



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

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Desempenho na Reação ao Fogo da Benzoxazina Modificada com Retardantes de
Chama Organofosforados**

Ana Carolina Dornelles

275671

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Eng. Ms. Mauro Ricardo Silveira

Porto Alegre

Outubro, 2021

Ana Carolina Dornelles

Desempenho na Reação ao Fogo da Benzoxazina Modificada com Retardantes de Chama Organofosforados

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

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Eng. Ms. Mauro Ricardo Silveira

Porto Alegre

Outubro, 2021

Em memória à minha mãe, Catiúscia, e
bisavó, Helga.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Carlos Arthur Ferreira, e ao meu co-orientador, Mauro Ricardo Silveira, por terem me acolhido no LAPOL. Pela orientação, auxílio e apoio durante minha trajetória no laboratório.

À minha família pelo apoio e incentivo constante, especialmente minha avó Elen.

Ao meu namorado, Guto, pelo carinho e paciência.

Aos meus amigos Jéssica, Artur, Rafa e Mari pelas conversas, conselhos e ajuda em tantos momentos.

RESUMO

As resinas benzoxazinas foram consideradas uma excelente alternativa para aplicações que exigem do material polimérico uma elevada resistência ao calor (ex. interiores de aeronaves e placas de circuitos impressos). Embora esta resina apresente um bom desempenho antichama, para algumas aplicações ainda é necessário apresentar um comportamento autoextinguível. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo investigar a eficiência no combate à propagação da chama quando a resina benzoxazina é modificada com aditivos retardantes de chama organofosforados. Os compostos 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO) nas proporções de 1 e 2% de fósforo e trifenil fosfato (TPP) nas proporções de 1, 2 e 3% de fósforo foram utilizados para modificar a resina. A análise termogravimétrica (TGA), microcalorimetria de combustão (MCC), análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaio de flexão e teste de chama vertical (UL94-V) foram usados para avaliar o comportamento térmico, calor de combustão, mecânico e retardância à chama. Os resultados dos testes indicaram que a formulação da resina benzoxazina modificada com 2% de fósforo de DOPO foi a que apresentou um melhor desempenho antichama juntamente com a menor perda da estabilidade mecânica em relação às outras formulações.

Palavras-chave: Resina benzoxazina, retardante de chama, DOPO, TPP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação do desempenho térmico e o custo entre resinas. Adaptado de [13]...	14
Figura 2 – Reação para formação da resina benzoxazina. Adaptado de [15].....	15
Figura 3 – Processo de cura da resina benzoxazina. Adaptado de [15].....	15
Figura 4 – Processo de queima de um material polimérico. Adaptado de [17].....	16
Figura 5 – Princípio do triângulo de fogo. Adaptado de [2].....	17
Figura 6 – Síntese do DOPO. Adaptado de [24].....	21
Figura 7 – Trifenil fosfato. Adaptado de [30].....	21
Figura 8 - Teste de chama vertical conforme a norma UL94-V. Adaptado de [33].....	23
Figura 9 – Amostras obtidas posteriormente à pós-cura.....	28
Figura 10 – Termogramas e curvas de DTG dos compostos com e sem modificação. TPP (a e b) e DOPO (c e d).....	30
Figura 11 – Taxa de liberação de calor (HRR) das amostras modificadas com DOPO.....	32
Figura 12 – Taxa de liberação de calor (HRR) das amostras modificadas com TPP.....	32
Figura 13 – Curvas de DMA dos dos compostos com e sem modificação: (a e c) módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e (b e d) Tan Delta vs. temperatura.....	34
Figura 14 – Influência da adição de DOPO e TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.....	36
Figura 15 – Imagens das amostras após o teste UL94-V: a) BZ0, b) BZ1PD, c) BZ2PD, d) BZ1PT, e) BZ2PT, e f) BZ3PT.....	38
Figura 16 – Resistência à flexão vs deformação da resina benzoxazina.....	41
Figura 17 – Influência da adição de DOPO na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.....	41
Figura 18 – Influência da adição de DOPO na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.....	42
Figura 19 – Influência da adição de TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.....	42
Figura 20 – Influência da adição de TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.....	43
Figura 21 – Influência da adição de TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Critérios de avaliação do Teste de Chama Vertical da norma UL94. Adaptado de [17].....	24
Tabela 2 – Componentes empregados nas formulações preparadas e seus respectivos fornecedores.....	26
Tabela 3 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.....	26
Tabela 4 – Resultados da análise termogravimétrica.....	30
Tabela 5 – Resultados da microcalorimetria de combustão.....	33
Tabela 6 – Resultados da análise dinâmico-mecânica.....	34
Tabela 7 – Classificação das amostras no teste de chama vertical (UL94-V).....	37

LISTA DE ABREVIATURAS

O ₂	Gás oxigênio
N ₂	Gás nitrogênio
Br	Bromo
F	Flúor
Cl	Cloro
I	Iodo
DOPO	9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenontreno-10-óxido
C ₁₂ H ₁₀ O	Ortofenilfenol
PCl ₃	Tricloreto de fósforo
PCI	Placa de circuito impresso
P	Fósforo
Tg	Temperatura de transição vítrea
TPP	Trifenil fosfato
TGA	Análise termogravimétrica
MCC	Microcalorimetria de combustão
DMA	Análise dinâmico-mecânica
UL94-V	Teste de chama vertical
HDT	Temperatura de deflexão térmica
E'	Módulo de armazenamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 – BENZOXAZINAS.....	14
3.1.1 – Mecanismo de Síntese e Cura.....	15
3.2 – COMBUSTÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	16
3.2.1 – Ciclo de Combustão.....	17
3.3 – RETARDANTES DE CHAMA.....	18
3.3.1 – Halogenados.....	19
3.3.2 – Organofosforados.....	20
3.4.2.1 – DOPO.....	21
3.4.2.1 – TPP.....	21
3.4 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO AO FOGO.....	22
3.4.1 – Teste de Chama Vertical (UL94-V).....	23
3.4.2 – Microcalorimetria de Combustão (MCC).....	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.1 – MATERIAIS.....	26
4.2 – PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS.....	26
4.3 – CARACTERIZAÇÃO.....	28
4.3.1 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
4.3.2 – Microcalorimetria de Combustão (MCC).....	28
4.3.3 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	28
4.3.4 – Ensaio de Flexão.....	28
4.3.5 – Teste de Chama Vertical (UL94-V).....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	30
5.2 – MICROCALORIMETRIA DE COMBUSTÃO (MCC).....	31
5.3 – ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA).....	34
5.4 – ENSAIO DE FLEXÃO.....	35
5.5 – TESTE DE CHAMA VERTICAL (UL94-V).....	37

6. CONCLUSÕES.....	39
7. TRABALHOS FUTUROS.....	40
8. ANEXOS.....	41
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Uma das preocupações na fabricação de produtos têxteis e de brinquedos infantis é em relação à característica de inflamabilidade dos materiais poliméricos. A maioria dos polímeros tem a característica de ser inflamável, com exceções daqueles com teores elevados de cloro e/ou flúor (ex. policloreto de vinila e o politetrafluoretileno) [1].

