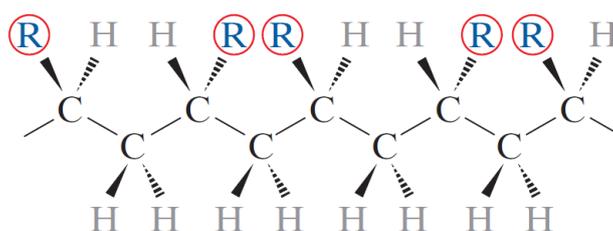
Segundo Weckstrom (2012), durante a polimerização do PP os grupos CH<sub>3</sub> podem estar arranjados em diferentes configurações e, dessa maneira, obtém-se diferentes propriedades, como cristalinidade, densidade e índice de fluidez, por exemplo. Essas

configurações estão divididas em isotática, sindiotática e atática. Quando o grupo  $\text{CH}_3$  está disposto do mesmo lado, será um PP isotático. Se o grupo  $\text{CH}_3$  está arranjado de um lado e de outro de maneira linear, têm-se um PP sindiotático. E, por último, se não houver nenhuma ordem no arranjo do grupo  $\text{CH}_3$  será um PP atático. A maioria do PP consumido mundialmente apresenta configuração isotática.

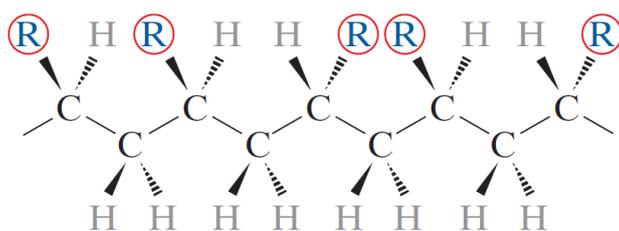
Figura 2 - Configurações estereoespecíficas do polipropileno



PP Isotático



PP Sindiotático



PP Atático

Fonte: Callister, 2008.

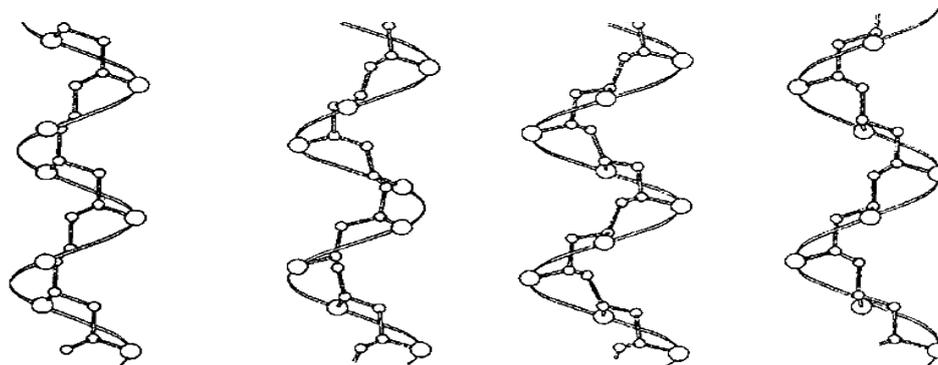
Os modernos catalisadores Ziegler-Natta usados na polimerização do PP, obtêm o tipo isotático com pequenas frações do PP atático, porém muitos anos de desenvolvimento são responsáveis pela atual diminuição da fração atática da estrutura. Esses catalisadores também são responsáveis pela alta estereoregularidade do PP (SOARES, 2006).

Segundo Sperling (2006), os catalisadores à base de metalloceno oferecem maiores controles e propriedades especiais. Com a utilização de catalisadores metallocenos, um novo intervalo de taticidades e estruturas são possíveis. Assim, novas composições são possíveis, como PP sindiotáticos com maior controle, semi-isotático e copolímeros isobloco.

Segundo Callister (2008), em alguns casos, para *grades* específicos, o encadeamento cauda-cauda ou misto podem ser adicionados, resultando numa diminuição da cristalinidade do polipropileno e, conseqüentemente, numa redução da temperatura de fusão, o que pode ser interessante para processos de termoformagem ou sopro.

O PP possui um átomo de carbono assimétrica em cada unidade de repetição. O tamanho do grupo metila faz com que a conformação zig-zag planar não seja energeticamente possível. A distância entre os grupos metila é, conseqüentemente, maximizada e a rotação da cadeia é inerente, o que resulta numa conformação helicoidal, como apresentada na Figura 3 (GALINDO, 2010).

Figura 3 - Estrutura helicoidal do polipropileno



Fonte: Canevarolo, 2006.

Dentro da família do polipropileno o material homopolímero se sobressai como o mais utilizado, em relação ao copolímero e ao randômico (TRIPATHI, 2002; SPERLING, 2006).

O PP forma esferulitos, cujos tamanhos dependem da cinética de cristalização (tempo, temperatura) a qual foi submetido. Eles são constituídos de agregados de cristalitos que crescem a partir de um ponto ou núcleo. Cada um deles cresce até encontrar outros, formando uma interface plana.

Segundo Manrich (2005), a taxa de cristalização do PP varia entre 30% a 65%, e esse valor depende de diversos fatores, tais como: cinética de cristalização, massa e distribuição

molecular, além de fatores extrínsecos, tais como aditivação, interferência causada por cisalhamento, por exemplo.

### 2.1.3 Massa molecular e sua distribuição

O comprimento das cadeias poliméricas, ou seja, a massa molecular das macromoléculas, possuem uma distribuição estatística. A massa molecular média e a sua distribuição, as quais podem ser controladas, dentro de certos limites, pelas condições de polimerização, determinam a viscosidade do polímero no estado fundido (BRYDSON, 1999; TRIPATHI, 2002).

Segundo Galindo (2010) os componentes amorfos e cristalinos influenciam diretamente nas propriedades dos polímeros, assim como a massa molecular do PP é influenciado por diversos fatores.

A Tabela 1 exemplifica a relação entre o índice de fluidez com as propriedades mecânicas do PP. Materiais com índices de fluidez abaixo de 2 g/10min são indicados para utilização em processos de extrusão de chapas e sopro. Já resinas com índices de fluidez entre 2-8 g/10min são utilizadas, normalmente, em fabricação de filmes e fibras, e materiais que apresentam valores de índices de fluidez ainda maiores, como 8-35 g/10 min ou mais, são indicados para o processo de injeção de peças (BRYDSON, 1999).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do PP homopolímero e copolímero, com relação ao índice de fluidez

Propriedades	Método de teste	Homopolímeros			Copolímeros	
Índice de fluidez (g/10min)	(a)	3,0	0,7	0,2	3,0	0,2
Limite de resist. (MPa)	(b)	34	30	29	29	25
Deformação na ruptura (%)	(b)	350	115	175	40	240
Módulo de Young (flexão) (MPa)	-	1310	1170	1100	1290	1030
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	BS 2782	145 -150	148	148	148	147
Dureza Rockwell (escala R )	-	95	90	90	95	88,5
Resistência ao impacto (J/m)	(c)	34	46	46	57,5	-

Fonte: Brydson, 1999.

Uma medida simples para a viscosidade da massa fundida é o índice de fluidez (MFI), que, segundo a norma ASTM 1238D, é a quantidade de material que consegue ser extrudado em 10 minutos através de um capilar padronizado usando uma determinada força. Baixos valores de MFI indicam alta viscosidade e altos valores de MFI indicam baixa viscosidade. Entretanto, deve se notar que os valores de MFI são apenas uma estimativa aproximada para o comportamento do fluxo do fundido, pois a viscosidade dos termoplásticos depende fortemente das cargas impostas (TRIPATHI, 2002).

Segundo Brydson (1999), a distribuição de massa molecular pode ser expressa de diferentes maneiras e a polidispersividade é uma maneira de definir o quão estreita ou larga é a distribuição da massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e da massa molar numérica média ( $M_n$ ), que podem ser determinadas por diversas técnicas, como cromatografia de permeação em gel ou cromatografia de exclusão por tamanho, por exemplo.

#### **2.1.4 Cristalinidade**

Segundo Galindo (2010), a cristalinidade de um polímero é expressa em termos da fração da amostra que é cristalina. A definição de material semicristalino é fundamentada na premissa de que partes cristalinas e amorfas podem coexistir, por essa razão as bandas de difração de raios X da maioria dos polímeros apresentam bandas agudas e difusas, sendo as bandas agudas correspondentes às regiões cristalinas, ao passo que bandas difusas correspondem a regiões amorfas.

Segundo Weckstrom (2012), a variedade de tipos de PP é superior a maioria dos outros materiais plásticos, sua massa molecular média varia entre 200.000 a 600.000 g/mol. O PP apresenta uma transição média de temperatura vítrea de 0 °C, logo o PP torna-se quebradiço a baixas temperaturas. A faixa de fusão do PP é entre 160 °C a 165 °C. A temperatura máxima de serviço também é alta, a saber: tempos curtos 140 °C e longas exposições 100 °C. O polipropileno apresenta baixa absorção e permeabilidade à água e por se tratar de um polímero apolar, por ser composto por apenas hidrogênio e carbono, é resistente a ataques químicos de solventes polares, tais como, sabão, álcoois, entre outros, sendo quanto mais cristalino melhor a resistência a solventes polares (CANEVAROLO, 2006).

Segundo Tripathi (2002), a cadeia molecular do PP é linear e ela pode se empacotar numa estrutura de cristais ordenada, definida como semicristalina. Os níveis de cristalinidade e a estrutura dos cristais dependem bastante de sua história térmica, por exemplo, um rápido resfriamento tornará o material mais transparente, pois inibirá o arranjo ordenado das cadeias e conseqüentemente isso resultará numa menor formação de cristais. Já o resfriamento lento pode resultar num material de maior opacidade, dureza e rigidez.

A diminuição da cristalinidade pode apresentar um material com melhor processabilidade, maior transparência, relativamente boa capacidade de termoformagem, maior alongamento e muitas das vezes uma melhor resistência ao impacto. O polipropileno pode alcançar cristalinidade de até 70% (TRIPATHI, 2002).

A Tabela 2 apresenta faixas de propriedades de diferentes análises nos tipos de polipropileno discutidos (MANO e MENDES, 1999).

Tabela 2 - Faixa de propriedades para diferentes tipos de PP

Propriedade	PPH	PPH c/ fibra de vidro	PPC	PPC c/ fibra de vidro
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,90 – 0,91	0,97 – 1,27	0,89 – 0,91	0,98 – 1,26
Absorção de água (%)	0,01 – 0,03	0,01 – 0,09	0,03	0,01 – 0,02
Resist. à tração (psi)	4500 – 6000	3500 – 16000	4000 – 5500	2500 – 10000
Alongamento (%)	100 – 600	1,5 – 80	200 – 500	2,2 – 50
Módulo de elast. em tração (psi)	16500 – 22500	37500 – 100000	13000 – 18000	5000 – 35000
Módulo de flexão (psi)	17000 – 25000	21000 – 100000	13000 – 20000	21000 – 96000
Resist. ao impacto IZOD (ft-lb/in)	0,4 – 1,4	0,6 – 12	1,1 – 14	0,6 – 4,0
Dureza Rockwell R	80 -102	75 -117	65 – 96	81 – 105

Fonte: Tuah, 2015.

Segundo Manrich (2005), o PP homopolímero apresenta uma estrutura simples e intervalos mais estreitos de propriedades. Já o PP randômico tem a estrutura constituída de propeno e em média 6% em massa de eteno distribuído de forma aleatória por toda a estrutura. Sua principal característica é a transparência. Enquanto o PP copolímero com alta resistência ao impacto (heterofásico) é constituído de aproximadamente 40% em massa de borracha etileno-propileno (EPR) (MANRICH, 2005).

Segundo Calafut e Maier (1998), a Tabela 3 exemplifica as características do polipropileno com relação a outros termoplásticos, com a finalidade de apresentar as principais diferenças mecânicas e térmicas entre eles.

Tabela 3 - Comparação do polipropileno virgem com relação a outros materiais

<b>Propriedade</b>	<b>PP</b>	<b>PEBD</b>	<b>PEAD</b>	<b>PSAI</b>	<b>PVC</b>	<b>ABS</b>
<b>Módulo de flexão (GPa)</b>	1,5	0,3	1,3	2,1	3,0	2,7
<b>Resistência à tração (MPa)</b>	33	10	32	42	51	47
<b>Densidade específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,905	0,92	0,96	1,08	1,4	1,05
<b>Módulo específico (GPa)</b>	1,66	0,33	1,35	1,94	2,14	2,57
<b>Temp. de uso contínuo (°C)</b>	100	50	55	50	50	70
<b>Dureza superficial</b>	RR90	SD48	SD68	RM30	RR110	RR100
<b>HDT em 0,45 MPa (°C)</b>	105	50	75	85	70	98

Fonte: Calafut; Maier, 1998.

### 2.1.5 Aditivação do polipropileno

Segundo De Paoli e Rabello (2013), vale ressaltar que a aditivação de polímeros é dependente de alguns fatores que podem influenciar positiva ou negativamente as propriedades do polímero ou projeto, a saber:

Figura 4 - Requisitos dos aditivos



Fonte: De Paoli e Rabello, 2013.

Segundo Vasile (2000), o polipropileno conta com diversos tipos de aditivos para sua estabilização durante processamento e pós processamento, e conta com a possibilidade de utilização de aditivos modificadores de propriedades, utilizados em aplicações específicas. Os aditivos são produtos químicos dispersos na resina antes, durante ou depois do processamento. Algumas aplicações especiais requerem uma combinação de aditivos que são responsáveis por tornar o polipropileno apto àquela determinada aplicação.

Kyu e Nwabunma (2008) defendem que a crescente utilização dos compostos de polipropileno surgiu de aplicações as quais as poliolefinas virgens não foram capazes de satisfazer. Os compostos são materiais que contêm pelo menos um aditivo não polimérico orgânico ou inorgânico em sua estrutura, que podem estar dispersos de maneira orientada ou aleatória. Os aditivos podem ser de origem natural ou sintética, de tamanhos diferentes, aspectos fibrosos, escamosos, granulados, líquidos ou em pó.

Segundo Manrich (2005), o PP já sofre degradação desde sua polimerização, fazendo com que a presença de aditivos seja indispensável. Já que este é instável por conta do carbono terciário, que é o principal responsável pela termo-oxidação e, também, pela fragilidade e consequente foto-oxidação. Dentre os aditivos utilizados nos compostos de poliolefinas podem-se citar os aditivos modificadores. Também existem os aditivos protetores, como estabilizantes UV, antioxidantes, antimicrobianos, entre outros (KYU; NWABUNMA, 2008).

Vasile (2000) concluiu que a caracterização completa desses aditivos é extremamente necessária para avaliar se o uso dos mesmos atingiu o objetivo do projeto. A observação com relação às propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, entre outras, devem acontecer de maneira sinérgica. Um ponto importante na aditivação do polipropileno é a energia livre entre a carga/matriz e partícula-partícula, que irão determinar a interação entre fases, o que impacta na agregação das partículas e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas. Essas interações podem ser modificadas por tratamento superficial, que levará a uma melhor dispersão e acoplamento, por meio de adição de aditivo compatibilizante. (KOCSIS, 1995).

É importante destacar que a escolha correta do aditivo para atender a aplicação do produto final é muito importante. A graftização também pode ser considerada uma modificação por aditivação. A enxertia por anidrido maleico, silanos ou titanatos são as mais utilizadas pelo mercado (DE PAOLI e RABELLO, 2013), mas estudos de Toionaga et al. (2016) mostram que existem estudos de graftização do PP com nanopartículas de sílica e, com isso, alcançaram benefícios na nucleação e no módulo de elasticidade.

Uma tendência em compostos de polipropileno é o uso de aditivos nanométricos, que está ganhando cada vez mais aceitação. Os aditivos nano incluem argilas, também nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e nanopartículas de sílica. Estes aditivos podem atuar em diversas aplicações que necessitam de modificações como retardamento de chamas, rigidez, dureza, entre outras (KYU e NWABUNMA, 2008).

Diversos trabalhos, como o de Wang et al. (2017), apresentam novas alternativas de aditivação para o polipropileno, como a utilização de retardantes à base de hidróxidos (LDH) pode trazer vantagens em propriedades de estabilização térmica, retardância à chama e, ainda, agir como um supressor de fumaça.

### **2.1.6 Processamento**

O polipropileno é um dos materiais mais suscetíveis à cristalização durante o cisalhamento, como é explicado por Manrich (2005). Em caminhos estreitos, como nos canais de uma matriz, a taxa de cisalhamento é alta e também ocorre a geração de tensões normais devido à convergência de fluxo. As cadeias do PP se orientam no sentido do fluxo e chega a um limite onde quase todas as moléculas ficam agrupadas, momento onde ocorre a nucleação. A temperatura na qual ocorre essa nucleação é superior à temperatura normal de cristalização

do PP (MANRICH, 2005). A Tabela 4 apresenta características relevantes para o processamento do polipropileno.

Tabela 4 - Propriedades de processamento do PP

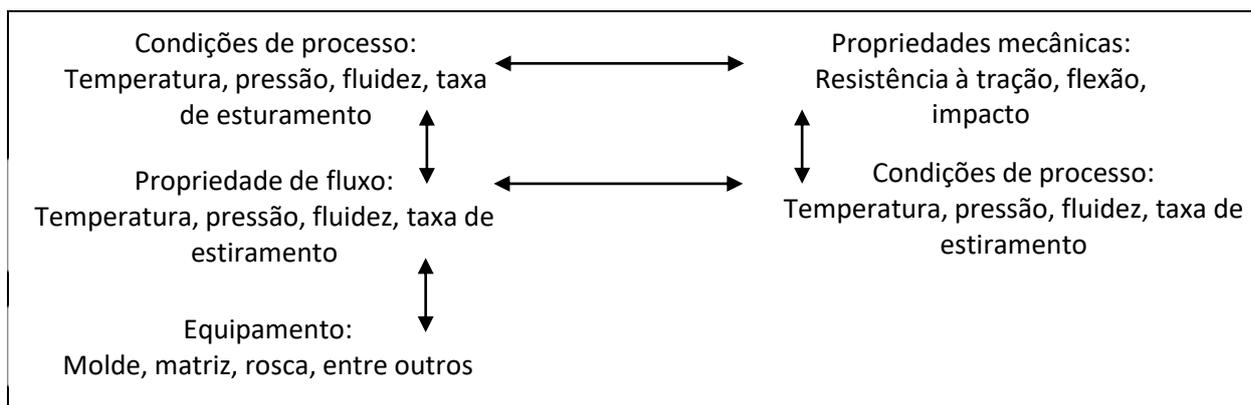
<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
<b>Contração no molde (%)</b>	1,0 – 2,5
<b>Velocidade de fluxo da massa fundida (g/10 min.)</b>	0,27 – 45
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	134 – 170
<b>Temperatura na zona de alimentação (°C)</b>	175 – 253
<b>Temperatura na zona central (°C)</b>	195 – 253
<b>Temperatura no cabeçote (°C)</b>	205 – 253
<b>Temperatura no bico de injeção (°C)</b>	215 – 245
<b>Temperatura da massa fundida (°C)</b>	210 – 290
<b>Temperatura do molde (°C)</b>	20 – 60

Fonte: Caetano, 2014.

Os tipos de PP indicados para o processo de injeção abrangem diferentes tipos de requerimentos como resistência a altas temperaturas, rigidez, resistência ao impacto, entre outras. Pode ocorrer condensação de umidade na superfície dos grânulos em ambientes úmidos, que pode ser removido no processo de secagem em estufas. Para o processo de injeção a temperatura de processamento está entre 230 °C a 250 °C, já para os processos de extrusão de filmes, sopro, monofilamentos, o processo se dará em temperaturas de 220 °C a 270 °C (WECKSTROM 2012).

Antes mesmo do PP se transformar em um produto ele passa por processos de fabricação que irão influenciar na deformação da cadeia e fluxo do material. Os dados reológicos obtidos irão determinar qual o processamento ideal para aquele produto, seja por meio da extrusão, injeção, sopro ou outros. O conhecimento reológico pode ser um ponto crucial na criação de novos projetos. A Figura 5 apresenta uma relação entre as variáveis de processamento, parâmetros moleculares e as propriedades de fluxo.

Figura 5 - Questões que influenciam o processamento do PP



Fonte: Davis, 2017.

### 2.1.7 Aplicações

Segundo Tripathi (2002), o PP é constantemente comparado não somente com outras *commodities*, como também com plásticos de engenharia. Por ser um polímero que se apresenta em diferentes condições, com diferentes propriedades pode ser aplicado em diversos setores.

Maddah (2016) explica que fibras de polipropileno são mais comumente utilizadas no comércio de tecidos não tecidos. O processo de monofilamento também se destaca, com aplicações em cordas, linhas e redes de pesca, pois são fortes e resistentes à umidade. Os filmes de polipropileno podem ser mono-orientados ou biorientados, o que atende de maneira abrangente o mercado de filmes (MADDAH, 2016; WANG et al., 2016).

Segundo Liu et al. (2011) o polipropileno é comumente utilizado em aplicações dos setores elétricos, de construção civil, transporte e utensílios domésticos. Entretanto, por se tratar de um material orgânico e de característica altamente combustível, a aditivação com agentes protetores, como retardantes de chama, se faz necessária.

No processo de termoformagem a principal vantagem do PP é a resistência ao *stress cracking* na presença de alguns tipos de gorduras. O PP é rígido e resistente à flexão, além disso, o PP possui baixa densidade o que permite fabricar recipientes com baixo massa específico (MANRICH, 2005). No processo de extrusão e sopro o PP atua de maneira bastante significativa. As diferentes condições de estiramento irão determinar se é um filme mono-orientado ou bi-orientado (MANRICH, 2005). O processo de sopro pode trazer diversidade nos produtos moldados de PP, já que o mesmo pode necessitar de boa

transparência, diversidade no dimensional dos frascos e moldagem, boa resistência de barreira, entre outras (MADDAH, 2016).

Maddah (2016) conclui que dentre todos os segmentos de mercado, o automotivo é um dos setores onde o polipropileno possui larga presença. Com aplicações desde caixa de baterias, até os tubos do ar condicionados. A principal vantagem do PP é a baixo massa específica, e a tendência do mercado é desenvolver carros ainda mais leves. Além de apresentar diferentes propriedades mecânicas, como PP reforçado com fibras e cargas, termoestabilizado, elastômeros termoplásticos olefínicos (TPO), entre outras características.

## 2.2 RETARDANTES DE CHAMA

Segundo Morgan et al. (2012), há muitos anos diversos incêndios ocorrem, causando tragédias. Com isso, o campo da ciência e da segurança estudam meios de minimizá-los, cenários específicos onde podem ocorrer esses desastres são normatizados pelo governo através de normas e regulamentações para minimizar a incidência de desastres. Segundo Bolgar et al. (2007), essas normas e regulamentações usam testes específicos para mensurar as propriedades dos materiais quando expostos a situações com fogo, levando em consideração o tipo de material e as particularidades de cada aplicação.

Nesta parte do estudo será abordada retardância à chama em materiais poliméricos e um enfoque especial será dado ao polipropileno.

A maioria dos materiais sólidos combustíveis (plásticos, madeiras, têxteis, borrachas, entre outros) são poliméricos e muitos destes materiais apresentam baixa resistência ao fogo. E isso é ainda mais importante para os polímeros que são amplamente utilizados, como as poliolefinas, poliuretano, poliestireno, nylon, entre outros. Quando há solicitação de segurança a um produto polimérico, deve-se levar em conta seu comportamento em situações de fogo. Para tal, os retardantes de chama podem tornar os materiais menos inflamáveis e/ou reduzir a propagação de chamas dos mesmos (HIRSCHLER, 2014).

Segundo Mosawi (2013), os retardantes de chama são utilizados em materiais plásticos para aumentar sua resistência à ignição que, caso aconteça, sua taxa de queima será retardada. O que não garante que material plástico combustível se tornará em algum momento um plástico não combustível por conta da adição de aditivos, mas sua utilização pode aumentar sensivelmente a resistência do plástico à ignição por tempos maiores.

Tolinski (2015) afirma que a taxa de queima do polipropileno se tornou motivo de preocupação já que estes materiais ganham cada vez mais espaço. O aumento do uso de aditivos retardantes de chama é proporcional ao aumento do emprego de materiais plásticos em diversos segmentos, como indústria eletroeletrônica, construção civil, transporte, têxtil, aeronáutica, entre outros. Entretanto, as aplicações funcionais são limitadas por conta da combustibilidade inerente. Portanto as pesquisas para mudança desse cenário se tornam tão interessante (WEN et al., 2016).

O uso do retardante de chama pode ser solicitado por algum tipo de norma, regulamentação, diretiva ou por solicitação do cliente final. A seleção do retardante correto irá depender do tipo de polímero a ser estabilizado, uma vez que alguns retardantes são mais voláteis ou menos voláteis quando aplicados em uma determinada resina termoplástica. Efeitos sinérgicos ou antagônicos serão notados, além disso, outros fatores como propriedades químicas e físicas do polímero deverão ser conhecidos (DOGAN, 2012).

Em 2007 o mercado total de RC nos EUA, Ásia e Europa somaram um montante de 1,8 milhões de toneladas e foi avaliado em USD 4,2 bilhões, enquanto em 2011 o valor somado foi de USD 4,8 bilhões. Os retardantes de chama halogenados em juntamente ao trióxido de antimônio constituem 57% do montante em dólar e apenas 38% em volume. Os valores movimentados pelos RC têm projeção de aumento de 6,9% ao ano, o que levará ao consumo de USD 7,1 bilhões em 2017 (TOLINSKI, 2015).

Entretanto, Mosawi (2013) frisa que qualquer aditivação pode interferir nas propriedades do material polimérico. Segundo Tolinski (2015) fragilidade e baixa resistência ao impacto são resultados da não uniformidade na dispersão desse aditivo. É sabido também que a utilização de aditivos halogenados podem impactar negativamente na fotoestabilidade e termoestabilidade do material.

Em termos de aplicação, RCs usados em PP e polietileno (PE) superam o uso em polímeros não commodities e supera inclusive o uso em PVC. A taxa de queima desses materiais (PP e PE) é alta e não é incomum os RCs comporem a maior parte da formulação de um composto poliolefínico (MORGAN et al. 2012).

Já Vahabi et al. (2014) explicam que existem diferentes modos de atuação dos RCs, como incorporação física, via fusão, extrusão, por exemplo. Outra maneira é por meio de métodos químicos, como enxertia ou copolimerização. Uma maneira, não usual, é por meio do revestimento de uma camada de retardante de chama na superfície do material. Diferentes

tipos de RCs são utilizados em polímeros, tais como cargas minerais e retardantes à base de bromo, fósforo, boro, nitrogênio, entre outros, os quais podem atuar na fase de vapor ou na fase condensada para limitar a inflamabilidade dos polímeros.