Os polímeros são materiais altamente combustíveis devido às suas estruturas químicas que são compostas principalmente de carbono e hidrogênio [2]. Quando é proporcionada uma quantidade suficiente de calor a qualquer polímero orgânico, este se decompõe termicamente, e os produtos dessa decomposição sofrem queima. Um dos principais motivos pelos quais se estudam os processos de decomposição dos polímeros orgânicos é por causa de sua importância em termos de desempenho perante ao fogo. Sabe-se que a grande maioria das mortes em situações de incêndio ocorre por asfixia e não por conta do calor liberado pela combustão [3].

Muitas boates usam espumas de poliuretano em seu interior. Quando este polímero é exposto à chama, queima rapidamente e libera vapores tóxicos, como isocianatos, monóxido de carbono e ácido cianídrico [4,5]. Em janeiro de 2013, ocorreu um trágico incêndio em Santa Maria (RS) na boate Kiss que provocou 242 mortes e deixou 636 feridos [6]. A principal causa das mortes foi a inalação dos gases tóxicos liberados pelo polímero [5].

Para evitar estes acidentes, a característica de inflamabilidade dos polímeros é usualmente modificada e melhorada com compostos retardantes de chama. Esses retardantes funcionam interferindo no processo de combustão pela fase gasosa, ou pela iniciação de uma reação de combustão diferente que gera menos calor, reduzindo, dessa forma, a temperatura, causando uma desaceleração ou a interrupção da queima [1]. Os retardantes de chama mais utilizados são os compostos halogenados. Contudo, estes compostos estão sendo substituídos por outros retardantes de chama, visto que os compostos halogenados têm elevada toxicidade [7,8]. Em vista disso, os compostos organofosforados não halogenados são novas alternativas para a substituição dos antichamas organoclorados e organobromados, pois são menos tóxicos e mais ambientalmente amigáveis [9].

Em aplicações que exigem do material polimérico uma elevada resistência ao calor (ex. interiores de aeronaves e placas de circuitos impressos), a resina fenólica tornou-se uma matriz adequada para ser utilizada nesta ocasião [10,11]. Entretanto, essa classe de resina possui limitações, tais como fragilidade, liberação de subprodutos (água e amônia) durante a sua polimerização, requer catalisadores de elevada toxicidade e possui curto tempo de prateleira, que justificam a sua substituição por uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas: as resinas benzoxazinas. Estas vêm sendo consideradas uma excelente

alternativa para aplicações que requerem altas temperaturas, combinando excelentes propriedades físicas e mecânicas [10].

Portanto, justifica-se a necessidade da melhor compreensão da característica de inflamabilidade dos materiais poliméricos. Diante do exposto, o presente trabalho abordará a modificação da característica de inflamabilidade da resina benzoxazina por meio da adição de retardantes de chama organofosforados. Com isto, espera-se melhorar a eficiência da resina benzoxazina no combate à propagação da chama. Entende-se que estudos nesta linha de pesquisa tenham potencial para contribuir na redução de fatalidades causadas por incêndios em ambientes onde são aplicados os materiais poliméricos.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é investigar a eficiência no combate à propagação da chama quando a resina benzoxazina é modificada com aditivos retardantes de chama organofosforados DOPO e TPP.

Como objetivos específicos, deseja-se:

- Avaliar a influência no comportamento das propriedades mecânicas e térmicas da resina benzoxazina modificada com os aditivos organofosforados;
- Comparar a eficiência ao combate à propagação da chama da resina benzoxazina com e sem a adição dos retardantes de chama organofosforados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – BENZOXAZINAS

As resinas benzoxazinas foram sintetizadas pela primeira vez por Holly e Cope em 1944. A partir deste momento, vários estudos foram realizados com o objetivo de desenvolver um polímero de baixo custo de produção com elevadas propriedades térmicas, mecânicas, físicas, químicas e elétricas, tornando-se uma atraente alternativa para aplicações que demandem as propriedades citadas [12].

O excelente desempenho em alta temperatura, devido a baixa inflamabilidade, associado ao baixo custo das matérias-primas utilizadas para sintetizar o polímero são as propriedades que deixam as resinas benzoxazinas mais atraentes para serem escolhidas em relação às resinas tradicionais (ex. éster vinílicas, fenólicas, epóxis e bismaleimidas (BMIs)), como ilustrado na Figura 1 [13].

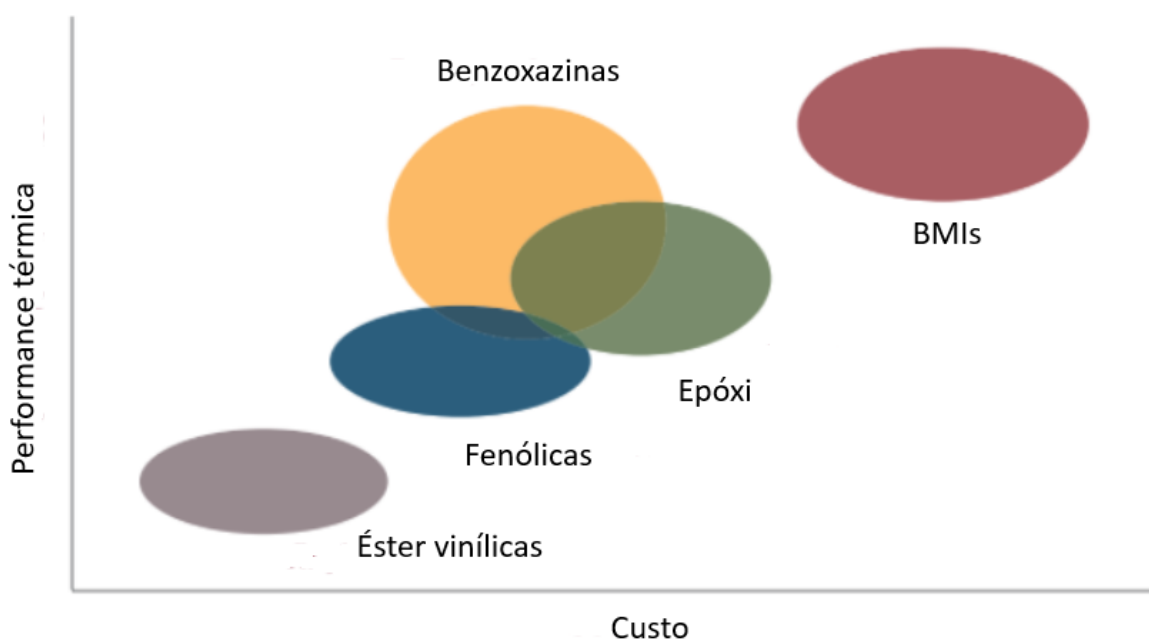


Figura 1 – Comparação do desempenho térmico e o custo entre resinas. Adaptado de [13].

As propriedades que as resinas benzoxazinas apresentam também são encontradas nas resinas fenólicas tradicionais, como resistência ao calor, retardamento de chama e boa propriedade de isolamento elétrico. Contudo, as benzoxazinas proporcionam características além das fornecidas pelas fenólicas, como estabilidade dimensional, excelentes propriedades mecânicas, bem como baixa absorção de água [11].

Outras vantagens que devem ser levadas em consideração na escolha da utilização da benzoxazina são: elevada temperatura de transição vítrea, ausência de geração de subprodutos na reação de polimerização, elevado teor de carbono fixo e alto módulo de elasticidade

comparando-se com resinas tradicionais [12,14]. Além disso, ela é capaz de produzir laminados sem halogênio, laminados de alto desempenho e placas de circuito impresso multicamadas [13].

3.1.1 – Mecanismo de Síntese e Cura

Uma das formas de sintetizar a resina benzoxazina é utilizando uma mistura de amina primária e um derivado fenólico, formaldeído, conforme ilustrado na Figura 2 [15].

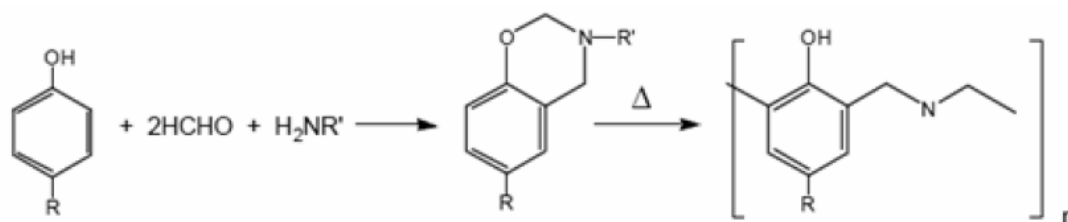


Figura 2 – Reação para formação da resina benzoxazina. Adaptado de [15].

As resinas benzoxazinas são constituídas pela combinação de anéis oxazinas com anéis aromáticos, como grupos funcionais reativos. O seu processo de cura ocorre com o auxílio de uma fonte de calor ou de um catalisador apropriado. Esse mecanismo se dá a partir da abertura do anel oxazina, por polimerização catiônica, por meio de um cátion imínico (imina protonada) e um intermediário poliéter que rapidamente sofre rearranjo da cadeia principal, resultando no polímero final, como apresentado na Figura 3 [15].

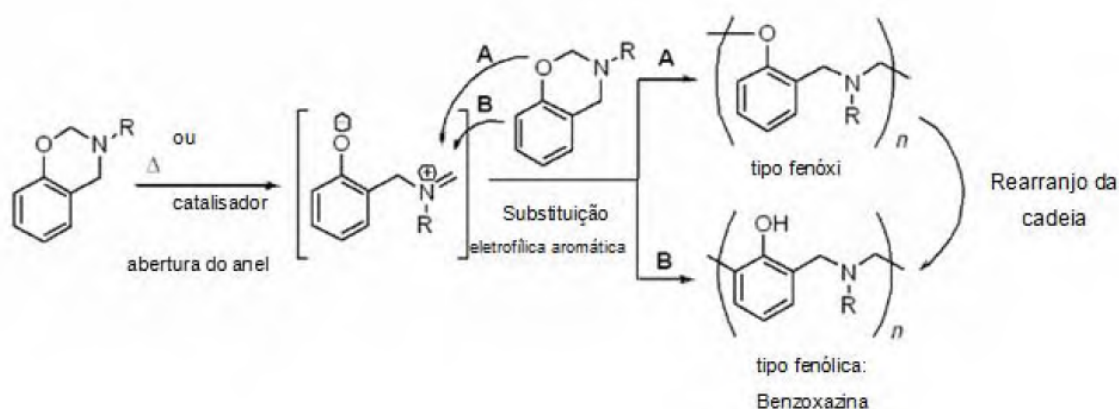


Figura 3 – Processo de cura da resina benzoxazina. Adaptado de [15].

Em função da ampla gama de radicais (R) presentes na resina benzoxazina, é possível obter resinas com os mais variados comportamentos mecânicos e térmicos. Como observado

na Figura 3, as resinas benzoxazinas não liberam subprodutos na reação de polimerização [15].

3.2 - COMBUSTÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Em relação aos materiais cerâmicos e metálicos, os polímeros têm propriedades térmicas desfavoráveis para determinadas aplicações, pelo fato de iniciarem o processo de degradação térmica em temperaturas relativamente baixas. Isto ocorre devido às suas estruturas químicas serem compostas principalmente por carbono e hidrogênio, tornando-os altamente inflamáveis [2,16].

Os fatores que influenciam na intensidade e na velocidade de um processo completo de queima são os seguintes: a área de superfície específica dos materiais combustíveis envolvidos, a distribuição dos materiais combustíveis no local da queima, as características específicas de queima dos materiais envolvidos, as condições do local da queima no ambiente, as condições climáticas (temperatura e umidade relativa), as aberturas de ventilação do ambiente, além do projeto arquitetônico e a presença de medidas de prevenção de incêndio instaladas [16].

A Figura 4 representa as cinco etapas pelo qual um polímero passa ao ser queimado: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação e por último extinção [17].