A escolha do tipo de retardante de chama aplicado ao polímero também é dependente do tipo de caracterização a qual ele será submetido. Diferentes países solicitam diferentes testes e diferentes classificações de resultados, isso culmina na dificuldade de se apresentar uma regularidade internacional das normas e resultados obtidos (DOGAN, 2012).

### **2.2.1 Combustão do material plástico**

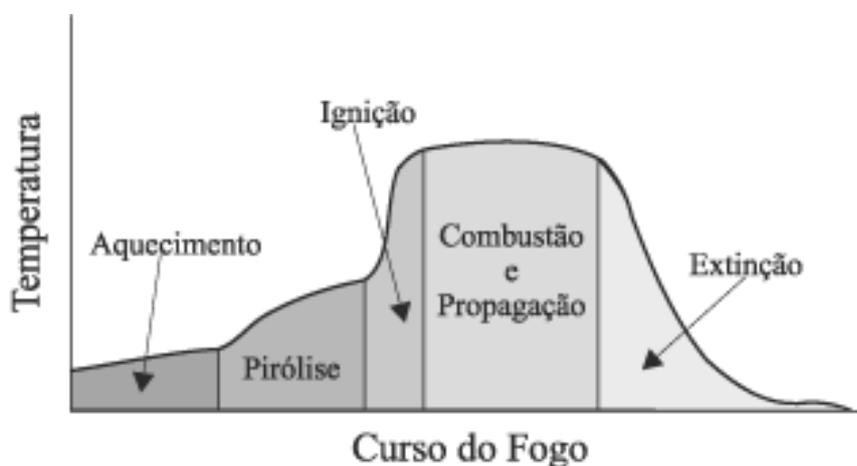
Segundo Morgan et al. (2012), alguns polímeros possuem a característica intrínseca de baixa propagação de chamas, como PC, PVC, PTFE e outros. Porém, existem polímeros que necessitam da adição de aditivos retardantes de chama para alcançarem resultados satisfatórios, como no caso do polipropileno.

Laoutid et al. (2009) afirma que a reação de combustão envolve dois fatores: Combustível e comburente. O comburente é, normalmente, o gás oxigênio pois é mais facilmente encontrado em nossa atmosfera e o combustível é o próprio material polimérico. O aumento de temperatura no material polimérico, causado por uma fonte ígnea, tende a causar cisão das cadeias poliméricas. A fração volátil que resulta dos fragmentos poliméricos se difunde no ar criando uma mistura gasosa combustível. Essa mistura gasosa surge quando a temperatura de auto-ignição do material é alcançada, liberando calor.

A combustão de materiais poliméricos é uma sucessão complexa de processos físicos e químicos em que as substâncias reagem com o oxigênio atmosférico liberando calor e formando produtos como água, CO e CO<sub>2</sub>. O processo de combustão envolve basicamente cinco estágios conforme a Figura 6 (RABELLO, 2000).

A decomposição por pirólise ocorre com a liberação de pequenas moléculas, se isso ocorrer numa alta velocidade tem-se uma mistura inflamável quando em contato com uma chama externa. A ignição só ocorre se a proporção dos gases inflamáveis for suficiente, assim a chama poderá se propagar por todo o material em seu ponto de combustão. Com a propagação da chama a disponibilidade de material combustível e/ou oxigênio gradativamente diminui, até que o calor gerado pelas reações de combustão não seja suficiente para manter a região de queima em temperatura elevada. Nesta etapa a chama diminui até a extinção.

Figura 6 - Representação esquemática dos estágios de combustão



Fonte: Rabello, 2000.

A Tabela 5 apresenta o índice limite de oxigênio (LOI), uma medida de inflamabilidade que mede a capacidade de o material sofrer ignição quando submetido ao mínimo de oxigênio possível. Quanto maior é o número apresentado, intrinsecamente mais resistente à chama é o polímero, logo, a quantidade necessária de oxigênio para atingir a situação de queima é definida como LOI. A temperatura de ignição é a temperatura mínima em que ocorre combustão. Já a temperatura de degradação é a temperatura inicial onde ocorre a degradação termo-oxidativa (PAWELEC, 2014).

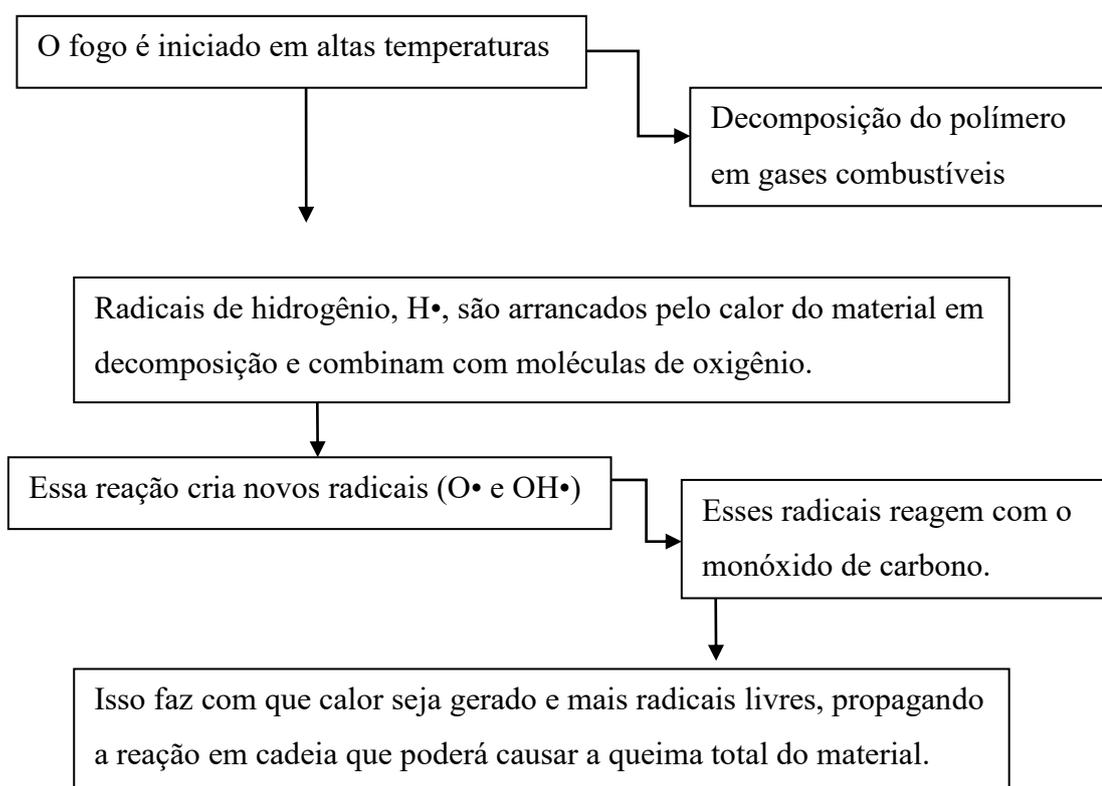
Tabela 5 - Auto-ignição, LOI, índice limite de oxigênio de diferentes polímeros.

Polímero	Auto-ignição (°C)	LOI (%)	Degradação térmica (°C)
<b>Poliétileno</b>	370	18	399
<b>Polipropileno</b>	330	18	354
<b>Nylon 6</b>	430	25	424
<b>Policarbonato</b>	500	25	476
<b>Poliestireno</b>	319	18	356
<b>Poliacrilonitrila</b>	480	27	320
<b>Resina epóxi</b>	427	19	427
<b>Poliéster insaturado</b>	330	20	380
<b>Policloreto de Vinila</b>	180	38	450
<b>Politetrafluoretileno</b>	200	95	400

Fonte: Bar et al, 2015.

Com base nos estudos de Pani et al. (2013), a análise do processo de combustão de materiais poliméricos exige conhecimento de outros processos. Dentre esses, podemos citar a degradação termo-oxidativa de polímeros. A resistência ao fogo é dependente de diversas características e parâmetros como, por exemplo, resistência à degradação térmica, resistência à ignição, propagação da chama, taxa de liberação de calor, facilidade de extinção da chama, geração de fumaça, características de toxicidade, características de gotejamento, entre outras (MORGAN et al. 2012). Além disso, conhecimento sobre fatores básicos como retardamento da chama, estrutura do princípio ativo e estrutura molecular deve ser entendida (PANI et al. 2013).

Segundo Tolinski (2015), a queima de materiais poliméricos pode ser descrita simplesmente como um rápido processo de degradação induzida por oxigênio em uma reação exotérmica. De certa maneira, o processo de queima é parecido com o processo de degradação térmica e fotodegradação, a saber:



Fonte:Tolinski, 2015.

Fica acordado que o mecanismo dos RC é análogo aos dos estabilizantes térmicos e fotoestabilizantes, já que os RC bloqueiam as reações dos radicais livres ou suprimem a produção de espécies químicas que causam essa rápida oxidação. Os diferentes tipos de RC possuem seus próprios mecanismos de atuação. A avaliação da capacidade de retardância desses aditivos pode ser medida por diferentes análises laboratoriais, sendo a mais utilizada sob condições da norma UL 94 (TOLINSKI, 2015).

### 2.2.2 Retardamento de chama

Segundo Bar et al. (2015), o retardamento da chama em materiais compostos pode ser obtido pela inibição ou interrupção do processo de combustão. A interrupção desse processo pode ser realizada de três diferentes maneiras, a saber:

- a) Por meio da incorporação de agentes químicos que se decompõem endotermicamente quando são expostos ao calor e impedem que o polímero atinja a temperatura de pirólise;
- b) Por meio do uso de agentes químicos que liberam gases não inflamáveis e forma uma camada carbonizada. Esta camada atua como uma espécie de barreira física que dificulta ou impede a transferência de calor entre a fase de gás e de condensação. Este meio de retardamento de chama é conhecido como método da fase condensada;
- c) O terceiro meio é conhecido como mecanismo da fase gasosa. Neste processo, o retardante de chama libera gases não inflamáveis que levam à redução da concentração de oxigênio, inibindo o processo de queima e atuando com efetividade na retardância do fogo (BAR et al., 2015).

É impossível tornar um polímero completamente antichama, porém com a adição de retardantes as taxas de queima são consideravelmente diminuídas. Dentre os RC mais efetivos podemos citar o cloro, bromo e fósforo. Teorias indicam que os RC bromados e à base de fósforo atuam na reação de combustão (Tolinski, 2015), como se pode ver no exemplo a seguir:



Onde OH e H são responsáveis pela alteração da cadeia, oriundos da degradação térmica causada pela chama. Já com a adição de bromo, a reação se apresenta da seguinte maneira:



Onde os peróxidos são substituídos pelo radical menos ativo Br, ajudando na extinção da chama (TOLINSKI, 2015).

Com base nos estudos de Morgan et al. (2012), o tipo do polímero e a temperatura da chama irão influenciar diretamente a velocidade da queima. O aumento de temperatura do material depende da condutividade térmica, calor específico, latente e de vaporização.

Retardantes de chama podem ser divididos em aqueles que bloqueiam o fogo, fisicamente por diluição, arrefecimento, formação de camadas protetoras e aqueles que reagem com os gases inflamáveis e fase sólida impedindo a queima (LAOUTID et al., 2009).

Para Pawelec (2014) alguns materiais são menos suscetíveis à decomposição térmica em gases combustíveis, portanto sua degradação será tardia com relação aos outros materiais. Devido às dificuldades de processo, alto custo, limitações de propriedades, os fabricantes dão prioridade aos polímeros modificados quimicamente, normalmente pelo uso de retardantes de chama.

Segundo Pawelec (2014), os aditivos retardantes de chama podem, por consequência, modificar as características de índice de fluidez para permitir um gotejamento suficiente para remover parte do calor gerado na superfície do polímero.

### 2.2.3 Tipos de retardantes de chama

A diminuição da queima de polímeros pode ser obtida pela alteração de produtos de maior decomposição térmica, de modo que a quantidade de produtos não inflamáveis seja aumentada em detrimento dos voláteis inflamáveis ou pela inibição da atuação dos radicais livres. Contudo, a atuação simultânea dos princípios de retardação pode contribuir efetivamente para um único sistema de atuação, já que um efeito não anula o outro. Portanto,

a combinação de diferentes retardantes de chama pode contribuir com sucesso para aumentar a retardância da chama de um material polimérico (PAWELEC, 2014).

Os RC para poliolefinas são oriundos de um ou mais materiais que são compostos halogenados, compostos inorgânicos de base mineral e compostos intumescentes (tipicamente base fósforo) que carbonizam (*char-forming compound*). Muitas são as discussões que tratam dos perigos que podem ser causados pelos compostos halogenados. Porém, a substituição desses produtos é bastante difícil, devido à baixa performance, alto custo e grande interferência nas propriedades mecânicas causadas pelos RC não halogenados (TOLINSKI, 2015; DE PAOLI e RABELLO, 2013).

Segundo Bocchini et al. (2010), o PP tem poucas aplicações em compostos com retardantes de chama devido à dificuldade de obter alto desempenho muitas vezes necessário. O alto teor de carga necessário tende a aumentar a fragilidade e diminuir a resistência mecânica dos compostos. O RCh atua na fase gasosa de modo a liberar moléculas bromo mesmo em baixas temperaturas.

Para obter alta retardância do PP, como a classificação V0 conforme norma UL 94, é necessária a utilização de retardantes bromados com o trióxido de antimônio como sinergista. A aplicação usual é de 35% a 40% em massa do produto. Logo, a presença em altos teores de bromo pode causar uma foto-oxidação precoce do PP, inativando inclusive antioxidantes do tipo HALS (aminas com impedimentos estéricos ativados por reações fotoquímicas). Uma opção de baratear um composto de PP V0 é a utilização de 15% do RCh, 5% de trióxido de antimônio e 20% de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_3$ ), para alcançar alguma diminuição de custo. Vale salientar que a utilização do  $Mg(OH)_3$  sozinha pode chegar até 60% para a mesma retardância (BOCCHINI et al., 2010).

Os principais tipos de retardantes bromados são: dibromopentaeritritol (alifático), hexabromo ciclo-hexano (cicloalifático) e tetrabromobisfenol A (aromático) (DE PAOLI e RABELLO, 2013).

O uso do  $Sb_2O_3$  como agente sinergista (que atua em conjunto com outro retardante de chama para alcançar melhores resultados) se faz presente por apresentar relativamente baixo custo (menor que os RCh), e é bastante eficiente na redução da quantidade de aplicação do RCh necessária para se obter uma determinada propriedade (AMBROGI et al., 2016).

A utilização em conjunto do trióxido de antimônio com os retardantes bromados, pode trazer uma diminuição na quantidade necessária de aplicação deste segundo componente. O

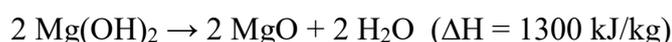
mecanismo de ação é baseado na reação do trióxido de antimônio com os ácidos halogenídricos, resultando na formação de halogeneto correspondente, que atuará na supressão dos radicais livres (GUERRA, 2011). Segundo Vasile (2000), dentre os principais retardantes de chama estão:

- A alumina tri-hidratada ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) é um dos mais conhecidos retardantes de chama, dentre as principais aplicações pode-se citar: indústria de fios e cabos, tapetes e carpetes e resinas de poliésteres insaturados. A alumina começa a se decompor sob temperaturas entre  $180\text{ }^\circ\text{C}$  a  $220\text{ }^\circ\text{C}$  com a formação de água e alumina. A reação acontece como exemplificado a seguir:



Este aditivo age de modo a dissipar o calor e resfriar a superfície por meio de uma reação endotérmica, forma uma camada de alumina que atua como barreira protetiva e dilui a formação dos gases por meio de vapor d'água (ELBASUNEY, 2013).

- O hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) atua de maneira similar à  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , uma reação endotérmica é iniciada em conjunto com a absorção de calor, liberação de água e formação de uma camada de óxido de magnésio que protege o polímero. A reação de decomposição se dá da seguinte maneira:

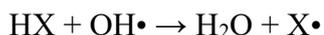
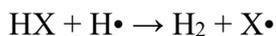
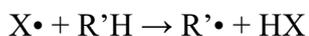
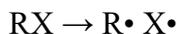


A maior vantagem do hidróxido de magnésio com relação à alumina trihidratada fica por conta da resistência térmica durante o processo, onde os retardantes possuem resistência térmica de até  $340\text{ }^\circ\text{C}$  e  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente (ELBASUNEY, 2013).

- Borato de zinco traz uma propriedade multifuncional. Durante a combustão o borato de zinco promove a formação de uma região carbonácea, que é responsável por evitar o gotejamento e proteger o material polimérico.

- Dentre retardantes de chama halogenados, o fluorado apresenta maior estabilidade térmica devido à forte ligação flúor-carbono e a degradação dos compostos fluorados acontece a temperaturas mais altas que a temperatura de combustão dos polímeros. Os compostos de iodo sofrem degradação térmica na temperatura de processamento da maioria

dos materiais poliméricos. Já os retardantes bromados e clorados atuam na supressão de radicais livres, como mostrado na reação a seguir:



Este aditivo é de grande importância mundial, porém há cerca de duas décadas discute-se a proibição do seu uso. De fato, o RC halogenado inibe e retarda a chama, porém, a probabilidade de produzir fumaça tóxica, corrosiva e obscura provocou uma campanha de consumidores internacionais e agências ambientais contra seu uso (BOCCHINI et al., 2010).

Bocchini et al. (2010) os retardantes de chama halogenadas têm seu efeito melhorado quando usado em conjunto com óxidos de antimônio, já que sozinhos apresentam baixa retardância à chama, porém, este é um típico caso de sinergia. Juntos os retardantes apresentam um efeito melhorado em menores proporções de uso e faz do uso de RCh e  $Sb_2O_3$  uma das combinações sinérgicas mais importantes de retardantes de chama.

O Quadro 1 apresenta alguns pontos positivos e negativos dos principais tipos de retardantes de chama citados anteriormente e outros.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos principais retardantes de chama

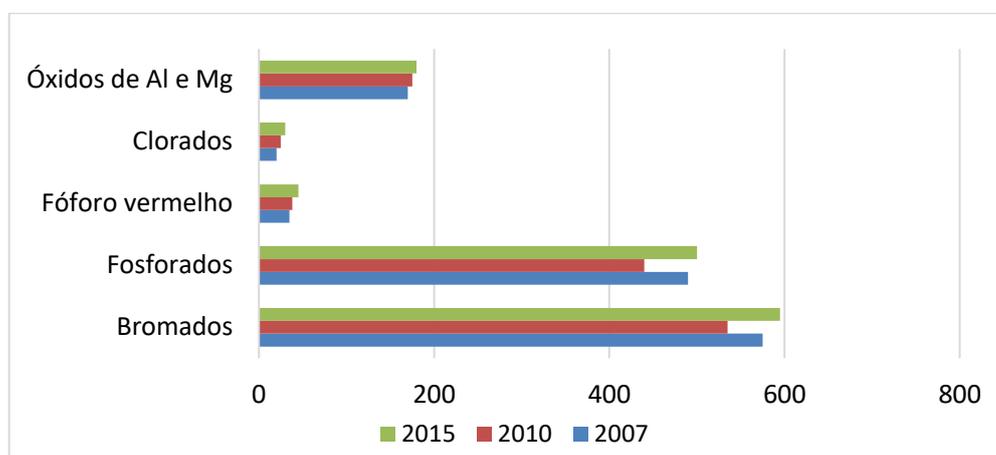
Tipos de aditivos	Vantagens	Desvantagens
Halogenados	Facilmente encontrado e muito utilizado; Eficiente em baixas cargas com sinergistas e fácil de processar.	Emissão de fumaça e gases tóxicos; Baixa estabilidade a luz e térmica; Pode causar oxidação de máquinas durante o processo.
Hidróxidos metálicos	Baixo custo; Não tóxico; Baixo teor de emissão de fumaça.	Adição extremamente alta em massa do produto; Afeta negativamente as propriedades mecânicas.
Fósforo vermelho	Efetivo em baixas aplicações; Excelentes propriedades mecânicas.	Efeito à saúde sob estudo; Descoloração ou cor avermelhada ao polímero.
Intumescentes (P, N)	Livres de halogênios; Baixo teor de emissão de fumaça; Baixa toxidez.	Difícil processamento; Alto custo; Problemas de volatilização

Fonte: Morgan, 2014.

JOSEPH et al. (2010), afirma que os retardantes de chama à base de fósforo são compostos livres de halogênios bastante utilizados no mercado e sua utilização em combinação com outros retardantes pode proporcionar um desempenho melhorado da resistência ao fogo. As formulações de fósforo com nitrogênio, por exemplo, são utilizadas como aditivos retardantes de chama intumescentes para poliolefinas.

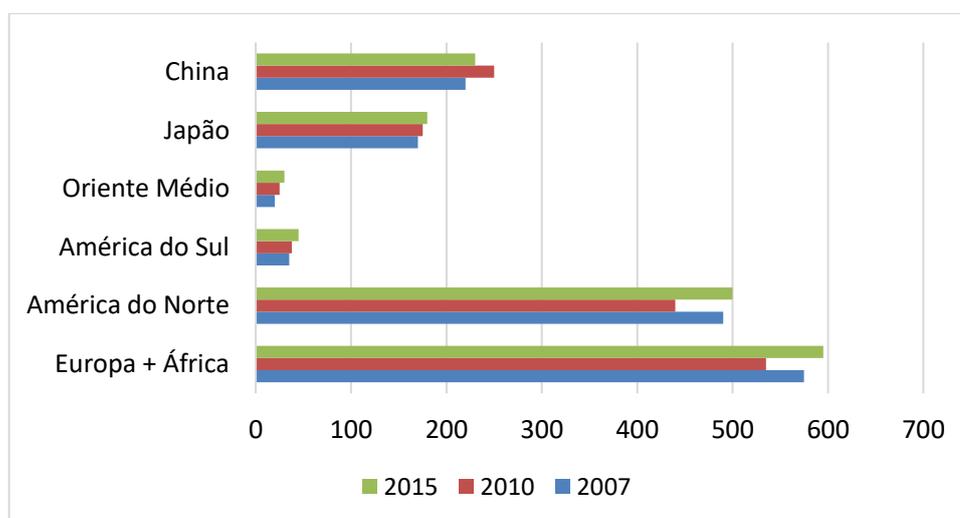
Por fim, as figuras 7 e 8 representam graficamente os números de consumo dos principais retardantes de chama e as localidades que se apresentam como maiores consumidoras, que por sua vez, são encabeçadas pela Europa, África e América do Norte. O que é diretamente proporcional às regulações e normatizações aplicadas nessas localidades.

Figura 7 - Quantidade de aditivos RC vendidos e seus principais tipos (kT)



Fonte: Morgan., 2014.

Figura 8 - Quantidade de aditivos RC vendidos e seus principais consumidores (kT)



Fonte: Morgan, 2014.

Neste trabalho são utilizados dois diferentes tipos de retardantes de chama, a mérito de comparação das propriedades alcançadas, sendo eles um composto antichama halogenado que faz uso do tetrabromobisfenol A, juntamente ao trióxido de antimônio e o segundo retardante de chama é um composto não halogenado de fósforo com nitrogênio. Essas combinações alcançam ótimos resultados de retardância à queima e, em comparação com outros retardantes, como aluminas hidratadas, óxidos de magnésio, entre outras.

### **2.2.3.1 Halogenados**

Os RC halogenados, especialmente os compostos bromados, ocupam uma importante posição no mercado de aditivos retardantes de chama. Tolinski (2015) ressalta que como os estabilizantes térmicos e fotoestabilizantes, os RC que contém bromo (Br) e cloro (Cl) atuam como supressor de radicais livres, interrompem a combustão e substituem os hidrogênios livres e radicais hidroxilas por moléculas halogenadas, que inibem o processo de combustão num processo cíclico.

- a) Em altas temperaturas, os retardantes de chama halogenados (RCh) primeiro se dissociam e depois separam os radicais halogenados das moléculas dos componentes orgânicos;
- b) Esses radicais halogenados reagem com os radicais livres das poliolefinas para produzir moléculas de hidrogênio-halogenado;
- c) Os hidrogênios-halogenados neutralizam a combustão originada pelos radicais H• e HO•, produzindo radicais halogenados que interferem continuamente o processo de combustão, seguindo o mesmo ciclo.

Esse ciclo de reação faz dos RCh os RC mais eficientes na extinção e supressão da combustão, particularmente os RC bromados apresentam melhores resultados por se dissociarem mais facilmente. Porém, os compostos de RC bromados podem afetar negativamente a capacidade dos aditivos fotoestabilizantes conhecidos como HALS e, também, causar efeitos indesejáveis como o *blooming*, que é uma exsudação indesejada da carga retardante de chama à superfície (TOLINSKI, 2015).

Como os retardantes de chama halogenados atuam por meio da reação com os gases gerados na combustão, o mecanismo é inerente à estrutura do polímero e podem ser aplicados

universalmente. Outra vantagem é em relação à baixa quantidade utilizada quando comparado com outros retardantes, cerca de 5% a 25% em peso de uso, reduzindo a interferência causada às propriedades mecânicas. Entretanto, apresenta desvantagens como oxidação nos equipamentos utilizados no processamento, geração de vapores tóxicos e a redução da estabilidade térmica e fotoquímica do polímero (DE PAOLI e RABELLO, 2013).

Com base no estudo de Tirri et al. (2016), uma alternativa para a redução do efeito de fotodegradação e termo-oxidação, é a utilização do aditivo hidrotalcita. Este aditivo é um tipo de material cerâmico e age como sequestrante de ácidos que atua quimicamente na desativação do bromo, sem afetar a propriedade de retardância à chama do composto e faz com que o halogênio não afete ou afete de maneira reduzida as propriedades de resistência a raios ultravioleta, ópticas (alteração de cor) e térmicas.

A efetividade dos retardantes de chama halogenados, teoricamente, deveria aumentar na sequência:  $F < Cl < Br < I$ . Porém, dentre os halogênios, o bromo se destaca como mais efetivo devido à facilidade de gerar radicais livres que formarão o ácido halogenídrico correspondente. Por consequência os retardantes bromados necessitam de menor dosagem para apresentar efetividade no combate a chama e como ponto negativo é questionado sua toxidez e alto poder de corrosão de máquinas e equipamentos oriundos do ácido correspondente formado (DE PAOLI e RABELLO, 2013).