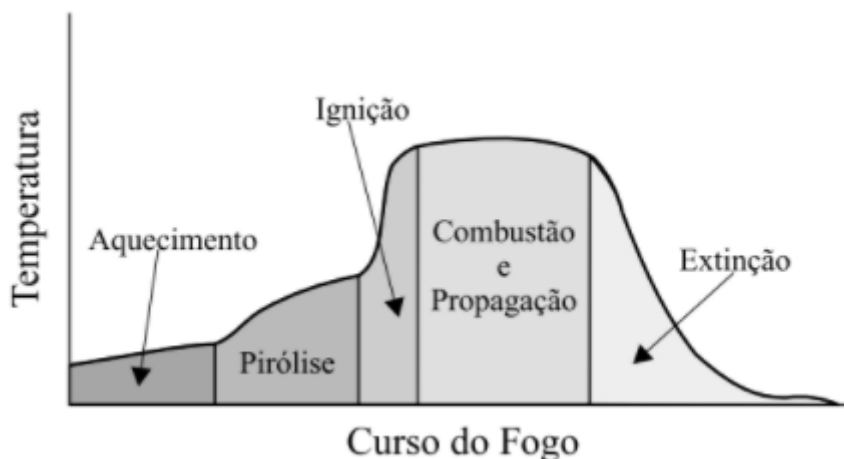


Figura 4 – Processo de queima de um material polimérico. Adaptado de [17].

Primeiramente, a etapa de aquecimento consiste no aumento progressivo da temperatura do polímero. Na etapa de pirólise, o polímero atinge a sua temperatura de decomposição, iniciando a liberação de gases que geram radicais livres que terão grande desempenho na etapa seguinte. A etapa de ignição corresponde à geração de uma zona de queima gasosa onde os produtos resultantes da pirólise migram para a superfície do material e entram em contato com o oxigênio (O_2). Nesta etapa, é necessário atingir condições

adequadas de temperatura, de concentração de gases combustíveis e de O₂ para iniciar a próxima etapa. Na etapa de propagação ocorre a combustão dos radicais livres resultantes da pirólise que desencadeiam reações altamente exotérmicas, fazendo com que a chama formada se propague na matriz polimérica. Por último, a etapa de extinção é a diminuição da quantidade de material combustível e de O₂ até o ponto em que o calor gerado pelas reações de combustão não é mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica [17].

3.2.1 – Ciclo de Combustão

Para que um polímero sólido queime, ele deve ser volátil ou produzir compostos voláteis, porque a combustão geralmente ocorre na fase gasosa. Os polímeros têm uma massa molecular elevada pois possuem moléculas de cadeias longas. No processo de combustão, o calor causa decomposição (despolimerização) e volatilização do polímero. A decomposição começa na fase sólida e contínua nas fases de fusão e gasosa, produzindo compostos de baixa massa molecular. Os produtos da decomposição que são voláteis entram na fase gasosa, onde queimam e produzem mais calor, conduzindo ainda mais a decomposição do polímero. Isto se torna um ciclo que sustenta o processo de combustão de um polímero. Para um composto funcionar como um retardante de chama, ele deve interromper o ciclo de queima de alguma forma [18].

O processo descrito é denominado como triângulo de fogo (Figura 5) que mostra a interação entre os três elementos essenciais para um incêndio:

- Calor gerado pelas chamas;
- Combustível da decomposição térmica do polímero;
- Comburente (oxigênio do ar).

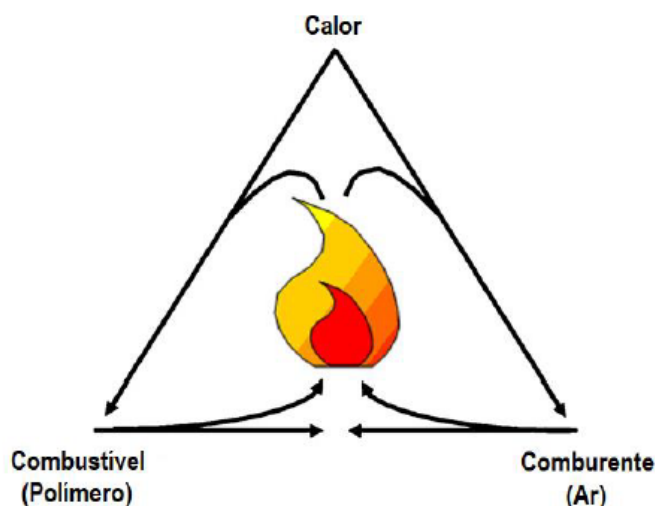


Figura 5 – Princípio do triângulo de fogo. Adaptado de [2].

3.3 – RETARDANTES DE CHAMA

As residências e os espaços públicos contêm materiais altamente inflamáveis provenientes de polímeros. Embora o aumento do uso de polímeros tenha tornado o cotidiano mais prático, confortável e eficiente em termos energéticos, este crescimento acompanha um maior risco de incêndio, já que muitos desses polímeros podem ser altamente inflamáveis. Os móveis estofados, os tapetes, os revestimentos de parede e a cortina podem facilmente iniciar um processo de ignição ou queimar rapidamente se não estiverem adequadamente protegidos e compatíveis com os padrões de segurança contra incêndio [19].

Em vista disso, no final da década de 90, uma variedade de retardantes de chama foram utilizados a fim de solucionar o problema da inflamabilidade dos materiais poliméricos. Em especial, retardantes de chama halogenados com bromo (Br) devido à sua eficiência para aplicação em diversos tipos de polímeros [20].

Em razão dos requisitos de segurança estarem se tornando cada vez mais severos em relação à toxicidade, somado à preocupação pelo desenvolvimento de compostos mais ecológicos, vários aditivos retardantes de chama, tais como os aditivos halogenados, estão sendo substituídos por retardantes de chama menos tóxicos e mais ambientalmente amigáveis, como por exemplo os aditivos organofosforados [2].

Os retardantes de chama são aditivos que são incorporados nos polímeros com objetivo de melhorar a sua resistência à chama. Eles atuam interferindo nos mecanismos de ignição e de propagação da chama durante um processo de combustão, a fim de prolongar o tempo de queima de um material ou até mesmo cessá-la [16,17].

Em casos de incêndio, o uso de retardantes de chama aumenta consideravelmente o tempo de fuga (em média de 2 para 20 minutos), possibilitando às pessoas um tempo de fuga 10 vezes maior para evacuar o local em segurança. Outro fator positivo obtido com a utilização desse aditivo é a diminuição da produção de fumaça no local do incêndio [19].

Responsáveis por cerca de 27% dos aditivos contidos no mercado, os retardantes de chama são o maior grupo de aditivos utilizados na indústria do plástico [21]. Uma das vantagens da utilização destes aditivos é que não estão diretamente ligados ao processo de manufatura dos polímeros, fator que aumenta consideravelmente as possibilidades na busca de novos materiais [17].

Existem cinco maneiras destes aditivos agirem: por diluição gasosa, extinção térmica, revestimento protetor, diluição física, interação química ou pela combinação desses mecanismos [22].