Os RC orgânicos não halogenados serão apresentados a seguir e, provam superioridade não somente em termos de alta performance, mas também no que diz respeito à boa interação com a matriz polimérica, o que é resultado de uma boa afinidade química. A área interfacial e o tipo de interação entre a fase dispersa (reforço) a fase contínua são dois fatores importantes para definição de propriedades do polímero (SUBASINGHE et al., 2016).

### ***2.2.3.2 Não halogenados***

Segundo Tirri, et al. (2016), novos retardantes de chama não halogenados estão sendo desenvolvidos com a finalidade de que haja a possibilidade de redução da dosagem, como no caso da sulfenamida que apresentou classificação VTM-2 (classificação de retardância conforme norma UL-94) em filmes de polipropileno com a reduzida aplicação de 0,5% a 1% de aplicação em massa.

Morgan (2014) investigou que diversos compostos de base fósforo são utilizados como RC em polímeros há muitas décadas. Discussões ambientais acerca da utilização de RCh têm sido responsáveis pelo aumento da utilização de compostos RCnh. A utilização de compostos de fósforo com outros produtos sinérgicos, tais como, nitrogênio, halogêneos e reforços orgânicos de escala nanométrica podem trazer alta capacidade de retardância em polímeros.

O estudo de Cichy (2013) utiliza fosfato de melanina como retardante de chama não halogenado, tendo encontrado bons resultados em polipropileno e em poliamida, como a redução do índice de fumaça e resultados positivos, conclusivos sob condições da norma UL-94.

Segundo Rault (2015), a eficiência dos fosfinatos em combinação com ciunaratos de melanina no polipropileno foi notável. A utilização de 6% desse aditivo sinérgico não halogenado é suficiente para encontrar redução da propagação do fogo, podendo ser mensurada por meio do ensaio de *limiting oxygen index* (LOI) e pelo método de calorímetro de cone, que fornece valores de liberação de calor de cada material polimérico.

Para Tolinski (2015), os sistemas de retardantes de chama à base de fósforo podem ser usados em poliolefinas e se decompõem a altas temperaturas gerando uma espuma carbonizada intumescente na superfície do plástico, que isola o restante do material plástico da propagação da chama. O comportamento térmico do PP melhora com a adição do composto antichama de nitrogênio/fósforo. Além de ser livre de halogênio, os retardantes de chama intumescentes têm a vantagem de baixa toxicidade, baixa corrosão e diminuição de gotejamento e derretimento (ADIVAREKAR et al., 2013).

Segundo Tolinski (2015), fósforos podem obter múltiplos estados de oxidação, o que torna difícil a tarefa de explicar seu mecanismo de ação. Para as poliolefinas um componente iniciador de carbonização é adicionado como um sinergista (no caso do presente estudo, o nitrogênio) para promover a espumação e reticulação (TIRRI, et al., 2016).

As aplicações de RC à base de fósforo variam entre teores de 20% a 35% para alcançar resultados V0 ou 5VA (classificações de resultados da análise de queima da norma UL 94). Geralmente, 20% é o mínimo aplicável em PP para alcançar algum tipo de classificação mínima de resistência à chama na UL 94, em outros casos a aplicação pode ser ainda maior, com teores entre 30% e 40% para alcançar a classificação V0 (MORGAN et al., 2012).

Os retardantes de chama são cada vez mais aplicados em âmbito mundial (CICHY, 2013). O presente estudo, em quatro de suas formulações, faz uso do retardante de chama não halogenado de característica intumescente, um composto à base de fósforo e nitrogênio.

### **2.2.3.3 Sinergistas**

Segundo Morgan et al. (2014), em diversos polímeros, a composição que melhor atua como sinergista é à base de halogênio e óxido de antimônio. Borato de amônia também é um sinergista conhecido, porém apresenta aplicações limitadas. Estudos encontraram resultados positivos entre compostos de halogênio com a atuação sinergista do fósforo, porém são estudos escassos e com pouca gama de polímeros com resultados positivos. O fósforo contribui com a diminuição dos compostos voláteis (TOLINSKI, 2015).

Outro grupo de sinergistas recentemente descoberto são os peróxidos e radicais livres utilizados como iniciadores. O efeito é de estender o tempo de residência entre os átomos de halogênio e os fragmentos de polímeros formados na pirólise, onde devem atuar os RC. Porém, por outro lado, os radicais livres podem acelerar o processo de decomposição do composto (MORGAN et al. 2014).

O presente estudo fez a utilização do agente sinergista fundamentado em trióxido de antimônio, para atuar em conjunto com o retardante de chama halogenado, tetrabromo bisfenol A. A utilização do agente sinérgico faz com que a quantidade de aplicação em massa do retardante de chama halogenado seja reduzida, de modo a interferir menos nas propriedades mecânicas e em paralelo é reduz o custo do composto final.

Outro sinergista presente no estudo é o nitrogênio que atua na redução da quantidade necessária de utilização dos compostos fundamentados em fósforo como RCnh. Acredita-se que o mecanismo dos retardantes de chama que possuem nitrogênio na estrutura atua na fase condensada, reticula a estrutura e forma uma estrutura carbonizada. A amônia é liberada nessas reações, logo, o fósforo parece apresentar melhor adesão ao polímero com a utilização do nitrogênio. Um mecanismo que acontece na fase gasosa é a liberação molecular de nitrogênio que dilui os produtos voláteis oriundos da decomposição (JOSEPH, 2010).

#### **2.2.4 Retardantes de chama e o meio ambiente**

Cao et al. (2016) frisam que os retardantes de chama à base de bromo foram desenvolvidos pela indústria química e utilizados desde os meados de 1970 em plásticos, têxteis, circuitos eletrônicos e outras aplicações para reduzir a taxa de queima de materiais poliméricos. Alguns desses tipos de RC ainda fazem parte de diversos desenvolvimentos em materiais poliméricos, eles têm grande tendência em acumular no tecido adiposo em animais e seres humanos, sendo absorvidos por meio da inalação de vapores, contato com a pele e consumo de alimentos contaminados. Os estudos mais intensos sobre o impacto e uso dos bromados deram início na década de 1990. Em humanos, os RC à base de bromo podem afetar a produção de hormônios da tireóide e causar efeitos adversos à saúde de crianças.

Como é sabido, os retardantes de chama são incorporados à cadeia dos materiais poliméricos. A implementação de diversas normas regulamentadoras deu razão à sistemática de estudo do impacto das substâncias químicas na qualidade de vida e saúde dos seres humanos, como do meio ambiente (CICHY, 2013).

Dentre as substâncias classificadas como perigosas, os RC ainda são amplamente utilizados. Produtos bromados à base de bisfenol são identificados como agentes PBT (persistentes, bioacumulativos, tóxicos). Na convenção de Estocolmo, sobre poluentes orgânicos persistentes, em 2009, ficou proibida a aplicação de alguns retardantes de chama halogenados em aplicações específicas, como aplicações em ambientes internos, o que foi reforçado posteriormente pela Polônia e, então, em toda Europa no ano de 2011. Existem alguns relatos de objeções quanto ao uso de alguns fosfatos orgânicos, mas isso ainda não gerou qualquer tipo de impedimento de mercado (BAR et al., 2015).

#### **2.2.5 Comportamento reológico**

Um meio de conhecer a característica com relação ao comportamento reológico de um composto polimérico pode ser realizado a partir do índice de fluidez ou taxa de volume de fusão, que por sua vez, são utilizados como ferramenta da qualidade para controlar características do material com relação à sua processabilidade, por exemplo durante o processo de extrusão, injeção ou outro (CANEVAROLO, 2007).

Compostos quando carregados com retardantes de chama não halogenados tendem a apresentar diminuição do índice de fluidez, apesar do índice de fluidez ser capaz de obter apenas um ponto da curva de viscosidade x cisalhamento, com temperatura e carga definidos, além de cisalhamento praticamente nulo (MORGAN et al., 2012).

Além de sua relevância durante o processamento, a reologia de um composto antichama também é importante no durante a exposição ao fogo. O que fica especialmente visível quando se realizam testes de inflamabilidade, como a queima vertical. Os polímeros que apresentam altos índices de fluidez, podem sofrer facilmente influência do calor e terem o desempenho dos produtos finais afetados negativamente. O gotejamento, derretimento e a propagação das chamas pela fusão do polímero que flui na área exposta ao fogo pode ocorrer. O desafio é então desenvolver um retardante suficientemente bom para proteger o polímero com relação ao fogo sem que afete negativamente seu desempenho durante o processamento (PAWELEC, 2014).

### 2.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE

O polipropileno é um dos termoplásticos mais utilizados atualmente, compreendendo uso nas mais variadas aplicações. A possibilidade de funcionalização por monômeros polares é uma forma efetiva de aumentar a polaridade do PP e, então, aumentar sua afinidade com materiais polares (OROMIEHIE, 2014).

A baixa polaridade resulta numa má dispersão de cargas particuladas no PP, para tal, é necessária a modificação do sistema para se alcançar boa interação e dispersão da carga. Para solucionar essa questão o agente compatibilizante é comumente utilizado e no estudo apresentado por Liaw et al (2008), onde notou-se um aumento do índice de fluidez nos compostos de PP com 20% de caulim e 5% de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA), o qual justifica o aumento da fluidez por conta do efeito plastificante causado pelo agente compatibilizante (DAVIS, 2017).

A possibilidade de funcionalização por meio de monômeros polares é uma maneira efetiva de aumentar a polaridade do PP e sua afinidade com outros materiais polares que podem trazer desenvolvimentos interessantes. Atualmente, esse tipo de polímeros graftizado têm sido bastante utilizados para promover a adesão entre diferentes componentes de blendas e compostos. O ácido succínico de polímeros graftizados com anidrido maleico são altamente

reativos e podem formar uma ligação covalente com estruturas e grupos terminais de polímeros polares. Desde que a graftização do polipropileno se tornou uma possibilidade interessante, o processo de funcionalização vem sendo amplamente estudado (OROMIEHIE,2014).

A compatibilização de blendas e compostos de PP é baseada na copolimerização ou graftização. Em ambos os casos, uma parte do compatibilizante deve ser miscível com a fase PP e a outra com o segundo componente (OROMIEHIE, 2014). Todos os compostos, sejam com cargas fibrosas ou particuladas, requerem boa interação entre o polímero e o reforço. Isso é necessário por razões mecânicas, para garantir uma transferência de esforços eficaz e não ocorrer a possibilidade de um ataque degradante nos espaços vazios na interface entre as diferentes fases. Sem que haja uma boa interação as cargas adicionadas podem agir como concentradores de tensão, causando diminuição da rigidez e resistência. Já que os polímeros não formam fortes ligações químicas com fases inorgânicas, a utilização de um terceiro componente que faça essa função é necessária (RZAYEV, 2011; OROMIEHIE, 2014). Kyu, Nwabunma (2008), explicam que compostos poliméricos são comumente reforçados com compostos inorgânicos. A interação entre esses materiais é normalmente mecânica. Devido à alta flexibilidade das poliolefinas em aplicações comuns, os esforços de cisalhamento na interface entre o polímero e o agente de reforço podem causar falha na ligação mecânica.

A função do agente de compatibilização é promover a interação entre a fase contínua do polímero e a fase dispersa que, por sua vez, pode ser aditivo, carga, agente de reforço ou outro polímero. Um dos tipos de agente de compatibilização mais utilizados é à base de poliolefina por enxertia de anidrido maleico (AM) ou com ácido acrílico (RABELLO e DE PAOLI, 2013).

Segundo Xanthos (2010), diferentes compatibilizantes têm sido utilizados. Estes podem ser ácido esteárico, silanos, zirconatos e titanatos que irão reagir nas duas fases aumentando sua interação. Segundo Karian (1999), o agente compatibilizante tem dupla funcionalidade para que seja capaz de ligar as duas fases por reagir com átomos de ambas as superfícies. O PP graftizado terá diferentes propriedades quando comparado ao original, devido à cisão de cadeias e diferente cristalização (KYU; NWABUNMA, 2008)

### 2.3.1 Atuação

Já que o polipropileno não possui grupos polares, a dispersão homogênea de partículas hidrofílicas no PP é bastante difícil. No entanto, a modificação no composto é necessária para que a carga tenha boa distribuição e interação na matriz de polipropileno (GARBIM, 2012). Por conta disso a modificação do sistema é necessária, assim, o agente de reforço e o PP possuem sua própria interação e distribuição. Estudos apontam que com a adição do PPgMA a viscosidade do composto apresenta redução, dependendo da quantidade de aplicação do aditivo. Estes estudos indicam que o agente compatibilizante atua de maneira secundária como um promotor de fluxo. Também se nota que o PPgMA afeta diretamente a temperatura de fusão do composto (DOGAN, 2012; RZAYEV, 2011; SHONAIKE e SIMON, 1999).

Agentes compatibilizantes são capazes de acoplar ao PP substratos inorgânicos, como cargas particuladas, fibras e microesferas de vidro, cerâmicas, poliamida, policarbonato, entre outros. Nos compostos, a compatibilização leva a efeitos de aumento de propriedades. Organosilanos (combinação de silicone e hidrogênio), assim como o PPgMA, são bastante utilizados. (MERONEK et al., 2007).

A cobertura da superfície do reforço com uma camada de polímero que é capaz de promover a interdifusão com a matriz provou ser muito eficaz tanto na transferência de esforço quanto na formação de uma interfase homogênea com boa deformação. Devido a sua maior polaridade, em alguns casos, o anidrido maleico ou o PP modificado com ácido acrílico se adsorvem na superfície da maioria dos reforços polares (FINK, 2005).

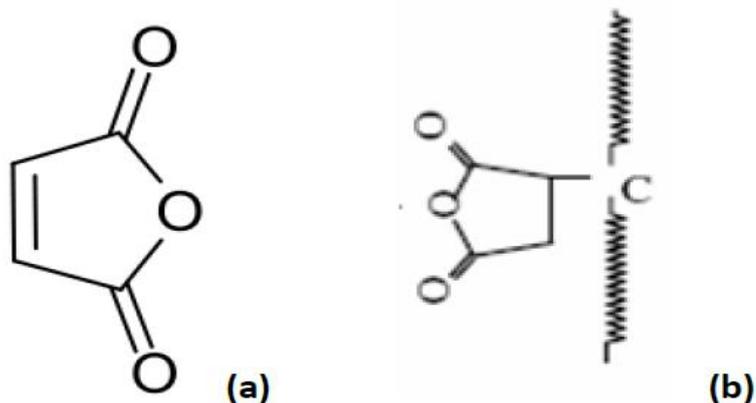
Segundo Mahendrakar (2010) a graftização além de aumentar a polaridade do PP, também aumenta a capacidade de interação interfacial. O PPgMA tem sido utilizada para diferentes aplicações como blendas poliolefinicos, como compatibilizante para adesão química com agentes de reforços e como camada adesiva para filmes multicamadas

Já para a adição de anidrido maleico por mistura física simples é funcional para propriedades de adesão, mas a aplicação deve ser alta, cerca de 5% em massa. Entretanto, para obter resultados mais significativos a utilização do PPgMA é mais indicada, com aplicação de aproximadamente 1% afim de obter adesão significativa (DOGAN, 2012).

Kocsis (1995), afirma que peróxidos orgânicos são iniciadores comuns na reação de graftização do PP. A decomposição térmica desses compostos, que são geralmente peróxidos e hidroperóxidos, levam a um aumento de polaridade e melhoria de propriedades adesivas.

Os agentes compatibilizante mais utilizados em poliolefinas são polialquilenos grafitizados com anidrido maleico (GARBIM, 2012). A estrutura química do material utilizado é representada na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura química do anidrido maleico (a) e estrutura química do polialquileno grafitizado com anidrido maleico (b)



Fonte: Markovitch et al, 2002.

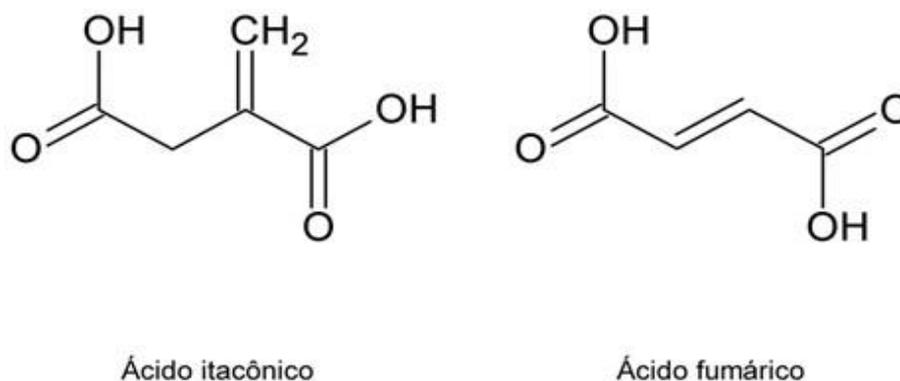
Dogan (2012) frisa que um dos agentes compatibilizantes mais utilizados é o silano, atua bem em resinas termofixas, e termoplásticos polares, porém não apresenta boa adesão em PP. A atuação de compatibilizantes em PP é mais difícil por se tratar de uma poliolefinas de natureza apolar. Para esta situação os aditivos mais utilizados são as poliolefinas modificadas, como o PPgMA.

Em suma, o uso da técnica de compatibilização, que resulta na formação de ligações covalentes, pode oferecer novas vantagens aos produtos, devido a menor sensibilidade do sistema nas etapas de processamento, sua combinação exclusiva de baixo custo, alta atividade, boa processabilidade, melhoria de propriedades, compatibilidade, adesão e impressão de poliolefinas, buscando agregar as boas propriedades de cada elemento ao produto final, do ponto de vista econômico é a técnica mais utilizada (XANTHOS, 2010; RZAYVEV, 2011).

Dentre os monômeros utilizados na modificação de polímeros, o anidrido maleico e substâncias similares a ele, como o ácido fumárico e ácido itacônico são os mais comumente utilizados. A Figura 10 apresenta as estruturas químicas de alguns destes monômeros. Os estudos referentes à graftização existem desde a década de sessenta, sendo que, em 1968,

inicia-se o estudo da graftização de anidrido maleico com polipropileno na presença de peróxido orgânico (RZAYEV, 2011; XANTHOS, 2010).

Figura 10 - Fórmulas estruturais planas de alguns monômeros utilizados para graftização de polipropileno



Fonte: Shi, 2006.

### 2.3.2 Alterações nas propriedades dos polímeros

É sabido que os agentes de reforços são mais rígidos que as matrizes poliméricas e por isso adicionam essa característica ao PP, por exemplo. Aprofundando-se na relação de incompatibilidade entre polímeros, existe a tentativa de misturar dois diferentes materiais poliméricos, estes são normalmente compatíveis, porém, nem sempre miscíveis, formando o que é conhecido como duas fases (GARBIM, 2012).

Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação, que pode ocorrer por incompatibilidade química e compromete as propriedades do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface carga-matriz (XANTHOS, 2010; DOGAN, 2012). A interação ou a intensidade da força de adesão entre um polímero e a carga pode ser avaliada por intermédio de testes de resistência à ruptura. A transferência das tensões acontece justamente onde o polímero faz contato com a carga, conhecida como região de interface polímero / carga (GARBIM, 2012).

Segundo Karian (1999), geralmente, grandes utilizações de anidrido maleico necessitam de também grandes utilizações de catalisadores durante a produção da enxertia em PP. Conseqüentemente, altos níveis de catalisadores terminarão por apresentar um polipropileno graftizado com baixa massa molecular, alta incorporação de AM e boa

graftização. A Tabela 6 apresenta quatro diferentes agentes compatibilizantes conhecidos do mercado e a interferência que causam no índice de fluidez de um determinado PP. O índice de fluidez é uma maneira simples de controlar a qualidade e massa molecular de um produto.

Tabela 6 - Efeito do anidrido maleico no índice de fluidez do PP

<b>Produto</b>	<b>Massa (%) AM</b>	<b>Índice de fluidez (g/10min)</b>
<b>PB 3001</b>	0,1	5
<b>PB 3002</b>	0,2	10
<b>PB 3150</b>	0,5	50
<b>PB 3200</b>	1,2	250

Fonte: Karian, 1999.

O lado indesejado da reação de graftização é justamente a redução da massa molecular do PP. Se a massa molecular do PP for baixa, o PP funcionalizado se torna quebradiço, com rigidez e resistência reduzida. Isso pode impactar negativamente no compósito final (RZAYEV, 2011).

Segundo Zhang et al. (2003), compostos com ótimas propriedades mecânicas são obtidos com adição de RCi (retardante de chama intumescente) em PP e promove uma boa retardância à chama, mas as propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração, diminuem drasticamente. Para promover melhor compatibilidade, parte do PP foi substituída pela adição de PPgMA e o resultado foi uma melhora significativa nas propriedades mecânicas, especialmente na resistência à tração.

### **2.3.3 Graftização do polipropileno**

Dogan (2012) explica que o método de enxertia de anidrido maleico no polipropileno é relativamente simples e barato. A cadeia principal e as cadeias de ramificação do PP enxertado são geralmente termodinamicamente incompatíveis.

Soares et al. (2006) afirmam que a obtenção do PPgMA pode ser por meio de extrusão ou solução. Usando essas técnicas e monômeros essencialmente funcionais e com grupos polares insaturados, como anidrido maleico, ácido maleico, ácido acrílico, ester maleico e esteárico, entre outros, além do uso de iniciador para promover a reação. Assim, a funcionalização ocorre, de modo a se tornar um agente compatibilizante. Documentaram-se,

também, reações de graftização iniciada por tratamento químico, foto-irradiação, técnica de radiação de alta energia, entre outras, como um dos meios mais versáteis para modificar polímeros (RZAYEV, 2011).

A graftização pode ser obtida por meio de um misto de técnicas, incluindo solução, temperatura e extrusão. O processo hoje muito utilizado por empresas transformadoras, consiste na reação entre um polipropileno homopolímero com anidrido maleico e um peróxido orgânico líquido (BOLGAR et al., 2008). Entretanto, algumas reações vêm acompanhadas de cisão de cadeias, as quais alteram as características reológicas do PP. Encontrar a condição ótima do processo de graftização é difícil, pois envolve diversas variáveis, tais como, tipo de peróxido a ser utilizado, quantidade de peróxido aplicada, concentração de anidrido maleico, tempo de reação, temperatura da reação, velocidade da rosca, sequência de adição dos reagentes e utilização ou não de estabilizantes (OROMIEHIE, 2014).

Segundo Berzin et al. (2013), de um modo geral propõe-se que o mecanismo simplificado é a formação de radicais livres pela decomposição do peróxido, que levará à abstração do hidrogênio aos radicais alquila e isso resulta na cisão da cadeia do PP, levando a cadeias curtas e a um novo radical alquila secundário. Uma molécula de AM pode ser enxertada no macrorradical, antes da cisão ou emitida a partir da cisão. Logo, um polímero graftizado estável é obtido pelo isolamento de hidrogênio e a reação de despropagação pode ser acompanhada por diversas reações secundárias que podem causar cisão de cadeia.

Segundo RZAYEV (2011), o anidrido maleico (AM) e seus análogos isoestruturais (ácido maleico, fumárico, citracônico, itacônico, e seus derivados de amida, imida, éster e nitrílico) como monômeros polifuncionais tem sido amplamente utilizado nas sínteses de macromoléculas reativas para auxiliar no alto desempenho de materiais de engenharia. Dogan (2012) afirma que o método de polimerização por meio de radicais livres é mais barato e o mais utilizado para a síntese da graftização do polipropileno, por ser um processo relativamente simples.

Quando a enxertia é realizada, é importante frisar a interferência do AM e da concentração de peróxido nas propriedades finais do PPgMA, especialmente na viscosidade. Quando o aumento da concentração do peróxido gera uma redução da massa molecular e viscosidade, o papel do AM é mais controverso, uma vez que o índice de fluidez aumenta

com a concentração de AM, porém após ultrapassar um “limite máximo”, pode causar diminuição desta propriedade reológica (BERZIN et al., 2013).

#### **2.3.4 Aplicações**

É comum a utilização do compatibilizante em compósitos de PP com celulose, onde melhorias na resistência à tração foi notada. A utilização do agente compatibilizante também ganhou espaço em aplicações com cargas de argilas organofílicas, bem como carbonato de cálcio, caulim, entre outras cargas particuladas, a fim de diminuir os espaços vazios dos compósitos e, por consequência, aumentar os valores de resistências mecânicas. Os compósitos de madeira, também conhecidos como WPC (*Wood Plastic Compound*) também têm espaço definido para a utilização de agentes compatibilizantes, uma vez que suas propriedades de adesão, retenção de água, resistências mecânicas e propriedades ópticas são sensivelmente melhoradas com a utilização do aditivo. A utilização do PPgMA, porém, ainda é maior em compósitos que fazem uso de fibras, como fibras naturais, fibras de vidro, entre outras (DOGAN, 2012)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa seção visa apresentar os materiais, equipamentos, procedimentos de obtenção das amostras e a caracterização das mesmas.

#### 3.1 MATERIAIS

Os procedimentos experimentais, assim como as análises referentes a este trabalho foram realizadas na empresa Plásticos Novacor, no Laboratório de Análises da empresa Aditive Plásticos, e no Laboratório de Materiais do Centro Universitário FEI.

Para realização desse estudo utilizou-se como matriz polimérica o PP homopolímero PP H301, proveniente da empresa nacional Braskem e doado pela empresa Aditive Plásticos Ltda.. Em sua descrição pode-se encontrar que é um polipropileno homopolímero de média fluidez, aditivado para uso geral. Além de boa processabilidade e bom balanço de propriedades como rigidez e resistência ao impacto. A Tabela 7 apresenta suas principais propriedades citadas pelo fabricante em seu folheto técnico.

Tabela 7 - Propriedades típicas do PP H301

Propriedades	Métodos ASTM	Unidades	Valores
<b>Índice de fluidez (230 °C / 2,16 kg)</b>	D 1238	g/10 min	10
<b>Densidade</b>	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
<b>Resistência à tração no escoamento</b>	D 638	MPa	34
<b>Alongamento no escoamento</b>	D 638	%	11
<b>Res. ao impacto Izod 23 °C (c/ entalhe)</b>	D 256	J/m	25
<b>Temp. de amolecimento Vicat (10 N)</b>	D 1525	°C	153

Fonte: Braskem, 2017.

O retardante de chama halogenado utilizado foi o T7200<sup>®</sup> fornecido pela empresa Aditive Plásticos, que é basicamente um combinado, na proporção 3:1, de tetrabromo bisfenol A, com 68% de bromo e trióxido de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com 96% de pureza. O produto, T1420<sup>®</sup> é encontrado na forma de pó branco.

O retardante de chama não halogenado utilizado foi o Uniplex 44-94<sup>®</sup>, produzido pela Lanxess. Livre de halogêneos e encontrado na forma de pó branco, o aditivo é uma combinação que conta com 15,7% de fósforo e 27% de nitrogênio, a fim de formar um aditivo

intumescente de alta retardância. Os retardantes foram escolhidos por serem amplamente utilizados e indicados por dois dos maiores fabricantes de retardantes do mercado para aplicação em PP.

O agente compatibilizante Adibond<sup>®</sup>, também fornecido pela Aditive plásticos, tem por base PP graftizado com 1,5% de anidrido maleico e é encontrado na forma de grânulos amarelados, com índice de fluidez de 150 g/10 min.

### 3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As formulações foram desenvolvidas com base em conhecidos compostos retardantes de chama poliolefinicos. As diferentes formulações são encontradas na Tabela 8. Desenvolveram-se diferentes misturas para melhor análise do efeito causado pelo agente compatibilizante, em diferentes concentrações, quando utilizados em conjunto com os aditivos retardantes de chama em um único teor cada.

Tabela 8 - Formulações utilizadas no estudo

Amostras	Identificação	PP Homo (%)	RC H (%)	RC NH (%)	AC (%)
<b>PP virgem</b>	PP sem RC e sem PPgMA	100	-	-	-
<b>PP H0</b>	PP + 18% RC halog. + 0% PPgMA	82	18	-	-
<b>PP H5</b>	PP + 18% RC halog. + 5% PPgMA	81,1	18	-	0,9 (5% da carga)
<b>PP H10</b>	PP + 18% RC halog. + 10% PPgMA	80,2	18	-	1,8 (10% da carga)
<b>PP H15</b>	PP + 18% RC halog. + 15% PPgMA	79,3	18	-	2,7 (15% da carga)
<b>PP NH0</b>	PP + 27% RC não halog. + 0% PPgMA	73	-	27	-
<b>PP NH5</b>	PP + 27% RC não halog. + 5% PPgMA	71,65	-	27	1,35 (5% da carga)
<b>PP NH10</b>	PP + 27% RC não halog. + 10% PPgMA	70,3	-	27	2,7 (10% da carga)
<b>PP NH15</b>	PP + 27% RC não halog. + 15% PPgMA	68,95	-	27	4,05 (15% da carga)

Fonte: Autor

As formulações foram previamente discutidas de forma que a comparação entre os RCs e a utilização do agente compatibilizante sejam o maior enfoque. Os diferentes teores da

poliolefina funcionalizada, PPgMA, foram determinados com relação à quantidade de carga do retardante de chama utilizada no composto, variando em três diferentes concentrações, a saber, 5%, 10% e 15%. Já as dosagens dos retardantes de chama foram indicadas pelos fornecedores como a quantidade mínima necessária para alcançar a classificação V0 no ensaio de inflamabilidade (em conformidade à norma UL 94), como é notado, a dosagem dos compostos halogenados é menor com relação à dosagem utilizada nos compostos livres de halogênios. Assim, a busca pela quantidade ótima de uso do agente compatibilizante se faz necessária, bem como a comparação da interferência nas propriedades de engenharia do PP causada pelos diferentes retardantes.

### 3.2.1 Extrusão

As 9 (nove) diferentes formulações foram pesadas em balança com a massa total de 3 kg cada. A mistura dos componentes sólidos da formulação foi realizada de forma manual, por tamboreamento, em tempo pré-determinado para melhor homogeneização.

Para obtenção das misturas extrudadas, utilizou-se a extrusora dupla-rosca 20 mm, Theysohn L/D 40 (Figura 11), situada no laboratório de desenvolvimento da empresa Plásticos Novacor, com 5 zonas de aquecimentos e em todo o processo o perfil de temperatura utilizada foi de 175 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C e 200°C.

Figura 11 - Máquina Extrusora Theysohn com L/D = 40



Fonte: Autor

Manrich (2005) explica que a extrusora tem o papel de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o material polimérico. A rosca protagoniza o papel mais importante numa extrusora, pois aquece o material por trabalho mecânico (não necessitando apenas de meios externos de aquecimento), além de ser responsável pela boa homogeneização, plastificação e vazão do material.

A extrusão iniciou-se com o processamento da resina virgem (PP virgem) para estabilização dos parâmetros e, em seguida, processaram-se os compostos não halogenados, seguindo a ordem sem agente compatibilizante até a formulação não halogenada com maior teor de agente compatibilizante (PP NH0, PP NH5, PP NH10, PP NH15). A mesma ordem prevaleceu para a extrusão dos compostos que fazem uso do retardante de chama halogenado (PP H0, PP H5, PP H10, PP H15), ou seja, compostos com menor concentração de agente compatibilizante para os compostos com maior concentração, ambos resfriados em banheira com água industrial.

### **3.2.2 Injeção dos corpos de prova**

Para injeção dos corpos de prova de tração, flexão, inflamabilidade e impacto, foi utilizada a máquina Battenfeld HM 60/350, do laboratório de polímeros da FEI. A sequência de injeção foi a mesma citada para o processo de extrusão.

Após definidos os parâmetros de injeção dos corpos de prova a partir do PP virgem, não houve alteração em nenhum dos parâmetros para a injeção das outras formulações.

Dentre os parâmetros utilizados, pode-se citar:

- a) As temperaturas utilizadas foram, da zona de alimentação até o bico de injeção, 200, 210, 215 e 220 °C;
- b) Utilizou-se temperatura de molde de 50 °C;
- c) A pressão de injeção aplicada foi de 800 bar e de recalque 560 bar;
- d) O volume de injeção aplicado foi de 6,99 cm<sup>3</sup>;
- e) Tempo de resfriamento utilizado foi de 20s;
- f) O tempo total de ciclo foi de 33,71s.
- g) Posteriormente os corpos de prova foram acondicionados em laboratório com temperatura e umidade controladas.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os diferentes compostos foram caracterizados por ensaios físicos, químicos, mecânicos, térmicos, reológicos e morfológicos, os quais serão descritos a seguir.

#### 3.3.1 Índice de fluidez

O índice de fluidez é uma medida de fluxo, que auxilia tanto no controle de qualidade de produtos, quanto no processamento e aplicação. O índice de fluidez representa uma medida isolada do comportamento reológico do material, é importante ressaltar que durante o processamento as taxas de cisalhamento podem ser 1000 vezes maior que o cisalhamento sofrido no plastômetro (MANRICH, 2005).

Os ensaios de índice de fluidez (IF) foram realizados segundo a norma ASTM D 1238, em plastômetro microprocessado, modelo MI-1, marca DSM Instrumentação Científica. Utilizou-se o método de medida de vazão automática com cinco medições, temperatura de operação de 230 °C e carga de 2,16 kg, onde para cada amostra realizou-se 03 (três) diferentes análises.

#### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Dentre as principais ferramentas para estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais está a microscopia eletrônica. Enquanto o microscópio óptico (OM) usa luz para formação da imagem, os microscópios eletrônicos utilizam feixe de elétrons. Assim sendo, os microscópios eletrônicos apresentam vantagens como, por exemplo, a melhor resolução de imagens (CANEVAROLO, 2007).

Os corpos de prova utilizados na análise foram aqueles rompidos durante o ensaio de resistência ao impacto. Os mesmos foram fixados em um porta-amostra com fita de carbono dupla face e revestidos com ouro em metalizador LEICA modelo EM ACE 600, para posterior análise no microscópio eletrônico de varredura TESCAM modelo VEGA 3 LMU, da escola SENAI “Mário Amato”. O objetivo foi verificar a alteração causada na matriz polimérica a partir da utilização de diferentes aditivos em diferentes concentrações.

A partir da irradiação de elétrons há a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, de raios X, entre outros. Os microscópios eletrônicos de varredura normalmente possuem detectores de elétrons retroespalhados e secundários para obtenção de imagens, as quais são muito utilizadas no estudo de materiais (CANEVAROLO, 2007).

### 3.3.3 Ensaios mecânicos

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas, geralmente, pelos seguintes parâmetros: módulo de elasticidade e resistências à tração, à flexão, ao impacto e à fadiga (CALLISTER, 2008). Os materiais poliméricos sofrem alterações térmicas, por isso os ensaios foram realizados em ambientes com temperatura e umidade relativa do ar controladas.

#### a) Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios, marca Instron 5567 (Figura 12). A metodologia utilizada foi baseada na norma ASTM D 638, utilizando-se velocidade de tração de 50 mm/min em todos os 10 (dez) corpos de provas.

Figura 12 – Máquina Universal de Ensaio Instron 5567



Fonte: Autor

O ensaio de tração é um dos mais relevantes ensaios mecânicos para materiais poliméricos. Apresenta além da resistência, a resistência sob tensão, alongamento, entre outros parâmetros (MANRICH, 2005).

b) Ensaio de Flexão

Segundo Canevarolo (2007), o método mais utilizado nos ensaios de flexão é o que utiliza o carregamento em um sistema com três pontos e segue a norma ASTM D 790. Os ensaios mecânicos de flexão, bem como os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio, marca Instron, modelo 5567. A metodologia utilizada foi de carregamento num sistema com três pontos, com velocidade de ensaio de 1,3 mm/min. Foram utilizados 10 (dez) corpos de prova injetados conforme norma ASTM D 790. Teve-se por objetivo analisar o comportamento deformacional da amostra de PP virgem e demais formulações.

c) Ensaio de Impacto

Os ensaios mecânicos de impacto foram realizados em aparelho para ensaios de impacto em materiais plásticos modelo XJC-25 D, marca NZ Philpolymer. A metodologia utilizada foi baseada na norma ASTM D256, utilizando pêndulo de carga de 4J e ângulo de 160°. Foram utilizados 10 (dez) corpos de prova injetados, confeccionados e entalhados de acordo com a norma correspondente.

### 3.3.4 Ensaio térmico

Três critérios devem ser considerados para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica, são elas: a medição de uma propriedade física, a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura e a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura (CANEVAROLO, 2007).

a) Análise por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados com base na norma ISO 11357 (CANEVAROLO, 2007). As corridas foram realizadas de temperatura ambiente até 200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de gás nitrogênio. Foram utilizadas amostras com massa de 5 a 10 mg. A máquina utilizada foi modelo Q600, marca TA Instruments.

b) Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a análise é executada sob um programa controlado de temperatura.

Os ensaios de TGA foram realizados com base na norma ISO 11358 (CANEVAROLO, 2007). As corridas foram realizadas de temperatura ambiente até 600°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de gás nitrogênio. Foram utilizadas amostras com massa de 10 a 20 mg. A máquina utilizada foi modelo Q20, marca TA Instruments.

c) Temperatura de Deflexão ao calor (HDT)

Os ensaios de HDT são utilizados para avaliar a temperatura máxima de trabalho de um determinado material. As análises foram realizadas com base na norma ISO 75 (CANEVAROLO, 2007), máquina utilizada da marca Instron.

### 3.3.5 Inflamabilidade

Os ensaios de inflamabilidade foram realizados em máquina de testes de inflamabilidade, modelo Cabine UL – A4 (Figura 14), conforme a norma UL94. Utilizou-se o método padrão da norma com sete amostras em cada formulação.

O ensaio de inflamabilidade consiste em fixar o corpo de prova verticalmente num suporte de fixação, a qual está 30 mm distante do algodão (com massa 0,08 g), que é colocado

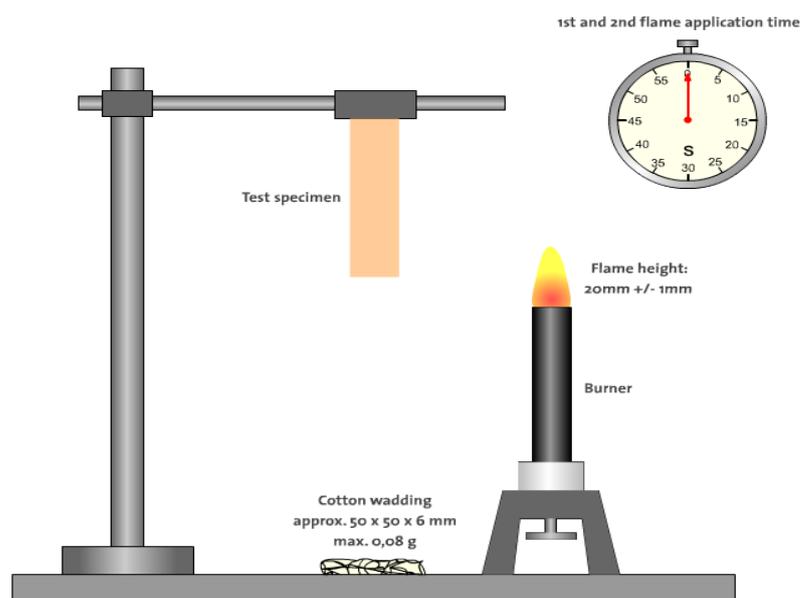
na base inferior da cabine. A Tabela 9 e a Figura 13 apresentam a interpretação para realização na análise e definição da classificação dos resultados de inflamabilidade.

Tabela 9 – Condição dos resultados para classificação de Inflamabilidade

Condições	Classificação		
	V0	V1	V2
<i>Afterflame</i> para cada corpo de prova (t1 ou t2)	< 10 s	< 30 s	< 30 s
<b>Total afterflame</b> (t1 + t2 para os 5 corpos de prova)	< 50 s	< 250 s	< 250 s
<i>Afterflame</i> + <i>Afterglow</i> para cada corpo de prova após a 2ª aplicação	< 30 s	< 60 s	< 60 s
<i>Afterflame</i> de qualquer corpo de prova atingiu a garra de fixação	Não	Não	Não
O algodão queimou quando atingido pelas partículas que se desprenderam do corpo de prova	Não	Não	Sim

Fonte: Autor “adaptado de” Norma UL 94, 2013.

Figura 13 - Representação da análise de inflamabilidade (UL 94 - método vertical)



Fonte: UL 94, 2013.

A chama acionada possui 20 mm (chama azul), sendo desses 20 mm, apenas 10 mm de chama atingem o corpo de prova. A chama é colocada por 10s, caso haja a extinção a chama é colocada novamente por mais 10s. Os seguintes resultados devem ser observados e registrados na folha de resultados:

a) Tempo de extinção da chama no corpo de prova após a primeira aplicação da chama - t1.

- b) Tempo de extinção da chama no corpo de prova após a segunda aplicação da chama -  $t_2$ .
- c) Tempo de extinção da incandescência após a aplicação da segunda queima –  $t_3$ .
- d) Se as chamas provenientes da queima do corpo de prova atingiram ou não a garra de fixação do corpo de prova.
- e) Se houve desprendimento de partículas do corpo de prova durante a queima ( $t_1$  e  $t_2$ ) e se estas queimaram ou não o algodão (UL 94, 2013).

Figura 14 – Cabine de Inflamabilidade



Fonte: Autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta, compara e discute os resultados encontrados nas diferentes caracterizações realizadas nos compostos desenvolvidos.

### 4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

A caracterização do índice de fluidez visa determinar propriedades de fluxo dos materiais e é amplamente utilizada pela indústria, por seu fácil manuseio e controle para direcionar o possível comportamento polimérico durante o processamento. A Tabela 10, bem como a Figura 13 apresentam os resultados encontrados para os materiais estudados.

O índice de fluidez dos materiais é afetado diretamente quando há a utilização de aditivos. Segundo De Paoli e Rabello (2013), o procedimento de enxertia de anidrido maleico no PP utilizando peróxidos orgânicos, pode levar a consequências indesejadas. No caso do PP a presença de radicais livres pode provocar cisão de cadeias, reduzindo sua massa molar e aumentando o índice de fluidez do fundido.

Tabela 10 - Resultados do Índice de Fluidez das amostras analisadas

Formulações	Significado da nomenclatura	Média (g/10 min)	Desvio Padrão (g/10 min)
<b>PP VIRGEM</b>	PP sem RC, nem PPgMA	9,53	0,06
<b>PP H0</b>	PP + 18% RC halogenado + 0% PPgMA	10,97	0,15
<b>PP H5</b>	PP + 18% RC halogenado + 5% PPgMA	10,13	0,23
<b>PP H10</b>	PP + 18% RC halogenado + 10% PPgMA	9,83	0,06
<b>PP H15</b>	PP + 18% RC halogenado + 15% PPgMA	10,07	0,12
<b>PP NH0</b>	PP + 27% RC não halogenado + 0% PPgMA	10,33	0,06
<b>PP NH5</b>	PP + 27% RC não halogenado + 5% PPgMA	9,53	0,12
<b>PP NH10</b>	PP + 27% RC não halogenado + 10% PPgMA	9,57	0,32
<b>PP NH15</b>	PP + 27% RC não halogenado + 15% PPgMA	9,37	0,15

Fonte: Autor

Numa comparação inicial entre o PP virgem e o PP H0, que contém 27% de RC NH e 0% de agente compatibilizante, observa-se um aumento de 15% no IF. Pela presença da carga, esperaria se uma diminuição do índice de fluidez, pelo fato do mesmo dificultar o fluxo do fundido, conforme encontrado no o estudo de Plentz et al. (2004). Eles observaram diminuição do índice de fluidez com a utilização do retardante de chama não halogenado à

base de alumina tri-hidratada (ATH) no polipropileno, sendo que com cerca de 20% em massa de ATH a redução do índice de fluidez chegou a aproximadamente 34%. Essa diminuição foi atribuída ao alto teor de aplicação da carga particulada do retardante de chama.

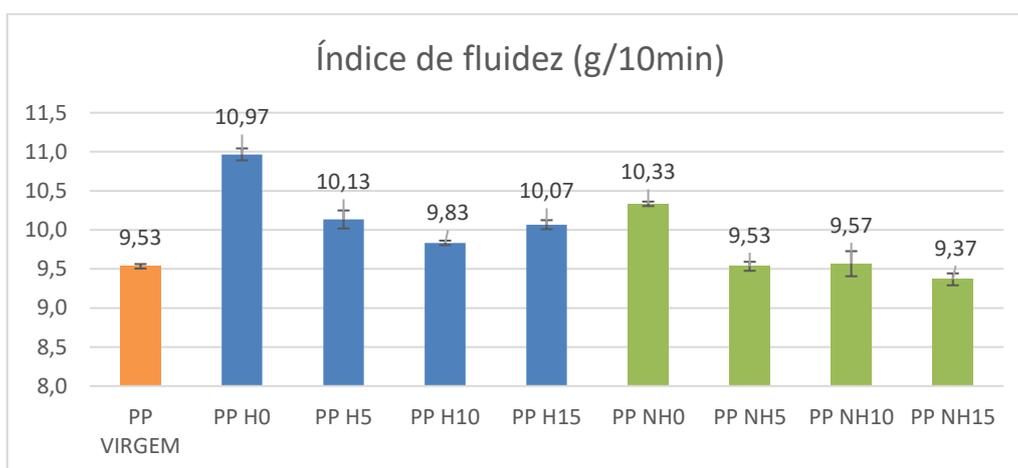
Conforme ferramenta estatística de análise de dados, ANOVA, as formulações halogenadas que fizeram uso do agente compatibilizante apresentaram resultados similares levando em consideração 5% de significância entre os valores, PP H5, PP H10 e PP H15. Em paralelo, as formulações que fizeram uso dos retardantes livres de halogênio, também apresentaram resultados similares conforme ferramenta ANOVA, conforme podemos observar na Tabela 11. Também por meio da ferramenta ANOVA, notou-se igualdade nos valores de fluidez dos compostos não halogenados que fizeram uso do agente compatibilizante com o PP virgem.

Tabela 11 - Efeito dos diferentes retardantes de chama e compatibilizante no índice de fluidez

Amostras	Valor-P
PP H5 / PP H10 / PP H15	0,1138129
PP NH5 / PP NH10 / PP NH15	0,5169073
PP virgem / PP NH5 / PP NH10 / PP NH10	0,5873905

Fonte: Autor

Figura 15 - Representação gráfica dos valores de Índice de fluidez das amostras analisadas



Fonte: Autor

O aumento observado no presente trabalho pode indicar um efeito plastificante ou lubrificante do retardante de chama à base de bromo. Segundo Matzen et al. (2015), aditivos retardantes de chama podem agir como cargas de reforço ou plastificantes, o que no segundo caso pode causar um aumento do índice de fluidez do composto polimérico. Notou-se, porém, que apesar dos diversos relatos em estudos e livros de aumento do fluxo causado pela aplicação do PPgMA, que a utilização do agente compatibilizante não causou aumentos significativos nas formulações em que foi aplicado. Logo, PP H5, PP H10 e PP H15 apresentaram aumento de aproximadamente 3% em relação ao PP virgem.

Segundo Matzen et al. (2015), o uso de retardante de chama a base de bromo, decabromo difenila, causou um efeito de maior gotejamento no polipropileno comportamento resultante da redução da viscosidade quando as amostras são submetidas à altas temperaturas.

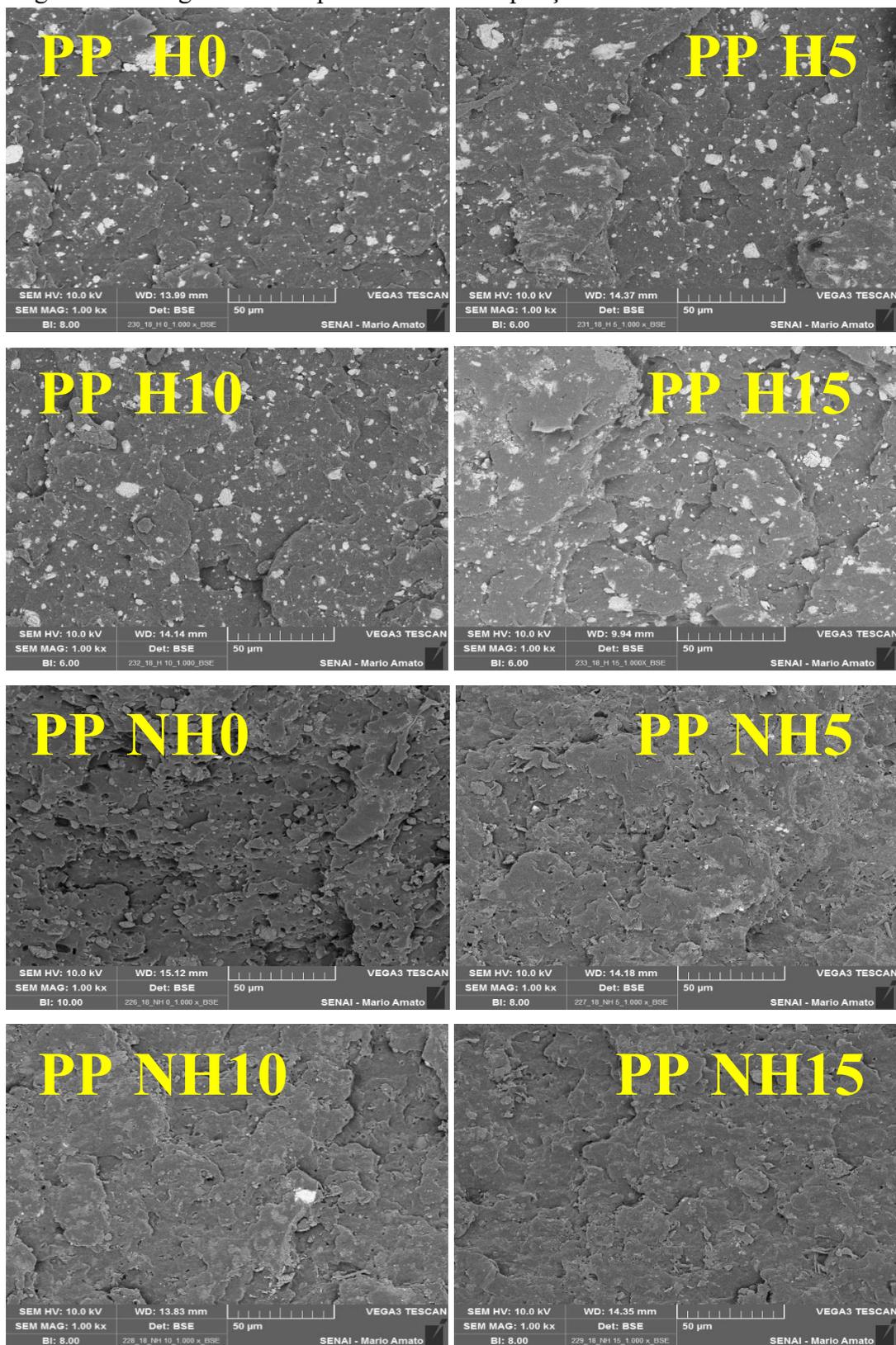
Um comportamento similar foi notado na comparação entre PP virgem e PP NH0, onde o retardante de chama à base de fósforo e nitrogênio causou aumento de valor do índice de fluidez em 7,3%. Novamente, com a utilização do agente compatibilizante houve uma queda no índice de fluidez em relação ao PP NH0, para valores próximos do PP virgem. Ou seja, tanto para o retardante de chama halogenado como o não halogenado, a adição do agente compatibilizante levou a valores de índice fluidez próximos do valor do material não aditivado (PP virgem), uma hipótese é a maior adesão das moléculas causada pelo PPgAM.

Os resultados apresentados mostraram semelhança no comportamento dos retardantes de chama. Notou-se aumento do valor do índice de fluidez com aplicação dos retardantes de chama em relação ao PP virgem e uma ligeira diminuição com a aplicação do segundo aditivo, PPgMA, em relação às formulações com retardantes e diferenças pouco significativas quando comparadas à amostra base, no caso, PP virgem.