A diluição gasosa consiste no uso de aditivos que produzem grandes volumes de gases não combustíveis na decomposição. Este mecanismo diminui a inflamabilidade diluindo o oxigênio e diminuindo a quantidade de material combustível (polímero). Hidróxidos metálicos, sais metálicos e alguns compostos nitrogenados funcionam desta forma [22].

A extinção térmica é o resultado da decomposição endotérmica do retardante de chama. Hidróxidos metálicos, sais metálicos e compostos nitrogenados agem desta forma para diminuir a temperatura da superfície e a taxa de queima [22].

O revestimento protetor é um mecanismo que limita a quantidade de polímero disponível para a frente da chama, atuando como uma camada isolante para reduzir a transferência de calor da chama ao polímero. Compostos de fósforos (P), de melamina e nitrogenados são exemplos desta categoria [22].

A diluição física atua reduzindo a quantidade de material combustível e, conseqüentemente, aumentando a capacidade térmica do polímero. Já os retardantes de chama que interagem quimicamente, tais como halogênios e alguns compostos fosforados, atuam dissociando-se em radicais que competem com a etapa da cadeia de propagação no processo de combustão [22].

3.3.1 – Halogenados

Os retardantes de chama halogenados são aditivos que apresentam fórmula geral RX , onde R é um radical orgânico e X um halogênio. Eles atuam na zona de chama formando uma manta de vapor halógeno que interfere na propagação da chama, interrompendo a geração dos radicais livres, tendendo assim a apagar a chama [23].

O desempenho destes aditivos, teoricamente, deveria aumentar na sequência: $F < Cl < Br < I$. Entretanto, os compostos fluorados e iodados não apresentam o efeito de retardância de chama por razão de suas ligações químicas não favorecerem o mecanismo de retardância de chama. Entre os dois halogênios restantes, o Br é o que desempenha o melhor papel como retardante de chama [17].

Estes aditivos são o maior grupo utilizado na indústria plástica devido a sua alta eficiência e baixo custo [22]. Contudo, o seu uso tem sido limitado devido à produção de uma considerável quantidade de substâncias potencialmente perigosas, emitidas junto com a fumaça, quando o polímero contendo estes aditivos é queimado [17].

3.3.2 – Organofosforados

Devido à toxicidade e às preocupações ambientais em relação aos retardantes de chama halogenados, os organofosforados têm atraído muita atenção como substitutos ecológicos [24]. O P desempenha um papel fundamental no retardamento de chama livre de halogênio por razão da sua versatilidade química, múltiplos mecanismos de retardância de chama e alta efetividade com a adição de pequenas quantidades do composto [25]. Alguns exemplos destes aditivos são: fosfonatos, ésteres de fosfato, sais de P orgânicos, compostos heterocíclicos de P, entre outros [26].

Atualmente, substituir compostos nocivos, como halogenados, por compostos ambientalmente amigáveis está de acordo com o desejo do consumidor e com a mudança do mercado em direção ao mais ecologicamente correto, assim também estimulando o uso de retardantes de chama de base biológica e química verde. As considerações feitas em relação à saúde, meio ambiente e sustentabilidade desempenham papéis fundamentais no desenvolvimento de novos retardantes de chama. Devido à sua versatilidade química, o P tornou-se uma alternativa proeminente como retardante de chama [25].

Os retardantes de chama à base de P são versáteis em razão de [25]:

- Sua estrutura pode variar de inorgânico a orgânico;
- A quantidade de P na molécula pode variar de quase 100% (ex. P vermelho) a 14,33% (ex. DOPO);
- O P pode ter diferentes estados de oxidação, resultando em diferentes mecanismos de retardância de chama (tanto nas fases gasosa como condensada).

A atuação do P inicia no estágio de aquecimento, onde é atingido uma temperatura na qual os fosfatos sofrem decomposição, gerando ácido fosfórico, que desidrata a matriz polimérica produzindo uma camada protetora incombustível que inibe o mecanismo de retroalimentação térmica. A desidratação também libera uma significativa quantidade de água e gases não combustíveis, que auxiliam no efeito final de retardância de chama [17].

Além do seu uso como retardante de chama, os compostos organofosforados também atuam como plastificantes ou agentes anti-espuma e são usados em polímeros, móveis, têxteis, eletrônicos, construção, veículos e na indústria do petróleo [25].

3.3.2.1 – DOPO

O 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenontreno-10-óxido (DOPO) e seus derivados têm atraído a atenção da comunidade científica [23]. Um dos motivos é sua alta eficiência como retardante de chama, além de proporcionar resistência à hidrólise e resistência à oxidação [24].

A sintetização deste composto organofosforado consiste, em geral, na condensação dos derivados de ortofenilfenol ($C_{12}H_{10}O$) e tricloreto de fósforos (PCl_3), na presença de um catalisador, como ilustrado na Figura 6 [24].

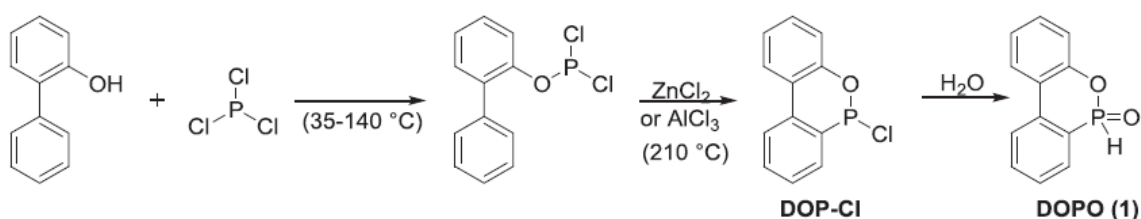


Figura 6 – Síntese do DOPO. Adaptado de [24].

Uma das principais aplicações do DOPO é na incorporação de resinas epóxi, visto que este processo demanda uma boa estabilidade em alta temperatura, como por exemplo em placas de circuito impresso (PCI) [24,26]. Contudo, a adição de grande quantidade de DOPO pode diminuir a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero e, conseqüentemente, afeta as suas propriedades mecânicas, por isto, é recomendado a utilização do composto em pequena quantidade [26].

3.3.2.1 – TPP

O trifenil fosfato (TPP) é um composto que faz parte do grupo dos ésteres fosfatos (Figura 7) que é amplamente usado como plastificante e retardante de chama em equipamentos eletrônicos [27,28]. Como retardante de chama, o TPP age na fase gasosa, gerando espécies contendo P que captam os radicais combustíveis [29].

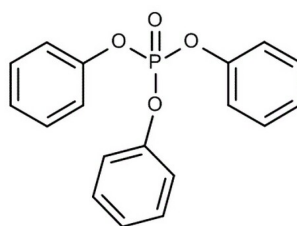


Figura 7 – Trifenil fosfato. Adaptado de [30].