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

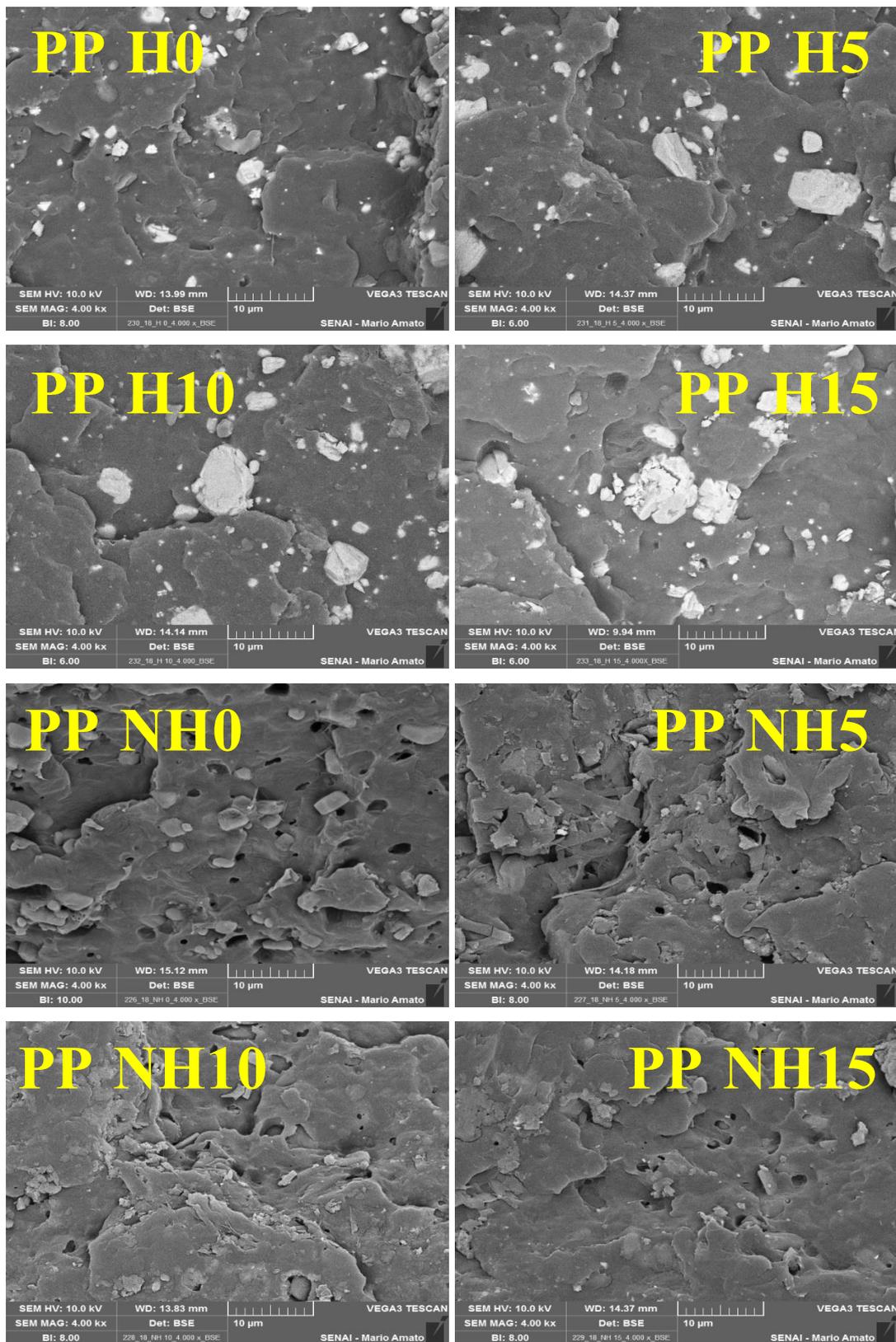
As imagens encontradas a partir do MEV seguem em ampliações de 1.000x (Figura 16) e 4.000x (Figura 17).

Figura 16 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 1.000 vezes



Fonte: Autor

Figura 17 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 4.000 vezes



Fonte: Autor

A partir das micrografias das superfícies de fratura dos compostos produzidos observa-se a interação entre as cargas dos retardantes de chama e a matriz polimérica, que apresentaram diferentes formas e tamanhos em distribuições e dispersões não lineares. As imagens com ampliação de 1.000 vezes apresentaram que houve uma boa distribuição das fases dispersas tanto halogenada quanto livre de halogênios, porém os retardantes de chama halogenados são notados mais facilmente como pequenos pontos brancos nas imagens.

Nota-se, com a ampliação de 4.000x, que as formulações halogenadas apresentaram fase dispersa com baixo grau de dispersão, muitos aglomerados que podem causar a propagação de trincas e justificar a redução de propriedades mecânicas como resistência à tração e resistência à flexão, por exemplo, além de não evidenciar alteração na superfície das fraturas. Ainda com relação aos compostos halogenados, as formulações que tiveram PPgMA adicionados à formulação, não apresentaram alterações visíveis de modo significativo. Já os compostos não halogenados apresentam vazios mais significativos nas imagens, numa comparação do PP NH0 com as demais formulações livres de halogênio, nota-se que a incidência desses vazios diminui com o aumento da aplicação de PPgMA na estrutura, como pode ser notado na formulação PP NH15, por exemplo. Isso indica que o PP graftizado atuou de maneira a acentuar a interação entre as diferentes fases dos compostos PP NH5, PP NH10 e PP NH15, além de reduzir os desníveis notados na superfície da fratura em comparação aos compostos halogenados.

#### 4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Os termogramas de aquecimento foram obtidos para o PP virgem e demais formulações. A utilização do 1º ciclo se deu pelo intuito de comparar o histórico térmico das amostras com os resultados das propriedades mecânicas encontradas. Os resultados são apresentados na Tabela 12 e foram obtidos a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ), por sua vez, foi obtido a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m \times 100}{\omega \times \Delta H_m^\circ}$$

Onde,  $\Delta H_m$  é o valor da entalpia de fusão da amostra 100% cristalina (teórico) de 207 J/g, conforme informação encontrada no Rawlings (2009).

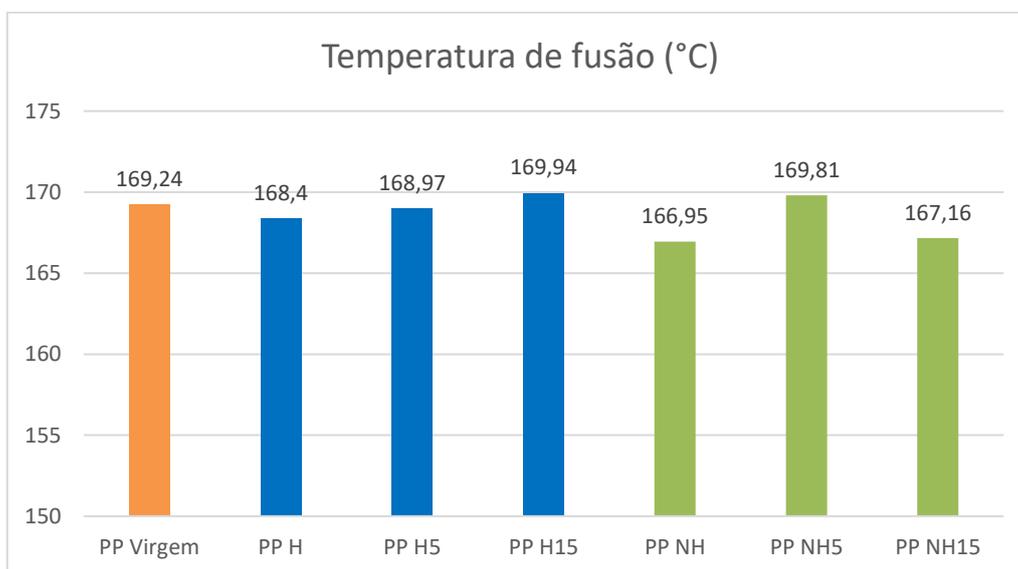
Tabela 12 - Resultados de DSC do PP virgem e demais formulações

Formulação	Fração de PP ( $\omega$ )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Grau de Cristalinidade $X_c$ (%)
PP virgem	100%	169	109,1	52,71
PP H0	82%	168	95,11	56,03
PP H5	81,1%	169	98,88	58,90
PP H15	79,3%	170	97,61	59,46
PP NH0	72%	167	83,75	56,19
PP NH5	70,6%	170	75,85	51,90
PP NH15	67,8%	167	84,58	60,27

Fonte: Autor

A Figura 18 mostra que a temperatura de fusão do PP virgem sofre pequenas alterações, as quais não devem ser consideradas relevantes. Isto indica que a utilização do retardante de chama halogenado, bem como a adição do agente compatibilizante à base de anidrido maleico não interfere na temperatura de fusão de modo a causar alteração significativa dessa propriedade.

Figura 18 - Representação gráfica da temperatura de fusão das amostras analisadas



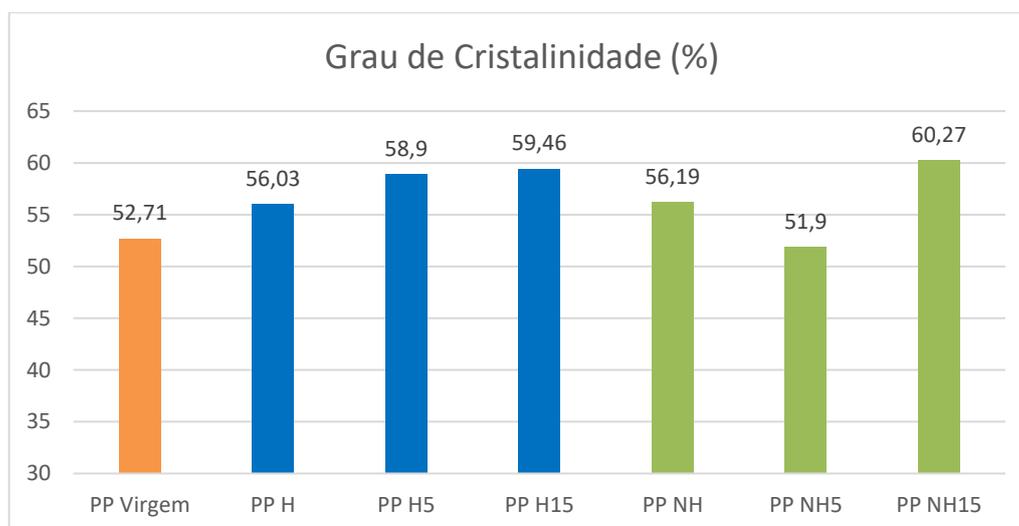
Fonte: Autor

Quando a comparação é realizada com os compostos não halogenados o resultado é bastante semelhante aos halogenados, uma vez que não apresentaram alterações significativas

na temperatura de fusão, com relação ao PP virgem. Conclui-se, portanto, que a utilização de ambos os retardantes de chama, como também a utilização do agente compatibilizante nos compostos antichamas nessas condições, não causam alterações significativas na  $T_m$  dos compostos em PP.

O grau de cristalinidade (Figura 19) é responsável por impactar diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. Observa-se que a adição de ambos os RCs resultam em aumento igual no grau de cristalinidade, em torno de 6%, em relação ao PP virgem, embora os teores destes RCs sejam diferentes. Supõe-se então que estes aditivos tenham atuado com agente nucleante no PP, acelerando e aumentando a cristalização de PP. Sabe-se que cargas minerais podem iniciar a cristalização em matrizes termoplásticas, mudando a sua morfologia (MENCZEL, 1983), ou podem impedir a cristalização, resultando em estruturas mais desordenadas (MAUER, 1982).

Figura 19 - Representação gráfica do grau de cristalinidade das amostras analisadas



Fonte: Autor

O teor de cristalinidade da amostra PP H0 apresentou aumento de 6% quando comparado com o PP virgem e esse aumento é proporcional ao aumento da aplicação de agente compatibilizante, onde as amostras PP H5 e PP H15 apresentaram aumento de 11% e 12%, respectivamente.

Os compostos que fizeram uso do RCnh apresentaram variação no valor de teor de cristalinidade, uma vez que a amostra PP NH0 apresentou aumento de 6,6% em relação ao PP

virgem, porém a amostra PP NH5 teve o resultado menor que o PP virgem com redução de aproximadamente 1,5% e, contrariamente ao PP NH5, a formulação PP NH15 teve um aumento de 14,3% do teor de cristalinidade em relação a amostra PP virgem. Contrariamente ao esperado, houve uma redução no grau de cristalinidade do PP NH5, uma vez que o resultado da amostra NH possui valor de 56% e a amostra NH15 60%, esperava-se que a amostra PP NH5 tivesse valor intermediário, conforme observado nos compostos halogenados. Portanto, há a necessidade de um estudo mais aprofundado com relação às propriedades térmicas.

Verificou-se que a utilização dos retardantes de chama, tanto halogenado, quanto não halogenado, causaram aumento do valor de grau de cristalinidade, pressupõe-se que os retardantes atuaram de maneira secundária como uma espécie de agente nucleante, acelerando e aumentando a cristalização do polipropileno. O aditivo agente compatibilizante também impacta diretamente no aumento do valor de  $X_c$  devido a um possível efeito nucleante de acelerar a formação esferulítica do polipropileno. Os compostos halogenados apresentaram aumentos mais significativos com a utilização do compatibilizante, um bom resultado também foi notado nos compostos livres de halogênios, porém neste caso há a necessidade de buscar a quantidade ótima de uso para que estes apresentem efeito sinérgico (PP NH15) e não sejam afetados de modo antagônico.

#### 4.4 TERMOGRAVIMETRIA

A Tabela 13 e a Figura 20 apresentam os resultados encontrados sob solicitação térmica da análise termogravimétrica dos compostos de polipropileno reforçados com os diferentes tipos de retardantes de chama, com e sem a utilização do agente compatibilizante, bem como a formulação do polipropileno virgem.

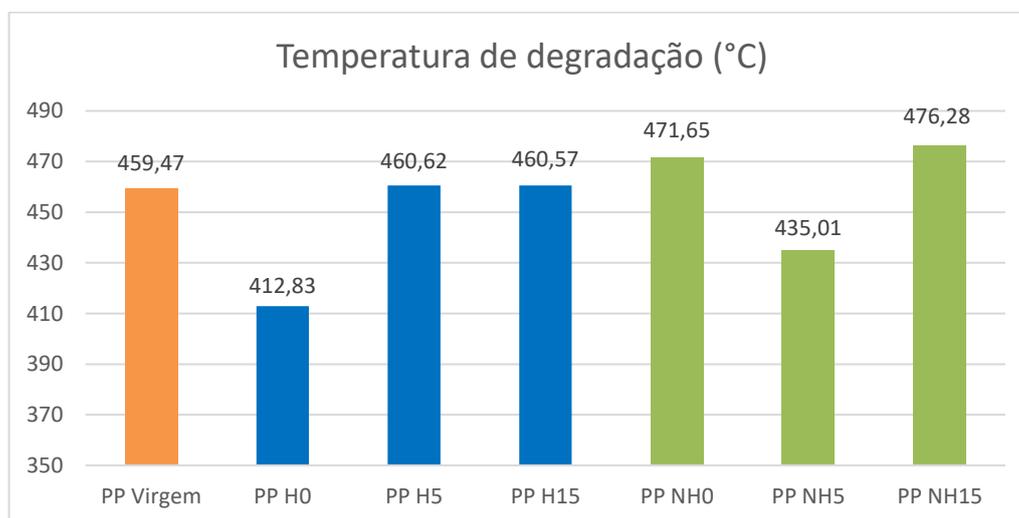
A análise dos resultados obtidos a partir do ensaio de TGA mostra que a quantidade de resíduos encontrada nas amostras halogenadas não passaram de 1%, ao passo que as amostras dos compostos não halogenados apresentaram resíduos de cerca de 8% a 14%, indicando que uma quantidade alta do RCnh não volatiliza em temperatura até 600 °C.

Tabela 13 - Valores de termogravimetria do PP virgem e demais formulações

Amostras	Resíduo (%)	Temperatura de início de degradação (°C)
<b>PP virgem</b>	0,16	459,47
<b>PP H0</b>	0,34	412,83
<b>PP H5</b>	0,79	460,62
<b>PP H15</b>	0,99	460,57
<b>PP NH0</b>	8,95	471,65
<b>PP NH5</b>	14,14	435,01
<b>PP NH15</b>	11,33	476,28

Fonte: Autor

Figura 20 – Representação gráfica dos valores de temperatura de degradação



Fonte: Autor

Além disso, notou-se que há uma aceleração da etapa de degradação quando se compara o PP virgem com o PP H0, a redução é de 10% do valor. Essa variação de temperatura encontrada é resultante da instabilidade térmica causada pelo retardante de chama, que é responsável por promover a reação de decomposição do PP, porém, a utilização do agente compatibilizante se mostrou de grande utilidade ao estabilizar a temperatura de degradação dos demais compostos halogenados que não apresentaram alteração no valor da propriedade de TGA em comparação ao PP virgem.

Para Kim et al (2007) a utilização de PPgMA pode causar variação na estabilidade térmica do material, o que pode interferir na adesão interfacial por consequência das

condições de processamento como temperatura, por exemplo, devido à instabilidade térmica causada pelo uso de peróxido na fabricação do agente acoplante.

Ao comparar o PP virgem ao PP NH0 nota-se um aumento na temperatura de degradação do composto de 2,5%, em contrapartida a formulação que faz uso inicial do agente compatibilizante, PP NH5, apresentou redução da propriedade de cerca de 5%. Contudo, a formulação PP NH15, com 15% de agente compatibilizante em relação à carga do RCnh, apresentou um aumento no valor da temperatura de degradação de 3,6%.

Notou-se, portanto, que a utilização do retardante de chama halogenado não causou interferência nos valores de TGA, salvo amostra do PP H0, que apresentou uma redução destoante com relação aos outros compostos. Os compostos livres de halogênios apresentaram um aumento no valor de TGA que pode ser atrelado por uma forte adesão interfacial causada pelo agente compatibilizante, como pôde ser notado anteriormente na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O agente compatibilizante pode ser importante para inibir a redução da temperatura de degradação dos compostos de polipropileno com retardante de chama não halogenados, como pôde ser observado na formulação halogenada, PP H0, e não halogenada, PP NH15.

#### 4.5 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA

A Tabela 14, juntamente da Figura 21, apresentam os resultados encontrados sob solitação térmica de temperatura de deflexão térmica dos compostos de polipropileno reforçados com os diferentes tipos de retardantes de chama, com e sem a utilização do agente compatibilizante, bem como a formulação do polipropileno virgem.

Por meio desta análise nota-se que houve um aumento do valor de HDT na comparação entre PP H0 com relação ao PP virgem de aproximadamente 4%, porém, com a utilização do agente compatibilizante no composto halogenado PP H5, o aumento foi de 7%. Em contrapartida, nos compostos PP H10 e PP H15 notou-se um pequeno aumento de aproximadamente 1,5%. O que mostra que o agente compatibilizante afetou positivamente o composto PP H5 de maneira a estabilizá-lo termicamente, porém o aumento do uso acima de 5% em massa pode afetar negativamente os resultados de HDT dos compostos que fizeram uso do RC à base de halogêneos.

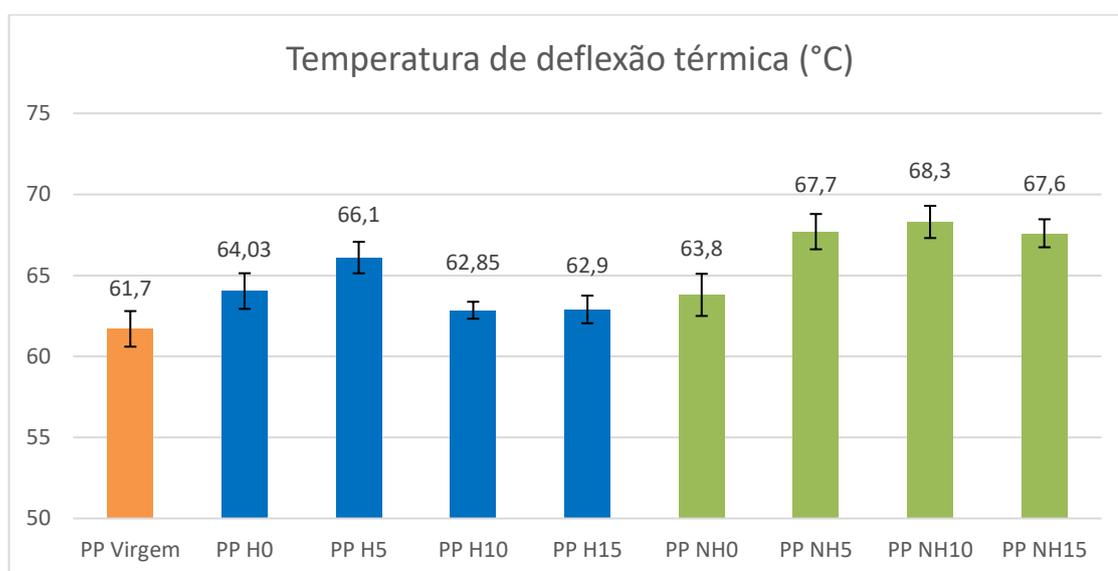
Tabela 14 - Valores de HDT das amostras analisadas

Amostras	Média (°C)	Desvio Padrão (°C)
PP virgem	61,70	0,50
PP H0	64,03	0,64
PP H5	66,10	0,70
PP H10	62,87	0,25
PP H15	62,90	0,66
PP NH0	64,17	0,87
PP NH5	68,00	0,79
PP NH10	68,40	0,82
PP NH15	67,90	0,53

Fonte: Autor

Em contrapartida, Larocca et al. (2009) estudaram compósitos de PP com argila organofílica e agente compatibilizante, os quais apresentaram aumento no valor de HDT de até 15% em relação ao polipropileno virgem.

Figura 21 – Representação gráfica dos valores de HDT das amostras analisadas



Fonte: Autor

No entanto, um efeito contrário foi notado nas formulações que fizeram a utilização do RC não halogenado. Comparando o PP NH com o PP virgem nota-se que houve um aumento no valor de HDT de 3,4%. Já com a aplicação em conjunto entre o RCnh e PPgMA houve aumento mais significativo nos valores da propriedade. Comparando-se o PP NH5 com o PP virgem o aumento no valor de HDT foi de 9,7%, bem como o composto PP NH15 apresentou aumento de 10% também com relação ao PP virgem. O valor máximo de HDT encontrado

corresponde ao composto NH10, correspondendo a um aumento de 10,5% no valor de HDT em comparação ao PP virgem e um aumento de 6,3% em relação ao PP NH, que não faz uso do agente compatibilizante. A Tabela 15 apresentam formulações que indicaram similaridade no resultado acima de HDT, conforme a ferramenta estatística ANOVA.

Tabela 15 – Efeito dos diferentes retardantes de chama e compatibilizante em HDT

<b>Amostras</b>	<b>Valor-P</b>
<b>PP virgem / PP H10 / PP H15</b>	0,074092544
<b>PP NH10 / PP NH15</b>	0,624401288

Autor

Pode-se concluir que o aumento do valor de HDT pode ser devido à aplicação da carga particulada dos diferentes tipos de retardante de chama. O aumento foi proporcional à utilização dos RCs, ao passo que os compostos halogenados compreendem menor teor de aplicação e apresentaram menores valores de HDT e os compostos livres de halogênios compreendem maior teor de aplicação e apresentaram maiores resultados no valor de HDT. Já o uso do agente compatibilizante causou um efeito positivo de estabilizar termicamente os compostos. Este efeito foi notado com a utilização de nanocarga de argila, montimorilonita, onde Waschburger (2006) notou que a utilização de 9% em massa da carga poderia não somente atuar como um retardante de chama, como também aumentar o valor de HDT em quase 50%.

#### 4.6 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Conforme a Tabela 16 e Figura 22 apresentam os resultados encontrados sob solicitação mecânica de resistência ao impacto dos compósitos de polipropileno reforçados com os diferentes tipos de retardantes de chama, com e sem a utilização do agente compatibilizante, bem como a formulação do polipropileno virgem.

Tabela 16 - Polipropileno virgem e demais formulações

<b>Amostras</b>	<b>Média (J/m)</b>	<b>Desvio Padrão (J/m)</b>
<b>PP virgem</b>	22,34	0,33
<b>PP H0</b>	18,34	0,34
<b>PP H5</b>	19,66	0,34
<b>PP H10</b>	19,36	0,49
<b>PP H15</b>	20,26	0,33
<b>PP NH0</b>	17,66	0,27
<b>PP NH5</b>	18,02	0,16
<b>PP NH10</b>	16,82	0,17
<b>PP NH15</b>	16,18	0,22

Fonte: Autor

Notou-se que quando se compara o PP virgem com o composto PP H0, verifica-se que há a diminuição do valor de resistência ao impacto (RI) de cerca de 18%, indicando que a aplicação do retardante de chama à base de bromo interferiu negativamente na propriedade de impacto. Na comparação entre PP virgem, PP H0, PP H10 e PP H15 não há alterações, uma vez que os mesmos apresentaram igualdade conforme método apresentado pela ferramenta de estatística ANOVA. As formulações não halogenadas também apresentaram similaridade por meio da ferramenta ANOVA, porém de modo gradativo, como é descrito na Tabela 17.

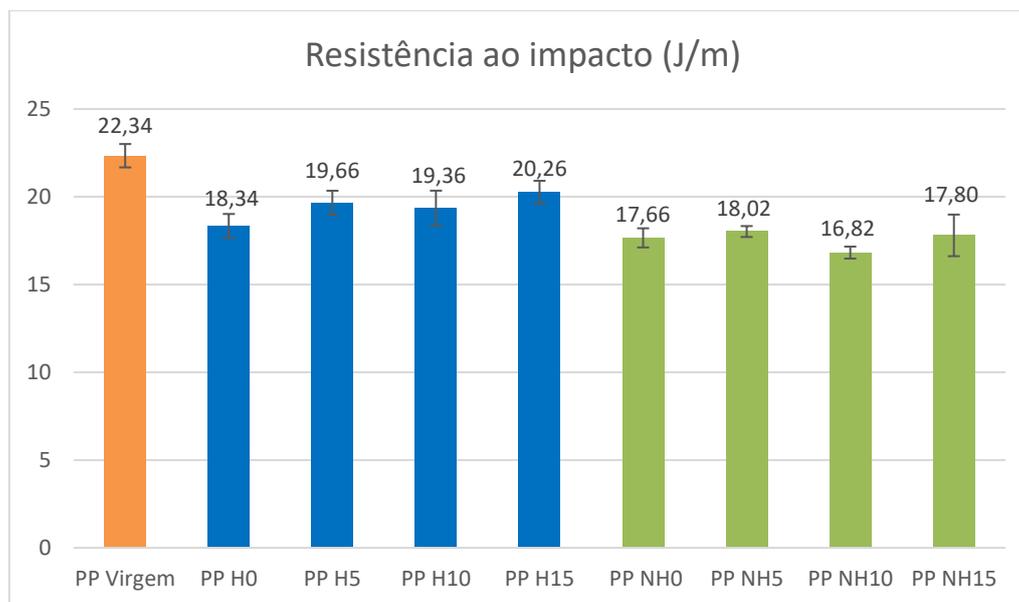
Tabela 17 - Análise estatística (comparações múltiplas) da resistência ao impacto

<b>Amostras</b>	<b>Valor-p</b>
<b>PP H0 / PP NH0</b>	0,119495
<b>PP H5 / PP H10 / PP H15</b>	0,226417
<b>PP NH0 / PP NH5</b>	0,834832
<b>PP NH10 / PP NH15</b>	0,120275

Fonte: Autor

A perda de propriedade de RI é parcialmente recuperada com a aplicação do agente compatibilizante, de modo que a formulação PP H5 e PP H15 apresentaram reduções de 12% e 9%, respectivamente, em relação ao PP virgem e um aumento de 7% e 10% com relação ao PP H0.