Uma grande desvantagem da utilização do TPP é que este composto é altamente volátil. Um estudo realizado pelo *Department of Analytical Chemistry, Stockholm University*, mostrou que o TPP usado como plastificante ou retardante de chama em peças de computadores é emitido no ar durante uma normal operação de um computador, pelo fato de não ser totalmente retido na matriz polimérica [27]. Outras desvantagens são em relação ao composto ser um plastificante, como a redução do módulo mecânico e também da temperatura de deflexão térmica (HDT) da matriz polimérica [29].

3.4 - AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO AO FOGO

A decomposição térmica dos materiais poliméricos depende da sua natureza química, podendo ser facilitada ou dificultada. Polímeros de fácil decomposição, como o nitrato de celulose, não são possíveis de quantificar a propriedade por causa da rapidez da sua combustão. Já os polímeros termorrígidos, como as resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão [31].

A presença de anéis aromáticos e a ausência de cadeias parafínicas em suas estruturas químicas, proporcionam um comportamento de auto-retardamento devido a formação de um resíduo negro, grafitico, que o isolará termicamente durante a queima [31].

A forma como qualquer material queima depende de muitos parâmetros e condições, tais como: a estrutura molecular do material (arranjo espacial e átomos), o estado físico (sólido, líquido ou gasoso), o formato e dimensões, a configuração durante a queima (posição horizontal ou vertical), a fonte de ignição utilizada, a facilidade de entrar em ignição do material, a necessidade de oxigênio para combustão, a condutividade térmica do material, a velocidade de chama, a ventilação e condições do ambiente, a umidade presente no material, a geração de gás proveniente da queima do material, a temperatura de fusão e a temperatura de ignição. Estes e outros fatores explicam porque a combustibilidade dos materiais poliméricos não é um assunto simples e de fácil caracterização [23].

Os diversos testes para a avaliação da inflamabilidade de polímeros podem medir alguns dos parâmetros citados acima, como: facilidade de ignição do material, quão rápido o fogo se espalha pela sua superfície, quão rápido o fogo penetra uma parede ou barreira, quão

intensa e rápida é a liberação de calor pelos materiais poliméricos e a facilidade com que o fogo se extingue. Um dos testes mais importantes para esta avaliação é o Teste de Chama Vertical (UL94-V) que mede a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise, a direção vertical [17].

Outro método para avaliar o comportamento dos polímeros perante ao fogo é através da análise de Microcalorimetria de Combustão (MCC). O teste fornece uma riqueza de informações sobre o risco de incêndio de um material, incluindo o calor de combustão, temperatura de ignição, taxa de liberação de calor, capacidade de liberação de calor e resistência à chama [32].

3.4.1 – Teste de Chama Vertical (UL94-V)

A Underwriters Laboratories, uma entidade privada norte-americana responsável pela normalização de produtos de uso doméstico nos EUA, aprovou um conjunto de testes denominados UL94 para avaliação da inflamabilidade de materiais plásticos. Dentro deste conjunto de testes, o ensaio mais comum é o teste de chama vertical (UL94-V) [2,17]. O teste de Chama Vertical tem por finalidade avaliar a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise, a direção vertical [17].

O procedimento deste ensaio consiste em colocar a chama sob a extremidade inferior da amostra, conforme ilustrado na Figura 8, onde é mantida por 10 segundos e removida. Quando a amostra para de queimar, a chama é novamente colocada sob o mesmo lugar por mais 10 segundos e então retirada mais uma vez [2].

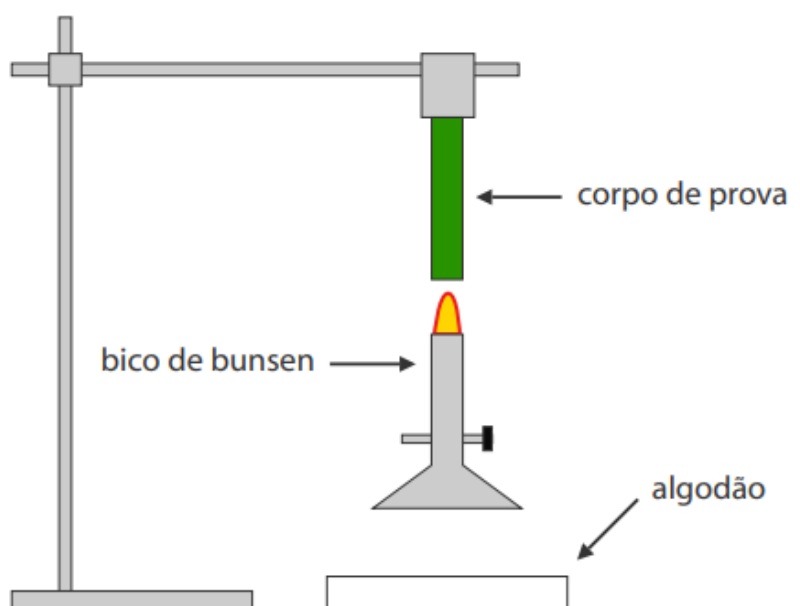


Figura 8 - Teste de chama vertical conforme a norma UL94-V. Adaptado de [33].

Ao longo do teste, os seguintes dados devem ser observados [17]:

- t1 = o tempo de duração da chama na amostra após a primeira aplicação;
- t2 = o tempo de duração da chama no corpo de prova após a segunda aplicação;
- t3 = o tempo de duração da chama mais a incandescência após a segunda aplicação;
- Se o corpo de prova queima até o prendedor;
- Se o corpo de prova emite gotas ou fagulhas que incendeiam o algodão.

O ensaio é realizado em 5 amostras, aplicando-se os critérios da Tabela 1 para classificação do material [17]. De acordo com os critérios listados, as amostras podem ser classificadas como V0, V1 ou V2, sendo que V0 é a melhor classificação para materiais resistentes à propagação da chama [2].

Tabela 1 – Critérios de avaliação do Teste de Chama Vertical da norma UL94. Adaptado de [17].

Critério	V0	V1	V2
A - Tempo de queima inicial (t1)	≤10 s	≤30 s	≤30 s
B - Tempo de queima total (t1 + t2)	≤50 s	≤250 s	≤250 s
C - Tempo de queima + tempo de incandescência (t2 + t3)	≤30 s	≤60 s	≤60 s
D - Queima do corpo de prova até a garra	Não	Não	Não
E - Ignição do algodão por fagulhas ou por gotas emitidas	Não	Não	Sim

3.4.2 - Microcalorimetria de Combustão (MCC)

A análise de Microcalorimetria de Combustão foi desenvolvida há mais de 20 anos com o objetivo de avaliar algumas propriedades importantes dos polímeros em relação à sua combustão, ou seja, a capacidade de liberação de calor (HRC) e liberação total de calor (THR) de uma quantidade muito pequena de material (miligramas). Além de também relacionar estatisticamente as propriedades da combustão medidas com a classificação de vários outros testes, como UL94 [34].