Figura 22 - Resistência ao impacto do PP virgem e demais formulações



Fonte: Autor

A melhora significativa na resistência ao impacto, foi causada pela interferência positiva do agente compatibilizante que provavelmente reduziu os espaços vazios existente na interfase matriz *versus* retardante de chama halogenado.

Liu et al. (2011) fizeram uso da argila organofílica de nome comercial Sepiolite como retardante de chama que, embora atuasse positivamente na retardância à chama, reduziu as propriedades mecânicas como resistência ao impacto, por exemplo.

As formulações que fizeram uso do retardante de chama não halogenado também apresentaram redução na resistência ao impacto, dessa vez, ainda maiores. Mas, ao contrário do que foi verificado nas formulações que fizeram uso do RCh, os compostos que fizeram uso do RCnh não apresentaram aumento de resistência ao impacto na presença do agente compatibilizante. É o que foi verificado quando há a aplicação de até 15% de agente compatibilizante em relação à massa da carga particulada. As reduções foram de 20% relacionando o PP virgem ao PP NH0 e com a utilização do agente compatibilizante esse resultado é ainda mais reduzido, com percentuais de 19%, 24% e 27% de diminuição do valor de resistência ao impacto em relação ao PP virgem com as amostras PP NH5, PP NH10 e PP NH15, respectivamente. Zhang et al. (2003), afirmam que seu estudo sobre PP com retardante de chama intumescente, apresentou aumento na resistência ao impacto na presença de PP

graftizado com ácido metacrílico, porém, diminuição quando há o uso de compatibilizante à base de ácido acrílico.

A redução da resistência ao impacto no presente trabalho se deve ao alto teor de carga particulada aplicada em ambos os compostos que fizeram uso de RCs, porém os compostos livres de halogênios que necessitam de maiores cargas de RC sofrem uma diminuição da resistência ainda maior. Por fim, vale ressaltar que a diminuição ainda mais acentuada causada pelo agente compatibilizante mostra que quando há a utilização do retardante não halogenado juntamente ao agente compatibilizante age no aumento da rigidez e não atua como um modificador de impacto.

#### 4.7 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A Tabela 18 apresenta as propriedades mecânicas de flexão (resistência e módulo) dos compósitos de polipropileno reforçados com os diferentes tipos de retardantes de chama, com e sem a utilização do agente compatibilizante, bem como a formulação do polipropileno virgem.

##### 4.7.1 Resistência Máxima à Flexão

Segundo Freire, et al. (1994) o valor da resistência à flexão é maior do que a resistência à tração, pois o cálculo da resistência à flexão é baseado no comportamento linear do material, e a curva tensão deformação, em flexão apresenta não linearidade. Geralmente, a resistência à flexão de um material é cerca de 20 a 50% maior do que a resistência à tração.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 18 e Figura 23, verifica-se que a amostra PP H0 apresentou aumento de 22,2% de resistência em relação ao PP virgem, as formulações PP H5, PP H10 e PP H15 não apresentaram alteração significativa em relação ao PP H0, porém, em relação ao PP virgem, o aumento do valor da resistência à flexão é mantido em aproximadamente 22%. Logo, a utilização do agente compatibilizante não causou melhora significativa com relação ao composto antichama à base de halogênio.

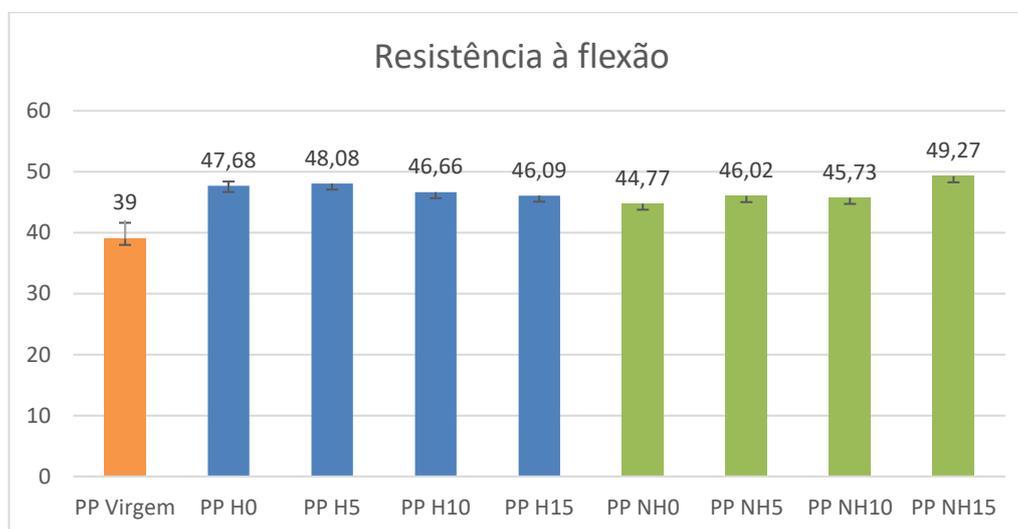
Tabela 18 - Resultados do ensaio mecânico de flexão

Formulação	Resistência máxima à Flexão (MPa)		Módulo 0,3% (GPa)	
	Média	Desvio	Média	Desvio
<b>PP virgem</b>	39	2,63	1,37	0,024
<b>PP H0</b>	47,68	0,72	1,81	0,04
<b>PP H5</b>	48,08	0,33	1,76	0,034
<b>PP H10</b>	46,66	0,59	1,72	0,038
<b>PP H15</b>	46,09	0,39	1,7	0,024
<b>PP NH0</b>	44,77	0,28	2,11	0,024
<b>PP NH5</b>	46,02	0,49	2,26	0,042
<b>PP NH10</b>	45,73	0,79	2,17	0,054
<b>PP NH15</b>	49,27	0,65	2,25	0,11

Fonte: Autor

O estudo de Salahi et. al. (2014), discutiu a influência do uso de alumina tri-hidratada em teores de 1% a 5% em compostos de PP e notou que essa carga foi responsável pelo aumento de até 34,6% na resistência à flexão, justamente por tratar-se de uma carga rígida particulada que, em contrapartida, também foi responsável pela diminuição da ductilidade.

Figura 23 - Representação gráfica de resistência à flexão



Fonte: Autor

Em paralelo, o composto PP NH0, assim como o composto PP H0, apresentou aumento no valor de resistência, cerca de 15%. Porém, em contrapartida aos compostos halogenados, a adição do PP graftizado com anidrido maleico causou um aumento ainda maior na resistência à flexão, a amostra PP NH5 alcançou valor de 46,02 MPa, ou seja, 18%

de aumento na resistência em relação ao PP virgem e, por meio da ferramenta estatística ANOVA, notou-se que as formulações PP NH5 e PP NH10 apresentam igualdade nos valores encontrados (valor-P: 0,508864). Já a amostra PP NH15 foi responsável pelo aumento de maior magnitude, o valor de 49,27 MPa, causou um aumento de 26% com relação ao PP virgem, ou seja, 11% de aumento na resistência foi resultado de uma melhor interação entre a carga particulada do aditivo retardante de chama livre de halogênio com a matriz de polipropileno homopolímero utilizada.

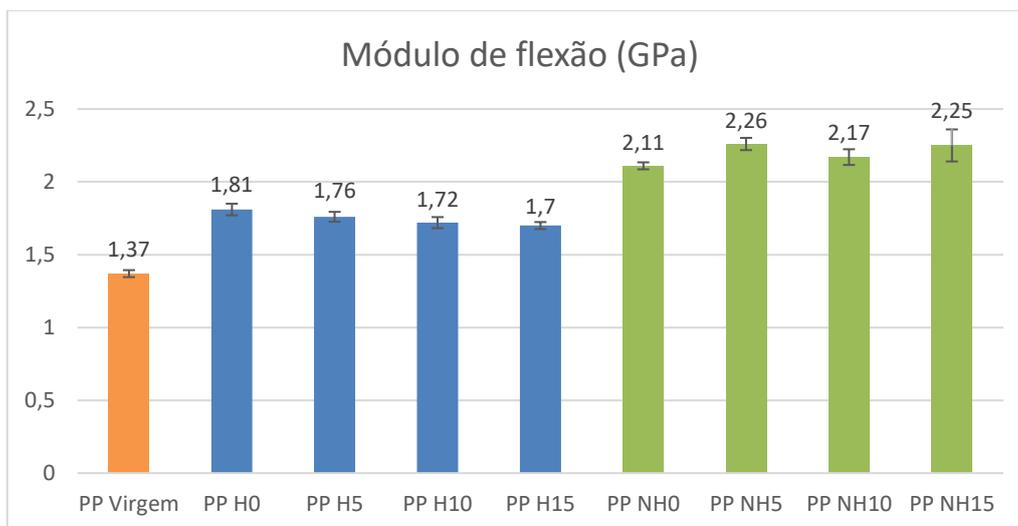
Em contrapartida, os compósitos halogenados somados ao agente compatibilizante não apresentou aumento linear, tendo maior resistência com a aplicação de 1% do aditivo compatibilizante com relação a fase dispersa, isso indica que não houve ancoragem significativa com a utilização do agente compatibilizante.

#### **4.7.2 Módulo de Flexão**

A Figura 24 demonstra os resultados obtidos no módulo de flexão, que também estão descritos numericamente na Tabela 18 apresentada anteriormente. Verifica-se que a amostra PP H0 apresentou aumento de 32% de módulo de flexão em relação ao PP virgem. Já as formulações halogenadas que fizeram uso de agente compatibilizante apresentaram aumento da resistência em relação ao PP virgem, porém, pequena e gradual queda de propriedade com o aumento do uso do aditivo compatibilizante.

A formulação PP H5 apresentou aumento de 28% quando comparada à formulação PP virgem, resultado similar ao PP H0. Já as formulações PP H10 e PP H15 também apresentaram aumento de módulo em relação ao PP virgem, mas uma diminuição, de baixa magnitude, aproximadamente 2% e 3%, respectivamente, em relação ao PP H0. Bem como encontrado na discussão de resistência à flexão, a utilização do agente compatibilizante causou melhora significativa com relação ao composto virgem, porém não apresentou aumento em relação à formulação base de halogênio sem o uso do mesmo. Por meio da ferramenta ANOVA verificou-se que a média de algumas formulações está relativamente igual a outras, como pode ser observado na Tabela 19.

Figura 24 - Representação gráfica do módulo de flexão das amostras analisadas



Fonte: Autor

Tabela 19 - Análise estatística (comparações múltiplas) do módulo de flexão

Amostras	Valor-P
PP H0 / PP H5	0,0738640
PP H5 / PP H10	0,1147676
PP H10 / PP H15	0,3246809
PP NH0 / PP NH10	0,0699399
PP NH5 / PP NH15	0,9587488

Fonte: Autor

Quanto aos compostos não halogenados, o composto PP NH0, novamente como o composto PP H0 (relação à resistência à flexão), apresentou aumento no valor de módulo de 54% em comparação ao PP virgem. Esse valor é aumentado com a adição do agente compatibilizante, a formulação PP NH5 e PP NH15 apresentaram maiores resultados de módulo, com aumentos de 65% e 64%, respectivamente, em relação ao PP virgem. Não obstante, a formulação PP NH10 apresentou um aumento de 58% em relação ao PP virgem. Reforçando à ideia da boa interação entre a matriz e a carga utilizada nos compósitos não halogenados.

Percebeu-se, portanto, que ambos os RC causaram aumento na propriedade de módulo de flexão e isso se deve justamente pelo alto teor de carga antichama aplicada nos compostos, notou-se um aumento mais significativo nas formulações que fizeram uso do RCnh uma vez que seu teor de aplicação é maior que as formulações halogenadas. Notou-se, também, que o

agente compatibilizante só afetou positivamente os compostos não halogenados, fazendo com que sua resistência fosse acentuada, indicando que a interação do RCnh no PP foi melhorada com a aplicação do agente compatibilizante de modo a transferir a sollicitação mecânica para a fase dispersa, uma hipótese para esse comportamento é uma melhor compatibilidade do anidrido maleico com a estrutura do fósforo e nitrogênio em relação ao bromo.

#### 4.8 PROPRIEDADES DE TRAÇÃO

Os resultados de resistência à tração podem ser observados na Tabela 20, bem como na Figura 25.

##### 4.8.1 Resistência à tração

Ao comparar o PP virgem em relação ao PP H0 (valor -  $p = 0,01$ ) o resultado é uma redução de aproximadamente 2% da resistência, porém, ao contrário do que é apresentado no estudo de Kim et al. (2007), a utilização do PPgMA culminou numa inicial redução da resistência, como na formulação PP H5, com redução em torno de 5%. A utilização de maiores teores do PPgMA, não resultou em variação da resistência à tração em relação a composição PP H5, conforme ferramenta ANOVA. Esse comportamento pode ser explicado pela impossibilidade de transferência da sollicitação mecânica da fase polimérica para a fase dispersa que é o retardante de chama particulado.

Tabela 20 - Resultados das análises mecânicas de tração

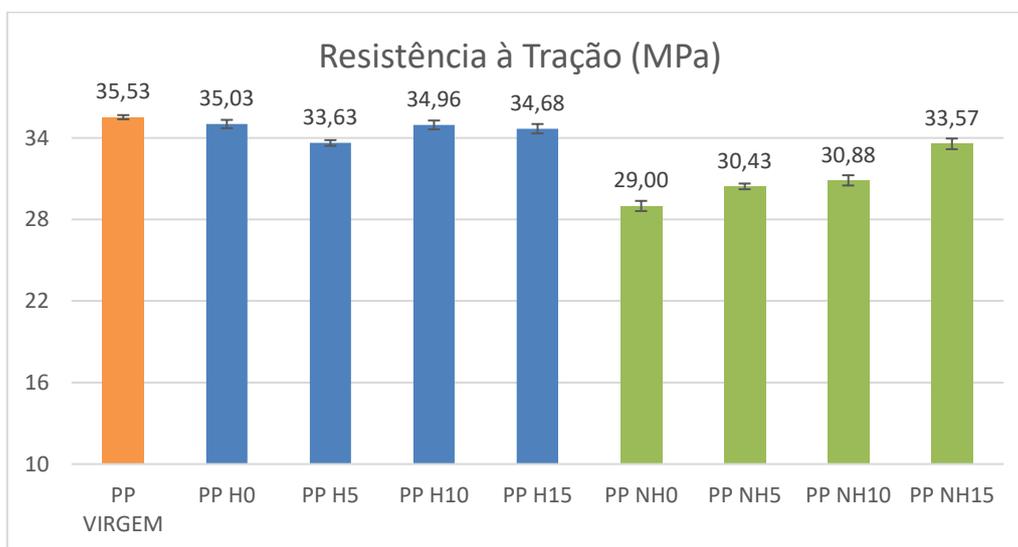
Amostra	Resistência à tração (MPa)		Alongamento (%)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
PP virgem	35,53	0,31	493	16,9
PP H0	35,03	0,21	30,83	3,6
PP H5	33,63	0,32	27,61	3,5
PP H10	34,96	0,35	12,45	1,3
PP H15	34,68	0,37	49,2	7,5
PP NH0	29,00	0,21	19,84	1,6
PP NH5	30,43	0,38	3,41	0,3
PP NH10	30,88	0,39	3,22	0,3
PP NH15	33,57	0,42	3,47	0,1

Fonte: Autor

A utilização do PPgMA não causou interferência significativa na propriedade de resistência à tração dos compostos halogenados, visto que não há diferença estatística entre os valores encontrados. O estudo de Chammingkwan (2016) conclui que a graftização de PP com sílica nanométrica pode ser uma opção para acentuar os resultados de resistência à tração em compostos de polipropileno com agentes de reforços.

O resultado encontrado está de acordo com o trabalho de Silva (2006), no qual a resistência à tração do composto de PP com alumina tri-hidratada apresentou redução em comparação ao PP virgem, cerca de 39%, e mesmo com a adição de 2,5% de anidrido maleico não houve aumento da propriedade, mantendo a redução ainda acima de 39%. O autor atribui essa redução a grande quantidade de carga aplicada ao composto.

Figura 25 - Representação gráfica dos resultados de resistência à tração



Fonte: Autor

Já as formulações que fizeram utilização do retardante de chama à base de fósforo e nitrogênio, a redução da resistência foi mais significativa, como notado na formulação PP NH0 que apresentou redução de aproximadamente 18% em relação ao PP virgem. Essa propriedade foi parcialmente recuperada com a aplicação do PPgMA que, contrariamente ao comportamento encontrado nos compostos halogenados. Com a utilização de 5% de PPgMA em relação à carga do retardante de chama a diminuição da resistência em relação ao PP virgem é de 11%. Já as formulações PP NH10 e PP NH15 apresentaram igualdade conforme ferramenta estatística ANOVA (Tabela 21) com um aumento de 2% na propriedade e um

aumento de aproximadamente 18% na resistência em relação ao PP NH0 e redução de 5,5% em relação ao PP virgem, o que indica que há a necessidade de busca pela quantidade ótima de uso, uma vez que a utilização da quantidade média de PPgMA apresentou maior resistência que a formulação com alto teor de aplicação do aditivo.

Na comparação entre PP virgem, PP H0, PP H5 e PP H10 não há alterações, uma vez que os mesmos apresentaram igualdade conforme método apresentado pela ferramenta de estatística ANOVA. As formulações não halogenadas também apresentaram similaridade por meio da ferramenta ANOVA, entre as formulações PP NH5 e PP NH10.

Tabela 21 - Análise estatística da resistência à tração

<b>Amostras</b>	<b>Valor-P</b>
<b>PP H0 / PP H5 / PP H10</b>	0,051622

Fonte: Autor

Verificou-se, então, que há interferência causada pela aplicação do retardante de chama nos valores de propriedade de tração do polipropileno e que os compostos não halogenados sofreram maior interferência negativa que os compostos halogenados. Isso se deve, mais uma vez, ao alto teor de carga particulada disperso na estrutura do polipropileno. Porém, a aplicação do agente compatibilizante apresentou melhor resultado nos compostos não halogenados, reduzindo a perda de propriedade causada pelo uso do retardante, ao passo que os compostos halogenados não sofreram alterações significativas com o uso do agente de acoplamento. Portanto, nota-se uma tendência de aumento da ancoragem entre as formulações que fizeram uso do RCnh com o PP causada pelo agente compatibilizante, bem como foi notado nos resultados de resistência à flexão, ao contrário do que foi notado nos compostos que fizeram uso do RCh, onde não apresentou aumento significativo na propriedade mesmo com a utilização do agente compatibilizante e isso indica que PPgMA interage melhor com o RCnh quanto comparado ao RCh, uma hipótese para tal comportamento é uma possível maior interação entre o anidrido maleico com a estrutura do retardante não halogenado de modo a transferir as solicitações mecânicas para a fase dispersa.

### 4.8.2 Deformação na ruptura

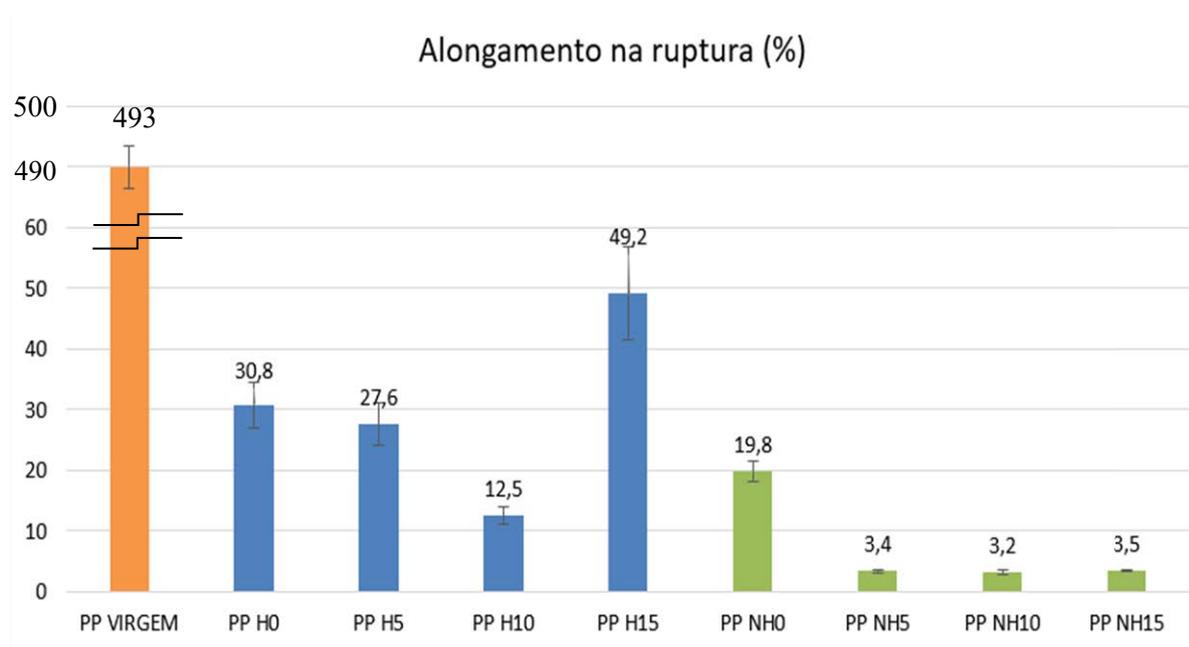
Os resultados encontrados de deformação na ruptura (Figura 26) indicaram que a presença dos retardantes de chama implicou na redução da ductilidade do polipropileno virgem e, por conseguinte, o alongamento apresentou significativa redução. O PP virgem apresentou deformação maior que 490%, em comparação aos compostos halogenados PP H0 e PP H5 (compostos com igualdade segundo ferramenta estatística ANOVA – Tabela 22) a redução foi de aproximadamente 95%, ao passo que a amostra PP H15, responsável pela menor queda da propriedade ainda apresentou 90% de redução em relação ao alongamento na ruptura do PP virgem.

Tabela 22 - Análise estatística do alongamento na ruptura

Amostras	Valor-P
PP H0 / PP H5	0,189281
PP NH5 / PP NH10 / PP NH15	0,204309

Fonte: Autor

Figura 26 - Representação gráfica dos resultados de resistência à tração



Fonte: Autor

Já os compostos não halogenados também apresentaram redução da propriedade em relação ao PP virgem, porém, notou-se que as formulações que fizeram uso do agente compatibilizante (PP NH5, PP NH10, PP NH15) apresentaram menor alongamento, aproximadamente 145 vezes menor que o PP virgem, enquanto que o PP NH0 é 24 vezes menor, ou seja, apresentou uma redução de aproximadamente 95% em relação ao PP virgem, esse comportamento se deve à redução da ductilidade causada pela alta dosagem de retardantes na composição dos compostos.

A redução sofrida pelos compostos carregados pelos diferentes retardantes de chama se deve justamente pela interferência causada pelo alto teor de aplicação dos retardantes, que reduziram significativamente a característica de deformação plástica das amostras, resultando no rompimento das mesmas.

#### 4.9 INFLAMABILIDADE

Os ensaios de inflamabilidade foram realizados com base na norma UL-94, em corpos de prova com média de 3,2 mm de espessura. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Resultados do ensaio de inflamabilidade

Formulação	Classificação	Afterflame t1 + t2	Chama atingiu a garra fixadora	Houve queima do algodão
<b>PP virgem</b>	Falha	30s	Sim	Sim
<b>PP H0</b>	V0	2s	Não	Não
<b>PP H5</b>	V0	3s	Não	Não
<b>PP H10</b>	V0	3s	Não	Não
<b>PP H15</b>	V0	3s	Não	Não
<b>PP NH0</b>	V0	0s	Não	Não
<b>PP NH5</b>	V0	0s	Não	Não
<b>PP NH10</b>	V0	0s	Não	Não
<b>PP NH15</b>	V0	0s	Não	Não

Fonte: Autor

A classificação de retardância à chama, segundo norma UL 94, encontrada foi de falha no PP virgem pois sua retardância não foi capaz de extinguir a chama aplicada aos corpos de prova, essa é uma característica das poliolefinas, que são bastante inflamáveis e apresentam um alto índice de gotejamento, bastante similar ao comportamento de parafinas.

As amostras que fizeram uso dos RCs, seja halogenado ou não halogenado, apresentaram o comportamento esperado de extinção e resistência ao fogo. Isso se deve ao alto teor de aditivo aplicado e notou-se também que a adição do agente compatibilizante não afetou o comportamento das amostras com relação a essa caracterização.

Porém, o maior diferencial notado ficou por conta do comportamento dos corpos de provas (Figura 25) quando submetidos à chama, já que quando houve adição do RC halogenado, o composto continuou com o comportamento semelhante ao PP virgem, apresentando alto índice gotejamento ainda que sem chamas, esse gotejamento (sem incandescência) não é suficiente para que haja a ignição do algodão e esse comportamento faz com que a classificação encontrada seja V0.

Figura 27 - Corpo de prova halogenado (PP H0 - esquerda) e corpo de prova não halogenado (PP NH0 – direita) após queima.



Fonte: Autor

Já as amostras que fizeram uso do RCs não halogenado apresentaram menor índice de gotejamento, sendo que as amostras sequer gotejaram durante a caracterização e apagaram logo após a retirada da chama, um comportamento típico de retardantes de chama

intumescente, concluindo que o retardante de chama livre de halogêneos apresentou também a função de antigotejamento, também conhecido como *anti dripping*.

## 5 CONCLUSÃO

Por meio deste estudo, conclui-se que a utilização dos retardantes de chama (RC) aumentou a resistência ao fogo do polipropileno e pode afetar diferentes propriedades dos compostos que fazem uso desses retardantes.

Os resultados encontrados com a utilização de ambos os retardantes de chama mostraram semelhança no comportamento reológico com aumento do valor do índice de fluidez com relação ao PP virgem e uma ligeira diminuição com a aplicação do segundo aditivo, PPgAM.

Com relação à análise de microscopia eletrônica, os compostos halogenados não apresentaram imagens conclusivas com relação ao efeito causado pelo uso do agente compatibilizante, em contrapartida, as formulações não halogenadas apresentaram menor índice de vazios na interfase dos materiais, indicando que o PP graftizado atuou de maneira a melhorar a interação entre as diferentes fases dos compostos contendo retardante de chama não halogenado.