Inicialmente, o MCC foi desenvolvido pela *Federal Aviation Administration* nos Estados Unidos para constatar polímeros que são intrinsecamente resistentes ao fogo para uso

na aviação comercial. Os polímeros intrinsecamente resistentes ao fogo são frequentemente caracterizados por sua alta resistência ao calor / estabilidade térmica e / ou uma alta fração de massa de carvão restante após a pirólise e / ou a liberação de produtos de pirólise incombustíveis [35].

A técnica de caracterização por MCC consiste em simular a queima de um polímero sólido a partir da pirólise anaeróbica e das reações subsequentes dos produtos voláteis da pirólise com o oxigênio sob altas temperaturas em uma zona de combustão, simulando a gaseificação da superfície e a combustão em chamas, respectivamente [35].

O calor total liberado por unidade de massa inicial (HR), a capacidade de liberação de calor (HRC), determinada como a taxa máxima de liberação de calor dividida pela taxa de aquecimento constante no teste, e a temperatura na taxa máxima de liberação de calor (Tmax), são os principais resultados obtidos na MCC. Destes três parâmetros, o HRC foi proposto como a melhor medida do risco de incêndio de um material [35].

Recentemente, o MCC tem sido utilizado para avaliar as condições de extinção de chama (resistência à chama) de polímeros contendo aditivos ou retardantes de chama reativos [35].

Portanto, neste trabalho será investigada o desempenho na reação ao fogo e a influência nas propriedades mecânicas quando adicionado os aditivos retardantes de chama organofosforados DOPO e TPP à resina benzoxazina, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TGA), microcalorimetria de combustão (MCC), teste de chama vertical (UL94-V), análise dinâmico – mecânica (DMA) e ensaio de flexão.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – MATERIAIS

Os componentes utilizados na preparação das formulações foram a resina benzoxazina Araldite LZ 8291, o agente de cura 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), o DOPO com 14,34 %P e o TPP com 9,49 %P (conforme boletim técnico). Os componentes usados e seus respectivos fornecedores estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Componentes empregados nas formulações preparadas e seus respectivos fornecedores.

Componente	Fornecedor
Resina benzoxazina Araldite LZ 8291	Huntsman Brasil
4,4'-diaminodifenilmetano (DDM)	Sigma-Aldrich
DOPO	TCI America
TPP	TCI America

4.2 – PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

No total, 6 formulações foram preparadas para serem analisadas e comparadas nos ensaios de caracterização. Desse modo, 5 destas foram adicionadas diferentes concentrações dos aditivos retardantes de chama organofosforados DOPO e TPP e 1 formulação conteve apenas a resina e o agente de cura (sem adição de retardante de chama). As concentrações de P foram de 1% e 2% (m/m) para o DOPO e 1%, 2% e 3% (m/m) para o TPP.

Tabela 3 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.

Amostra	Aditivo	%Aditivo	%P
BZ0	Sem	0	0
BZ1PD	DOPO	1,35	1
BZ2PD	DOPO	3,05	2
BZ1PT	TPP	14,22	1
BZ2PT	TPP	32,13	2
BZ3PT	TPP	55,74	3

Não foi possível obter amostras de DOPO 3%P pois o composto torna-se incompatível ao sistema, aumentando a viscosidade e dificultando o processo de *casting* da resina. Possivelmente isso ocorreu devido a interferência do DOPO no processo da cura da resina.

A metodologia de produção foi a mesma para todas as formulações. Primeiramente, foi realizado a homogeneização da resina em um becker de 250 mL sob agitação de 350 rpm a 120 °C por 45 minutos, posteriormente foi realizada a retirada das bolhas durante 15 minutos em um equipamento de degasagem a 100 °C sob vácuo. Após, os compostos organofosforados foram adicionados no sistema à uma temperatura de 120 °C por 30 minutos. Então, o agente de cura (DDM) foi adicionado e a temperatura foi reduzida para 100 °C. A preparação dos corpos de prova foi realizada por *casting* em um molde de alumínio com cavidades retangulares (medindo 125 ±5 mm de comprimento, 13,0 ±0,5 mm de largura e 3 à 4 mm de profundidade) e, então, colocada em uma estufa em temperatura de 150 °C por 2 horas para realizar o processo de cura. A pós-cura ocorreu na mesma estufa com temperatura de 200 °C por mais 2 horas.



Figura 9 – Amostras obtidas posteriormente à pós-cura.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas foram caracterizadas térmica e mecanicamente. Para avaliação da estabilidade térmica foi realizada TGA, para as propriedades de combustão e calor liberado foi feita MCC, para avaliar a reação e resistência ao fogo foi realizado UL94-V e, por fim, para analisar o comportamento mecânico foi feita DMA e ensaio de flexão.

4.3.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é o monitoramento contínuo da massa da amostra em função do aumento da temperatura em uma atmosfera controlada. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM E793 em um equipamento TGA Q50 da TA Instruments em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, até a temperatura de 900°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio - fluxo. Foi utilizada uma quantia aproximada de 10 mg de amostra para cada ensaio.

4.3.2 – Microcalorimetria de Combustão (MCC)

Na MCC foram analisadas as propriedades de combustão das amostras, e foi utilizado um microcalorímetro MCC (*Fire Testing Technology*). A massa da amostra foi aproximadamente 5 mg, de acordo com a ASTM D7309. O forno foi aquecido a 900 °C em uma taxa de aquecimento de 1 K/s em atmosfera de N₂. Os gases da pirólise foram completamente oxidados na zona de combustão em uma atmosfera de N₂/O₂ (80 cm³/min e 20

cm³/min, respectivamente). A taxa de calor liberada (HRR) foi calculada usando o princípio de consumo de O₂ [36].

4.3.3 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A DMA foi feita em um equipamento DMA 2980 (*TA Instruments*). As amostras foram ensaiadas em modo flexão em 1 ponto engastado (*single cantilever*) com frequência de 1 Hz e amplitude de oscilação de 30 µm. O teste ocorreu da temperatura ambiente até 250 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme ASTM D5418.