A utilização de ambos os retardantes de chamas, como também a utilização do agente compatibilizante nos compostos antichamas investigados, não causam alterações significativas na  $T_m$  dos compostos em PP.

Verificou-se que a utilização dos retardantes de chama, tanto halogenado, quanto não halogenado, causaram aumento do valor de grau de cristalinidade, indicando atuação como agente nucleante, acelerando e aumentando a cristalização do polipropileno. Os compostos halogenados apresentaram aumentos maiores com a utilização do compatibilizante.

A utilização do retardante de chama halogenado não causou interferência nas temperaturas de início de degradação térmica, salvo a formulação sem agente compatibilizante, enquanto que os compostos livres de halogênios apresentaram um aumento nesse valor.

Ambos os RCs causaram aumento no valor de HDT, devido à presença das cargas particuladas rígidas dos mesmos. O aumento foi proporcional ao teor dos RC utilizado. Quanto ao uso do agente compatibilizante, notou-se um efeito positivo de estabilizar termicamente os compostos que fizeram uso do mesmo compatibilizante.

A redução da resistência ao impacto no presente trabalho se deve ao alto teor de carga particulada aplicada em ambos os compostos que fizeram uso de RCs, porém os compostos

livres de halogênios apresentou maior queda nos valores dos resultados devido ao maior teor de retardante utilizado.

A resistência à flexão aumentou com a utilização dos retardantes de chama livre de halogênios e agente compatibilizante, em contrapartida, os compostos halogenados apresentaram aumento com relação ao PP virgem e diminuição com o aumento da proporção de agente compatibilizante na formulação.

Com relação ao módulo de flexão notou-se que ambos os RC causaram aumento na propriedade, pelo seu relativamente alto teor aplicado, porém, um aumento mais significativo foi notado nas formulações contendo RCnh uma vez que seu teor é maior que as formulações halogenadas. Além disso, um efeito sinérgico foi notado nos compostos não halogenados que fizeram uso do agente compatibilizante, apresentando um aumento linear da propriedade.

Verificou-se que em relação à resistência à tração, os compostos não halogenados sofreram maior efeito negativo que os compostos halogenados. Isso se deve ao alto teor de carga particulada disperso na estrutura do polipropileno. Porém essa perda é parcialmente recuperada, com uma recuperação de até 15% por meio da utilização do agente compatibilizante. Logo este resultado se assemelha ao resultado encontrado na propriedade de resistência à flexão. Já o módulo de elasticidade apresentou redução com o uso da agente compatibilizante.

Em relação à inflamabilidade, ambos os compostos retardantes de chama apresentaram boa capacidade de resistir ao fogo, diferentemente do PP virgem. A classificação encontrada, conforme norma UL 94, em todos os compostos contendo RCs foi V0 (auto-extinguível), enquanto o PP virgem apresentou falha por não alcançar nenhuma resistência ao fogo. O agente compatibilizante não mostrou interferência nessa propriedade.

Por fim, conclui-se que a utilização dos retardantes de chama pode ser uma solução viável em compostos de polipropileno, trazendo algumas vantagens térmicas e mecânicas, outras desvantagens mecânicas que, contudo, podem ser parcial ou totalmente recuperadas com a aplicação do agente compatibilizante à base de anidrido maleico, PPgMA.

## REFERÊNCIAS

- ADIVAREKAR R. V., DASAWAR S. D., KHURANA N. S., Synthesis of Halogen Free Flame Retardant and its Application on Polypropylene. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, Vol. 38, p. 9-13. India, 2013.
- BAR M, ALAGIRUSAMY R., DAS A. Flame Retardant Polymer Composites. **Fibers and Polymers** Vol.16, No.4, 705-717. India, 2015.
- BERZIN F., FLAT J. J., VERGNES B. Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. **Journal of polymer engineering**, 2013, 33 (8), p. 673-682. Paris, 2013.
- BOCCHINI S., CAMINO G. Halogen-Containing Flame Retardants In: MORGAN A. B., WILKIE C. A. **Fire Retardancy of Polymeric Materials 2. Ed.** Boca Raton. Taylor and Francis Group, LLC. NW, 2010.
- BOLGAR M. et al. **Handbook for the Analysis of Plastic and Polymer Additives**. New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**.7. ed. Boston: *Butterworth Heinemann*, 1999.
- CAETANO, J. L. M., **Plásticos**. Disponível em: [http://ctborracha.com/?page\\_id=877](http://ctborracha.com/?page_id=877), acesso em: 14 out. 2017.
- CALAFUT T., MAIER C. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Plastics Design Library, New York, 1998.
- CALLISTER, Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ª edição. LTC Editora, 2008.
- CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. ed. Artliber, São Paulo, 2007.
- CANEVAROLO, J. S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. Artliber, São Paulo, 2006.
- CAO Y. et al. Impact of Brominated Flame Retardants on Embryo Development of Atlantic Cod (*Gadus Morhua*) during Early Life Stages. **OCEANS 2016.7485615.**, Shanghai. Conferência, 2016.
- CAVUSOGLU S., AKYOL E., ONER M. The Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DBDPE Ratio on the Flame Retardancy and Physico-Mechanical Properties of EPDM elastomer. **International Conference on Chemical and Biochemical Engineering**. 20-22 Temmuz p.1-4. Paris, 2015.
- CICHY B. Melamine phosphates as ecologically friendly, halogen free flame retardants in polymer materials. **IX Conference Chances and possibilities of chemical industry in EU**.

2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/250614912> Acesso em: 29 jan. 2018.

CONSTABLE, R. C. Chemical Coupling Agents for Filled and Glass-Reinforced Polypropylene Composites. In: Karian H. G., **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 39-80

CULBERTSON B. M., TRIVEDI B. C. **Maleic Anhydride**. New York: Springer Science Business Media Dordrecht, 1982.

DE PAOLI, M. A.; RABELLO, M. S. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artiliber, 2013.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R., Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, jul./set. 1994.

GABR M. H., OKUMURA W., UEDA H., KURIYAMA W., UZAWA K., KIMPARA I. Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay. Kanazawa: **Composites**, part B. Engineering 69 p. 94-100. 2014.

GALLO, J. B. e AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. São Carlos: **Polímeros** vol. 8 N° 1, 1998.

GARBIM V. J. **Aditivos de Compatibilidade e Agentes de Acoplamento**. Arquivo 005. Campinas: CENNE [2011 ou 2012]

GUERRA P., ALAEE M., ELJARRAT E., BARCELÓ D. Introduction to Brominated Flame Retardants: Commercially Products, Applications, and Physicochemical Properties. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**. Barcelona, 2011.

HIRSCHLER M. M., Flame retardants and heat release: review of data on individual polymers, **FIRE AND MATERIALS**, Vol 39, 3. p. 232-258, California, 2014.

HWANG B. S. et al. Physical parameters and mechanical properties improvement for jute fiber/polypropylene composites by maleic anhydride coupler. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS**, Vol 16. Kyoto, 2007.

JOSEPH P., EBDON J. R. Phosphorus-based Flame Retardants In: MORGAN A. B., WILKIE C. A. **Fire Retardancy of Polymeric Materials 2**. Ed. Boca Raton. Taylor and Francis Group, LLC. NW, 2010.

KIM H. S., LEE B. H., CHOI S. W., KIM S., KIM H. J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites**. Part A 38. p. 1473 – 1482. Coreia do Sul, 2007.

KOCSIS J. K. **Polypropylene: Structure, blends and Composites**. Vol. 3. Kaiserslautern: Springer Science Business Media Dordrecht, 1995.

KOCSIS J. K. **Polypropylene: An A-Z Reference**. Kaiserslautern: Springer Science Business Media Dordrecht, 1999.

KRESTA, J. E. **Polymer Additives**. New York: Plenum Press, 1984.

LAOUTID F. ALEXANDRE M., DUBOIS P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R Reports**. 2009.

LARocca N. M., MARTINS C. G., PAUL D. R., PESSAN L. A. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, 2009. Vol 50. p. 1743-1754. 2009.

Liaw, W. C., Huang, P. C., Chen, C. S., Lo, L. C., Chang J. L. PPgMA/APTS compound coupling compatibilizer in PP/Clay hybrid nanocomposites. *J. Appl. Polymer Science*, 109, 1871-1880. China, 2008.

LIU Y., ZHAO J., DENG C. L., CHEN L., WANG D. Y., WANG Y. Z.. Flame-Retardant Effect of Sepiolite on an Intumescent Flame-Retardant Polypropylene System. **ACS Publications**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 50. p. 2047–2054. China, 2011.

MADDAH H. A. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. **American Journal of Polymer Science**, Vol 6. p. 1-11. Arábia Saudita, 2016.

MANO E. B., MENDES L. C., **Introdução a polímeros**, 2ª edição. São Paulo, Editora Edgar Blucher Ltda., 1999.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

MARCOVITCH, N. E.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Some aspects related to the processing of natural fiberpolymer composites, in: Proceedings of the Natural. **Polymers and Composites IV**, p. 416-421 São Pedro, SP, 2002.

MATZEN M., KANDOLA B., HUTH C., SCHARTEL B. Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers. **Materials**. Vol 8. p. 5621-5646; Berlim, 2015.

MAUER, F.H.J., SCHOFFELEERS, H., KOSFELD, R., UHLENBROICH, T. '**Analysis of polymer-filler interaction in filled polyethylene in Progress in Science and Engineering of Composites**, ed: HAYASHI T., KAWATA K. UMEKAWA S. (Jpn Soc for Composite Mater) p. 803. Tokyo, 1982.

MATZEN M., KANDOLA B., HUTH C., SCHARTEL B. Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers. **Materials**. Berlim. Vol 8. p. 5621-5646. Agosto, 2015.

MENCZEL, J.; VARGA, J. Influence of nucleating agent on crystallization of polypropylene. I. Talc as a nucleating agent *J Thermal Anal* 28. p. 161. 1983.

MORGAN A. B., WILKIE C. A., NELSON G. L. Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science. **ACS SYMPOSIUM SERIES 1118**. Oxford University Press, San Diego, 2012.

MOSAWI A. L. A. Flammability of polypropylene based composite mixed with inorganic retardants, **Savap International Journal**. Iraque, Vol 4. N. 3. p. 104-107., 2013.

NISHTANI Y., ISHII C. e KITANO T. Rheological Properties of Surface Treated Glass Fiber Reinforced Polypropylenes in Molten State. Ed. DOGAN, F. **Polypropylene**. Rijeka, 2012.

NWABUNMA D, KYU T. **Poliiolefin Composites**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2008.

PANI B., SIROHI S., SINGH D. Studies on the Effects of Various Flame Retardants on Polypropylene. **American Journal of Polymer Science**, India, Vol 4. p. 63-69. 2013.

PAWELEC W. **New families of highly efficient, halogen-free flame retardants for polypropylene (PP)**. 2014. 90 f. Doutorado – Abo Akademi University, Finlândia, Dez. 2014.

PLENTZ R. S., MIOTTO M., SCHNEIDER E. E., FORTE M. C., MAULER R. S., NACHTIGALL S. M. B. Effect of a Macromolecular Coupling Agent on the Properties of Aluminum Hydroxide/PP Composites. **Journal of Applied Polymer Science**. Porto Alegre. Vol. 101. p. 1799–1805. 2006.

RAULT F., GIRAUD S., SALAÜN F., ALMERAS X. Development of a Halogen Free Flame Retardant Masterbatch for Polypropylene Fibers. **Polymers**. França. Vol 7, p. 220 -234. 2015.

RAWLINGS B. **Cristallinity in Polymers**. Fev 2009. Disponível em: <http://willson.cm.utexas.edu/Teaching/Chem367L392N/Files/Crystallinity%20in%20Polymers.pdf> Acesso em: 10 fev. 2018.

RZAYEV, Z. M. O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. **Institute of Science & Engineering, Division of nanotechnology & nanomedicine**. Ankara, 2011.

SALAH E., MIRJALILI F., CHUAH L. Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Nano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. **The Scientific World Journal**. Article ID 718765, 12 pages. Irã, 2014.

SEGEV O., KUSHMARO A., BRENNER A. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). **Int J Environ Res Public Health**. Epub. Feb; Vol 6. p. 478-491. 2009.

- SHI D. Nano-reactors for Controlling the Selectivity of the Free Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene in the Melt. **Polymer Engineering & Science**. Vol 46, parte 10. p. 1443-1454. 2006.
- SHONAIKE, G. O.; SIMON, P. S. **Polymer blends and Alloys**. New York, E.U.A.: Marcel Dekker, 1999.
- SOARES J. B. P. **Polyolefin Characterization**. Waterloo, Canadá, Willey-VCH, 2006.
- SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**, 4 ed. News Jersey, USA: John Willey & Sons, 2006.
- SUBASINGHE A., DAS R., BHATTACHARYYA D. Study of thermal, flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant PP/ kenaf nanocomposites. **International Journal of Smart and Nano Materials**. Auckland. Vol. 7 n. 3. p. 202-220. 2016.
- TIRRI T., Aubert M., Pawelec W., Holappa A. Wilén C. E. Structure–Property Studies on a New Family of Halogen Free Flame Retardants Based on Sulfenamide and Related Structures. **Polymers**, Vol 8. 360, 2016.
- TOINAGA M. et al. Well-Defined Polypropylene/Polypropylene-Grafted Silica Nanocomposites: Roles of Number and Molecular Weight of Grafted Chains on Mechanistic Reinforcement. **Polymers**. Vol 8, 300, 2016.
- TOLINSKI, M. **Additives for Polyolefins, Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO**. Ed. 2., Waltham: Elsevir INC, 2015.
- TRIPATHI D. **Practical Guide to Polypropylene**. Shopshire – UK, Rapra Technology Limited, 2002.
- VAHABI H., SONNIER R., FERRY L. Effects of ageing on the fire behaviour of flame retarded polymers: a review. **Society of Chemical Industry**. Poym Int. França. Vol 64. p. 313-328. 2014.
- VASILE C. **Handbook of Polyolefins**. 2 ed New York, Marcel Dekker Inc., 2000.
- XANTHOS, M. **Funtional Fillers for Plastics**. Antalya, John Wiley & Sons., 2010.
- WANG H., JIN J., SHU Z, LU L. Impact of selective dispersion of intumescent flame retardant on properties of polypropylene blends. **Springer Science Business Media**. New York, 2016.
- WANG L., ZHANG M., ZHOU B. Thermal Stability, Combustion Behavior, and Mechanical Property in a Flame-Retardant Polypropylene System. **Applied Sciences**, Vol 7, 55. 2017

WASCHBURGUER M. R. **Compósito de Polipropileno com Nanocarga**. 2006, 90 f. Dissertação para obtenção de título de mestre em engenharia. Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

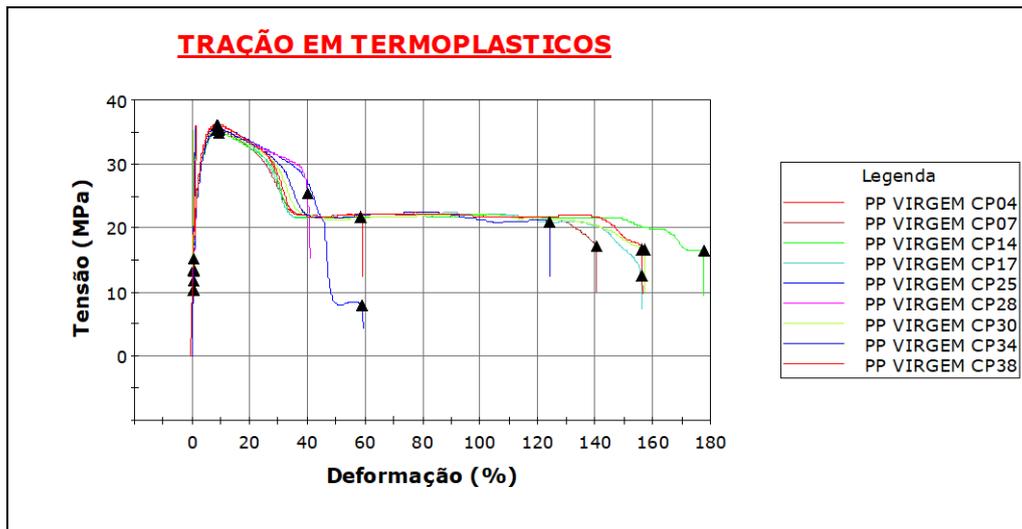
WEN P., WANG D., LIU J, ZHAN J., HU Y., YUEN R. K. K. Organically modified montmorillonite as a synergist for intumescent flame retardant against the flammable polypropylene. John Wiley & Sons, Ltd. **Polym. Adv. Technol.** China, 28 p. 679–685. 2016.

ZHANG S., HORROCKS A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. **Prog. Polym. Sci.** Bolton, Vol 28. p. 1517-1538. 2003.

ZHOU. X., YU Y., LIN Q., CHEN L. Effects of anhydride-grafted Polypropylene (MAPP) on the Physico-Mechanical Properties and Rheological Behavior of Bamboo Powder-Polypropylene Foamed Composites. **BioResources.** China, Vol 8(4), p. 6263-6279. 2013.

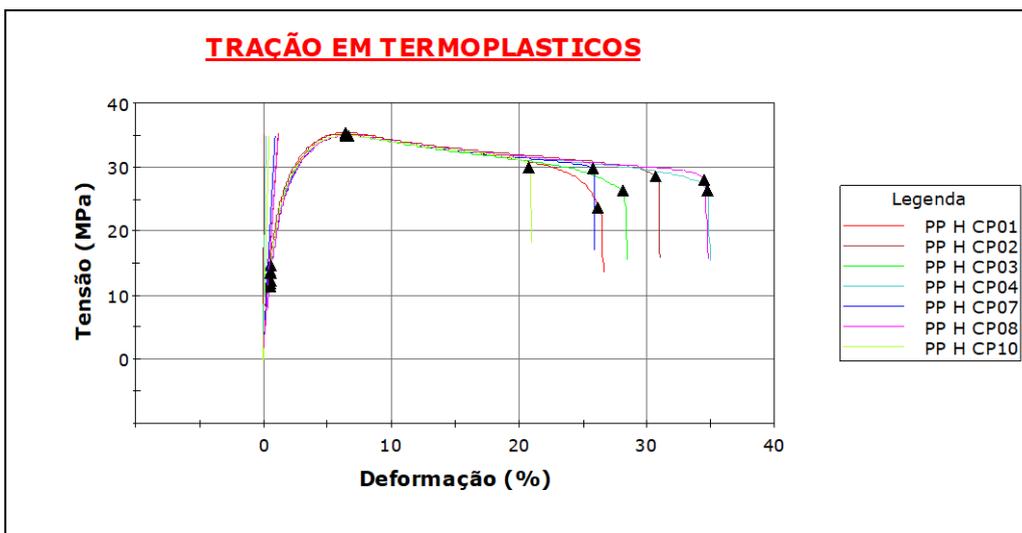
## **APÊNDICE A – CURVAS DO ENSAIO DE TRAÇÃO**

Figura 28 - Curva de ensaio de tração PP virgem



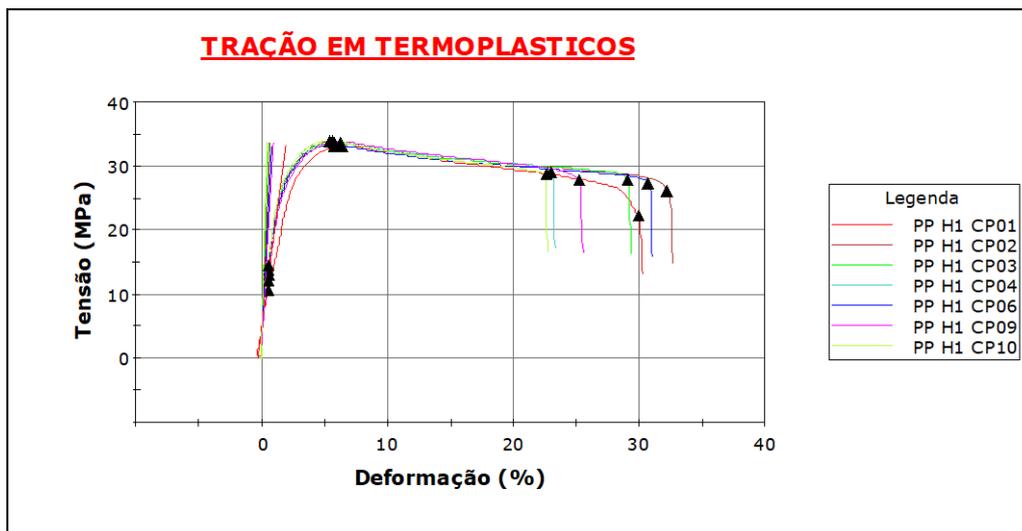
Fonte: Autor

Figura 29 - Curva de ensaio de tração PP H0



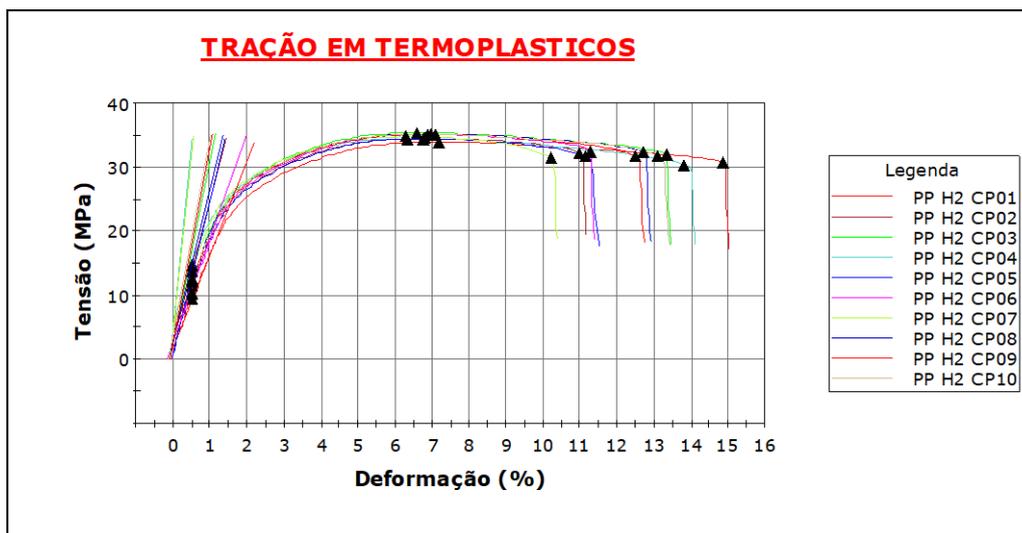
Fonte: Autor

Figura 30 - Curva de ensaio de tração PP H5



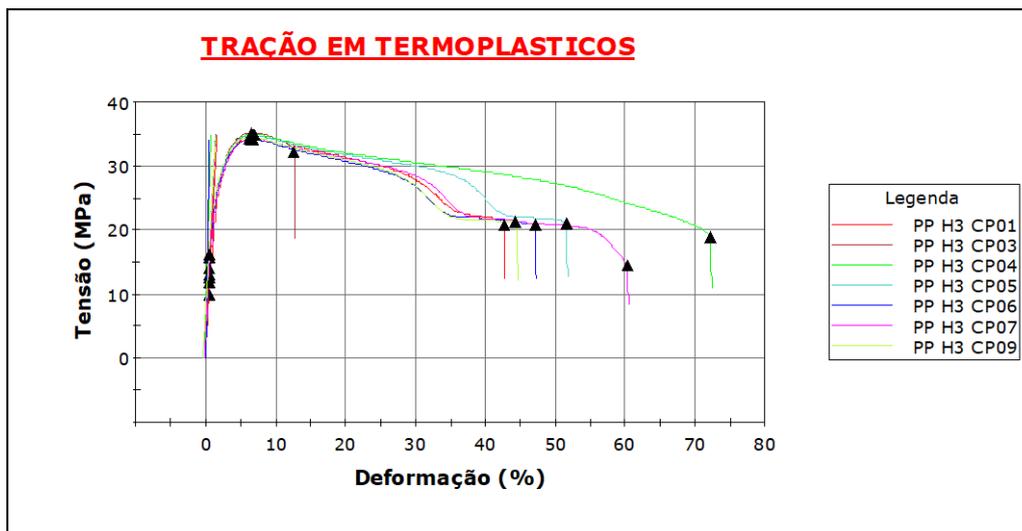
Fonte: Autor

Figura 31 - Curva de ensaio de tração PP H10



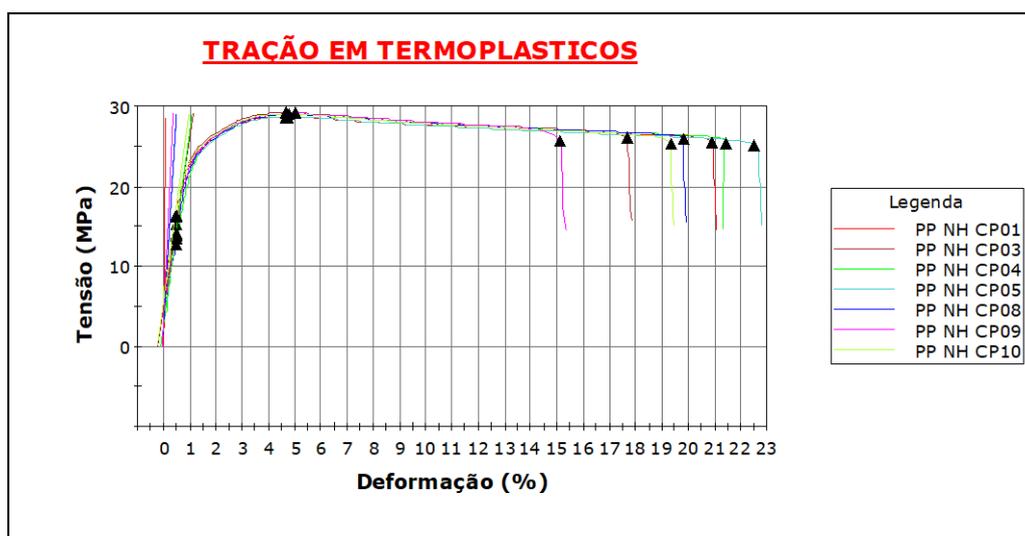
Fonte: Autor

Figura 32 - Curva de ensaio de tração PP H15



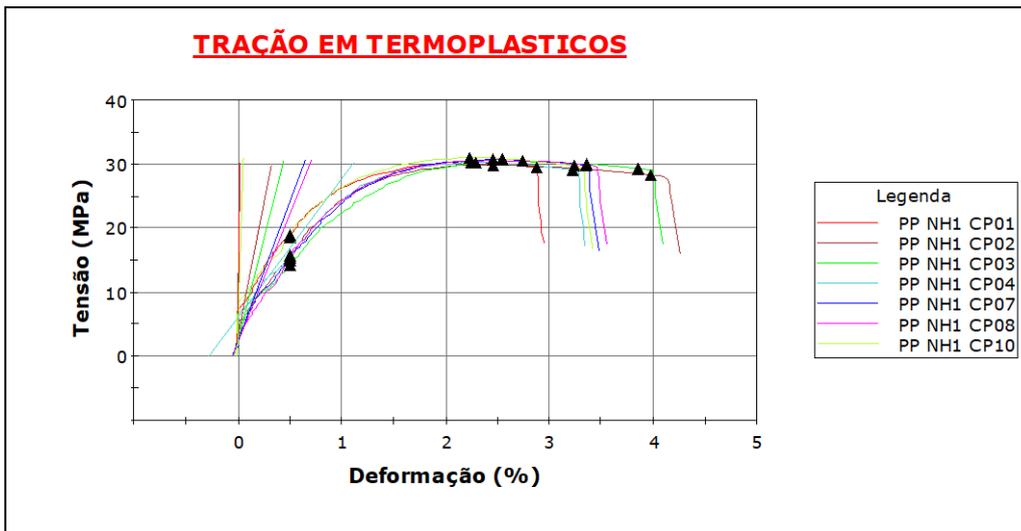
Fonte: Autor

Figura 33 - Curva de ensaio de tração PP NH0



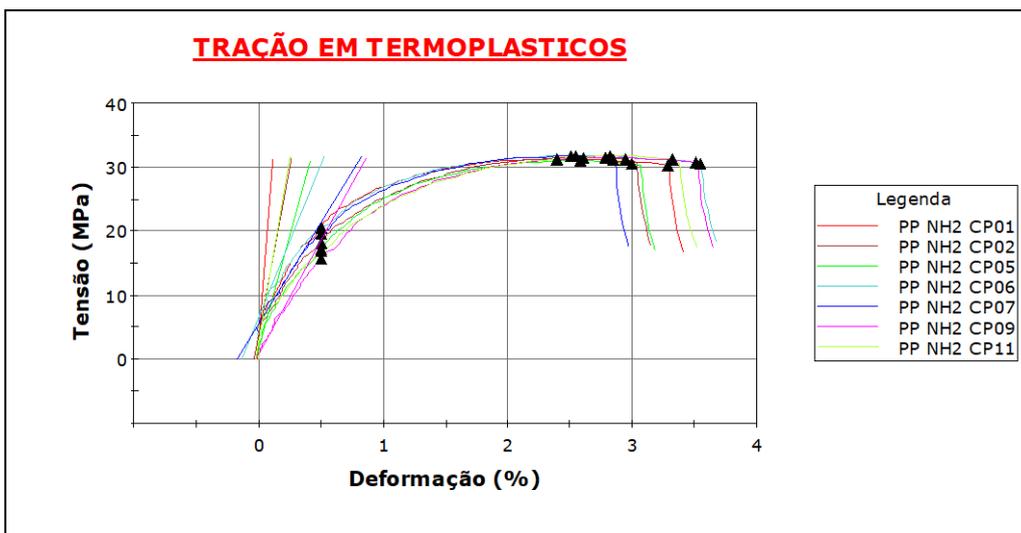
Fonte: Autor

Figura 34 - Curva de ensaio de tração PP NH5



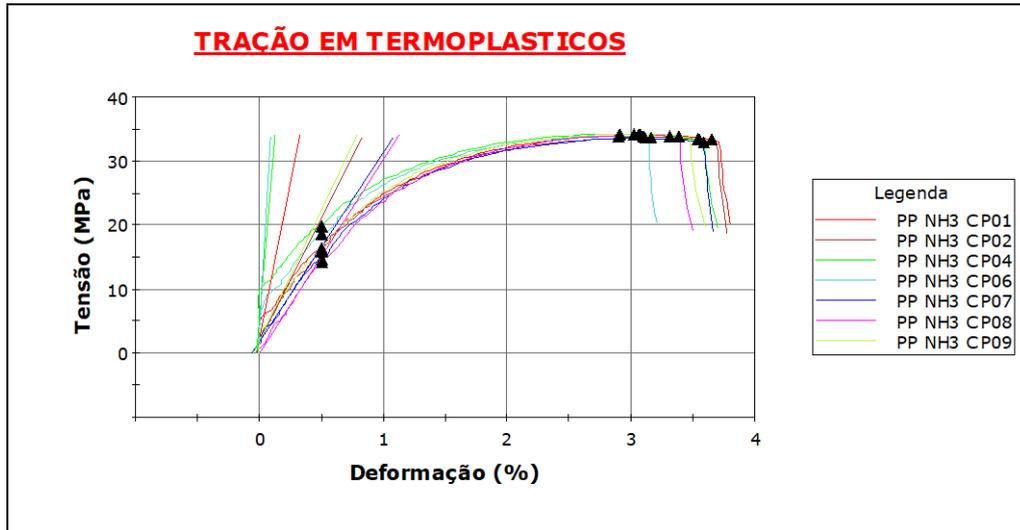
Fonte: Autor

Figura 35 - Curva de ensaio de tração PP NH10



Fonte: Autor

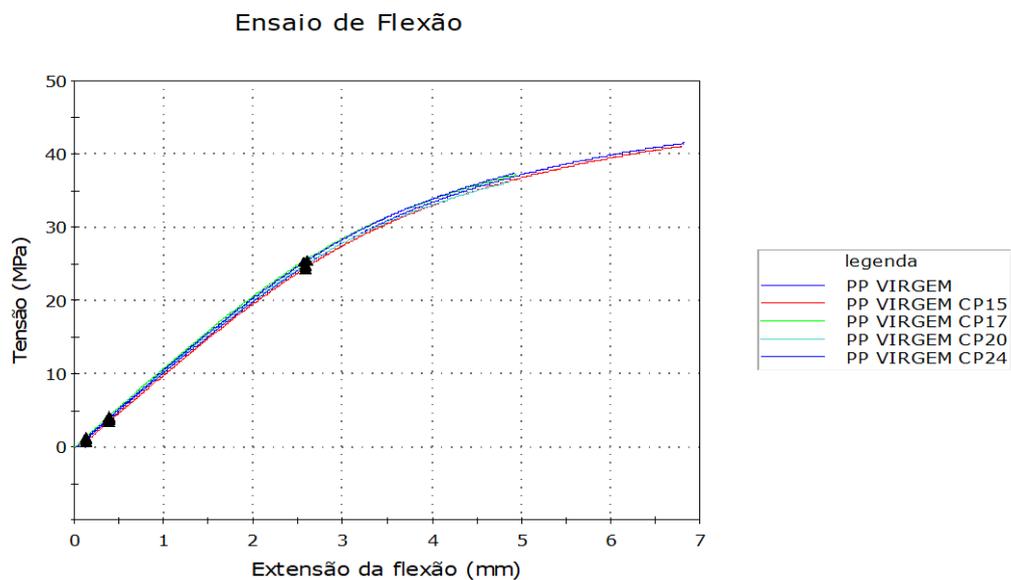
Figura 36 - Curva de ensaio de tração PP NH15



Fonte: Autor

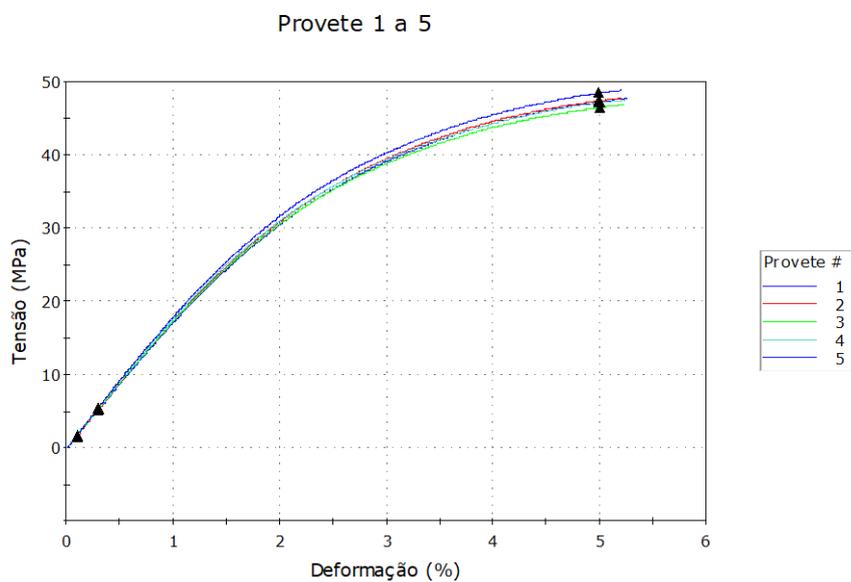
**APÊNDICE B – CURVAS DO ENSAIO DE FLEXÃO**

Figura 37 - Curvas do ensaio de flexão PP virgem



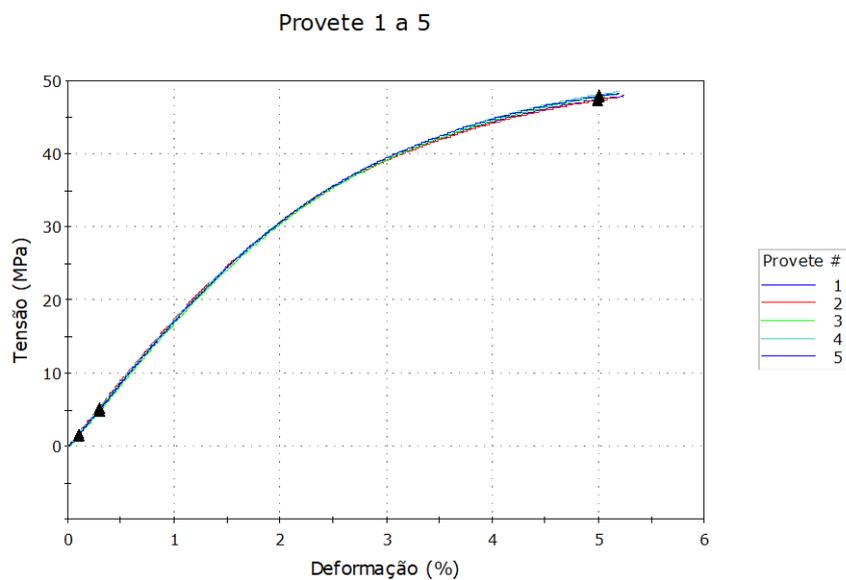
Fonte: Autor

Figura 38 - Curvas do ensaio de flexão PP H0



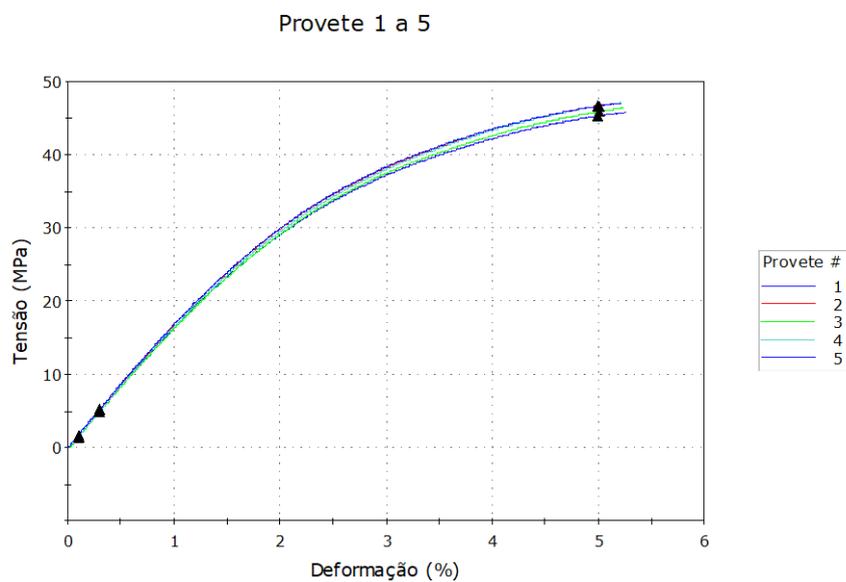
Fonte: Autor

Figura 39 - Curvas do ensaio de flexão PP H5



Fonte: Autor

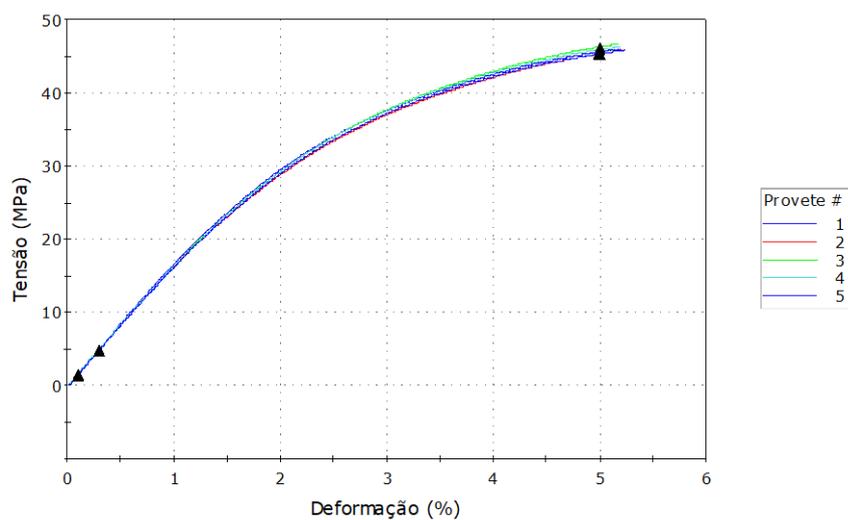
Figura 40 - Curvas do ensaio de flexão PP H10



Fonte: Autor

Figura 41 - Curvas do ensaio de flexão PP H15

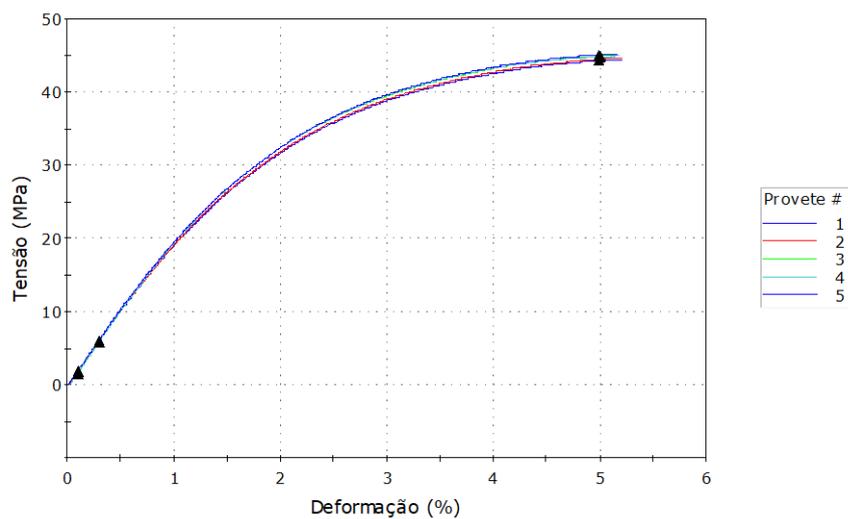
Provete 1 a 5



Fonte: Autor

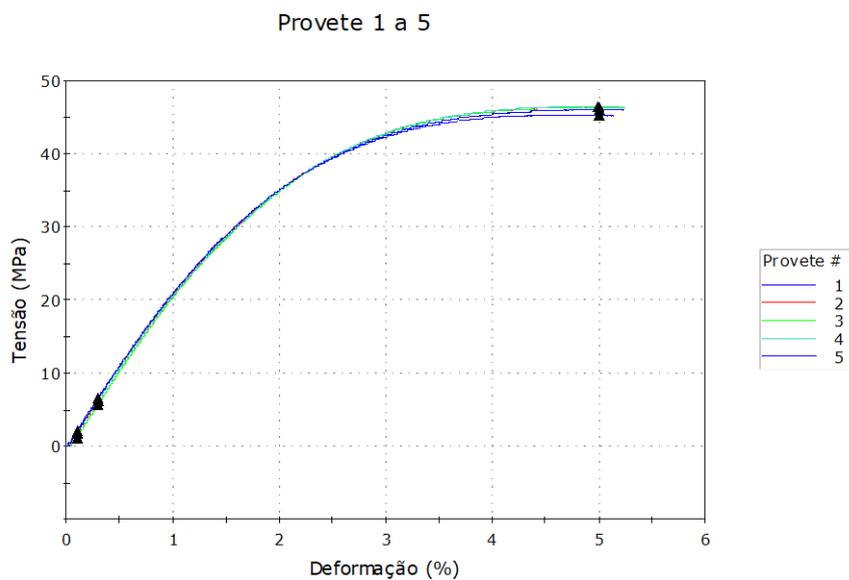
Figura 42 - Curvas do ensaio de flexão PP NH0

Provete 1 a 5



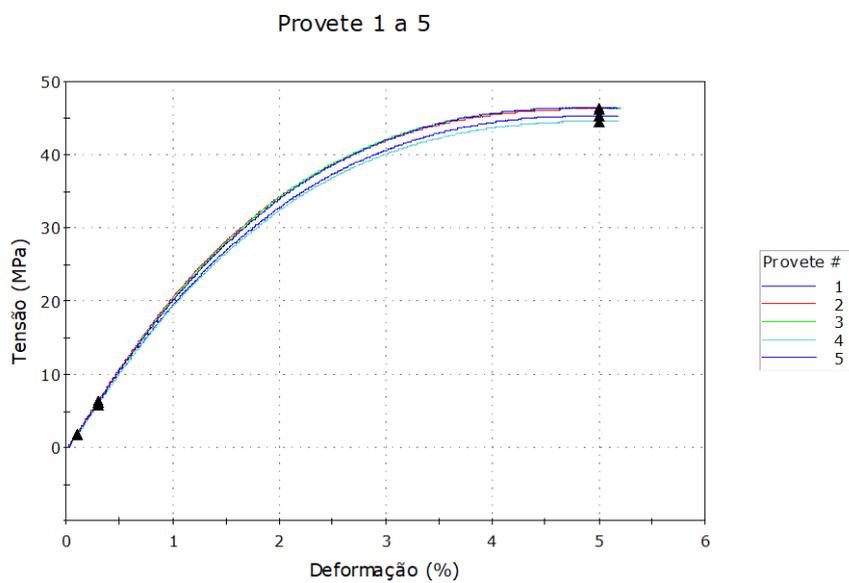
Fonte: Autor

Figura 43 - Curvas do ensaio de flexão PP NH5



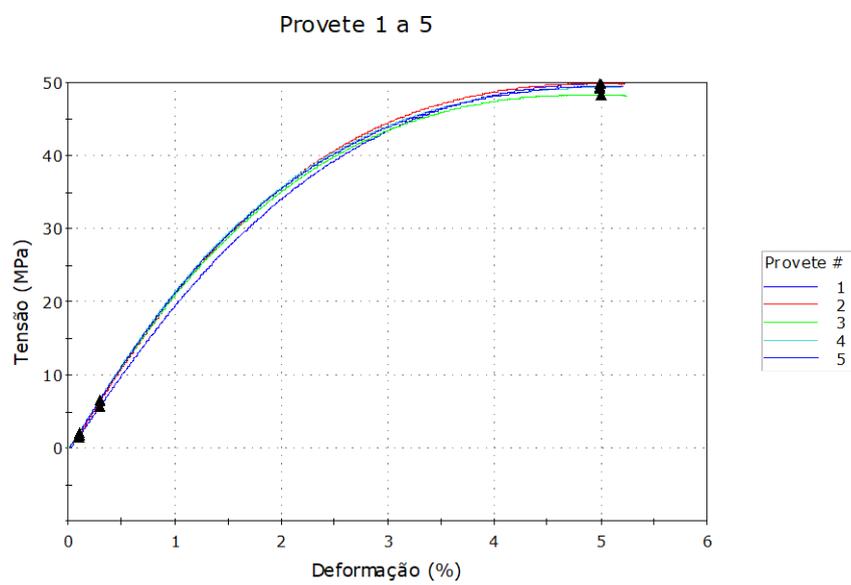
Fonte: Autor

Figura 44 - Curvas do ensaio de flexão PP NH10



Fonte: Autor

Figura 45 - Curvas do ensaio de flexão PP NH15



Fonte: Autor

**ANEXO A – BOLETIM TÉCNICO TETRABROMO BISFENOL A**

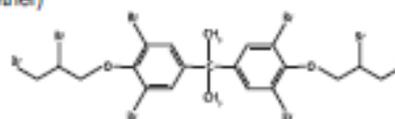
## FR - 720



www.iclfr.com

Flame Retardants

**Chemical name:** TetrabromobisphenolA,Bis(2,3-dibromopropyl ether)  
**Formula:**  $C_{21}H_{20}Br_8O_2$   
**CAS Number:** 21850-44-2  
**Br%:** 67.6  
**MW:** 943.2



## General &amp; Use:

FR-720 is an additive flame retardant containing both aromatic and aliphatic bromine.

FR-720 is suitable for polyolefin and styrenic resins and it is especially recommended for UL-94 class V-2. It is also applicable in class V-0 polypropylene.

FR- 720 is cost efficient and allows good physical properties of the resin to be maintained.

For health & safety matters please refer to MSDS.

## Typical Properties:

Appearance	WHITE TO PALE YELLOW POWDER
Bromine Content %	68
Specific Gravity	2.3
Melting Range °C	113 - 117
Volatiles %	0.2
Color APHA in Toluene 5 %	10

Thermogravimetric Analysis  
(10° C/min N<sub>2</sub>):

Weight Loss(%)	°C
1	291
5	306
10	313

## Solubility

Solvent	Soluble	Insoluble
Water		x
Methanol		x
Acetone	x	
Toluene	x	
Methylene chloride	x	

Please note that the values indicated do not constitute specification limits. To obtain current specification refer to your local sales Office/Representative or ICL-IP Head Office at address herein.

## Storage and Handling:

Store in a dry, cool and well ventilated area. Avoid inhalation, ingestion and contact with the skin and eyes. Avoid exposure to moisture.

For more information Please Contact Us.

**ANEXO B – RETARDANTE DE CHAMA SINERGISTA (TRIÓXIDO DE  
ANTIMÔNIO)**

## OXY QUÍMICA E METALÚRGICA LTDA.



**Fábrica :** Rod.Régis Bittencourt, km. 316,8

BR 116 – Bairro das Palmeiras  
06950-000 Juquitiba – SP.

**Administração :** Rua Gomes de Carvalho, 1655

04547-006 São Paulo – SP. Tel.: (11) 3846-7899

Fax: (11) 3846-5732

e-mail: [vendas@oxyquimica.com.br](mailto:vendas@oxyquimica.com.br)

– CJ. 63 - Vila Olímpia

## INFORMAÇÃO TÉCNICA



### **VALENTIOXY – Trióxido de antimônio**

#### **Composição e análise química**

	Pureza $Sb_2O_3$	99,6 %	mínimo $As_2O_3$
0,07 %	máximo $PbO$	0,04 %	máximo $Fe_2O_3$
	S (como $SO_4$ )	0,0015 %	máximo
	Cu	0,02 %	máximo
	Ni	0,002 %	máximo
	Umidade	0,1 %	máximo

#### **Propriedades Físicas**

Granulometria (resíduo em malha 325, via úmida)

0,01 % máximo

Tamanho médio da partícula (Fischer) 1,5 micra

Cor branca

#### **Embalagem**

Sacos multifolhados (de papel com reforço interno de polietileno), com 25Kg cada.

**ANEXO C – RETARDANTE DE CHAMA NÃO HALOGENADO (BASE FÓSFORO E NITROGÊNIO)**

## Uniplex FRX 44-94

### Plastic Additives / Flame Retardants

#### Description

Uniplex FRX 44-94 is a powdery flame retardant. The nitrogen and phosphorus blend components form an intumescent layer under heat and fire exposure.

#### Chemical composition

Nitrogen and phosphorus containing blend

#### Typical properties

Appearance:	white powder
Nitrogen content:	27 %
Phosphorus content:	15.7 %
Water content:	< 0.15 %
Particle size:	< 14 µm (90%)
Melting point:	254°C

#### Storage

If stored correctly the product has a shelf life of at least 3 years.

#### Applications

Uniplex FRX 44-94 is used as an intumescent flame retardant in thermosets, polyolefin compounds as well as in paints and coatings. It offers an excellent UV stability. In addition the product is non-hydroscopic. Uniplex FRX 44-94 can be processed at temperatures up to 225°C.

#### Product safety

Relevant safety data and references as well as possibly necessary warning labels are to be found in safety data.

© = registered trade mark

**ANEXO D – POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO**



## FOLHETO TÉCNICO

### Masterfil Adibond - M9584

O produto **M9584** é um agente acoplante (compatibilizante) que tem a função de melhorar a interação do polipropileno, que é um polímero apolar, com outro material que apresente polaridade. O **Masterfil Adibond** pode melhorar as propriedades mecânicas de compostos com fibras, cargas minerais, retardantes de chama, além de melhorar a interação com tintas seja pelo processo de impressão ou processo de pintura convencional.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	VALORES TÍPICOS
Cor	-	Natural (amarelada)
Aplicação	%	2,0 – 3,0
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,90 ± 0,02
Veículo	-	Polipropileno

Produto isento de metais pesados, aprovação para uso em embalagens alimentícias mediante consulta.

Seu manuseio não requer medidas especiais de segurança, além das precauções normais que devem ser observadas no manuseio de substâncias químicas.

Prazo de validade: 12 meses a partir da embalagem do produto.

Produto disponível em sacos plásticos valvulados de 25 kg.

*As informações contidas neste folheto representam o atual estágio de conhecimento e são dadas de boa fé. Não nos responsabilizamos por experiências realizadas fora de nosso âmbito de controle.*

### Aditive Plásticos

A Aditive é uma empresa brasileira em atividade desde 1998. Focada no mercado de concentrados de aditivos e compostos termoplásticos mantém seu elevado padrão de qualidade ao utilizar somente produtos de alta performance. A Aditive investe constantemente em novas tecnologias de engenharia de materiais, buscando alcançar soluções para polímeros especiais.

Aditive Plásticos Ltda. R. Alexandre de Gusmão, 210 São Paulo/SP T 11 5545 4300

[www.aditive.com.br](http://www.aditive.com.br)