4.3.4 – Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão foi realizado em uma máquina universal de ensaios Instron 3382 em um sistema de carregamento de três pontos aplicado a uma viga apoiada, conforme a ASTM D790. O ensaio foi feito em triplicatas, exceto para a BZ2PD que não tinha amostras suficientes. A partir dos resultados obtidos de cada família de amostra, foi realizada uma média dos valores de resistência à flexão e deformação e, com base nisso, foram plotados os gráficos que estão apresentados na Figura 14.

4.3.5 – Teste de Chama Vertical (UL94-V)

Este teste foi realizado conforme ASTM D3801 e UL94-V. A queima vertical das amostras foi realizada com gás metano 99.5%. O resultado é a soma da queima de 5 corpos de prova. Após, a análise microscópica foi realizada nas amostras queimadas utilizando o microscópio digital Edge AM7915MZT (Dino-Lite).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O perfil de degradação térmica das amostras e a influência da incorporação dos compostos organofosforados foram avaliados utilizando TGA. A Figura 10 refere-se aos termogramas das amostras analisadas e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 4.

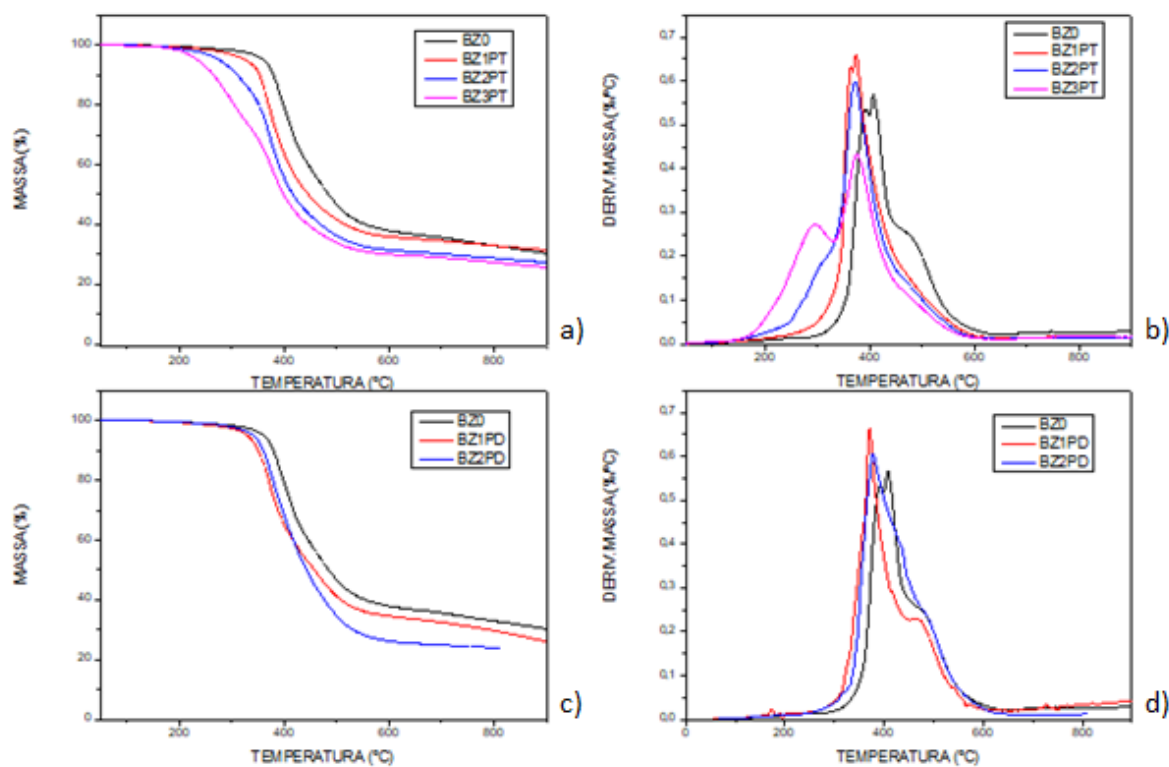


Figura 10 – Termogramas dos compostos com e sem modificação. TPP (a e b) e DOPO (c e d).

Tabela 4 – Resultados da análise termogravimétrica.

Amostra	T_{max} de degradação (°C)	Massa (%) a 200 °C	Massa (%) a 350 °C	Massa (%) a 600 °C	Resíduo (%) a 900 °C
BZ0	407,57	99,55	96,24	37,89	30,22
BZ1PD	370,77	99,31	90,17	34,48	25,91
BZ2PD	378,33	99,54	93,49	26,12	23,79
BZ1PT	374,55	99,34	91,39	35,86	31,38
BZ2PT	372,91	98,91	80,76	31,41	27,22
BZ3PT	375,35	98,20	68,75	29,99	25,60

Até 600 °C as amostras contendo os retardantes de chama organofosforados apresentaram uma perda de massa maior do que a BZ0 e, conseqüentemente, também houve a redução da temperatura de degradação da resina. Isto mostra que a resina benzoxazina sem a adição dos compostos antichama é mais estável termicamente do que as amostras modificadas.

A partir da Figura 10 d é possível prever que a degradação do DOPO é muito próxima à temperatura de degradação da resina. Além disso, as amostras contendo DOPO apresentaram o menor teor de resíduo, indicando que este composto atua como antichama na fase gasosa. Já a partir da Figura 10 b é possível observar que o TPP atua sequestrando os radicais combustíveis em uma temperatura inferior ao início da degradação da resina benzoxazina. O teor de resíduo é maior quando comparado com as amostras modificadas com DOPO, por isso, é possível considerar que o TPP age na fase sólida e gasosa como antichama.

Por fim, o teor de resíduo da amostra sem a adição dos compostos organofosforados (BZ0) é maior do que as amostras de resina benzoxazina modificadas com estes compostos, mostrando que a resina benzoxazina apenas atua na fase sólida, resultando num maior teor de resíduo carbonizado que é capaz de proporcionar o isolamento térmico durante a queima. A amostra BZ1PT deve ser considerada uma exceção em virtude da área analisada possivelmente possuir maior teor de resina, considerando que o ensaio de TGA utiliza uma pequena amostragem (aproximadamente 10 mg).

5.2 – MICROCALORIMETRIA DE COMBUSTÃO (MCC)

Uma das avaliações das amostras foi por meio da técnica de MCC, uma vez que a taxa de liberação de calor (HRR) pela combustão de um material tem se mostrado um dos

parâmetros mais importantes para avaliar seu comportamento durante a queima [34]. A HRR das amostras em função da temperatura das amostras com e sem a adição dos retardantes de chama organofosforados estão apresentadas nas Figuras 11 e 12 e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 5.

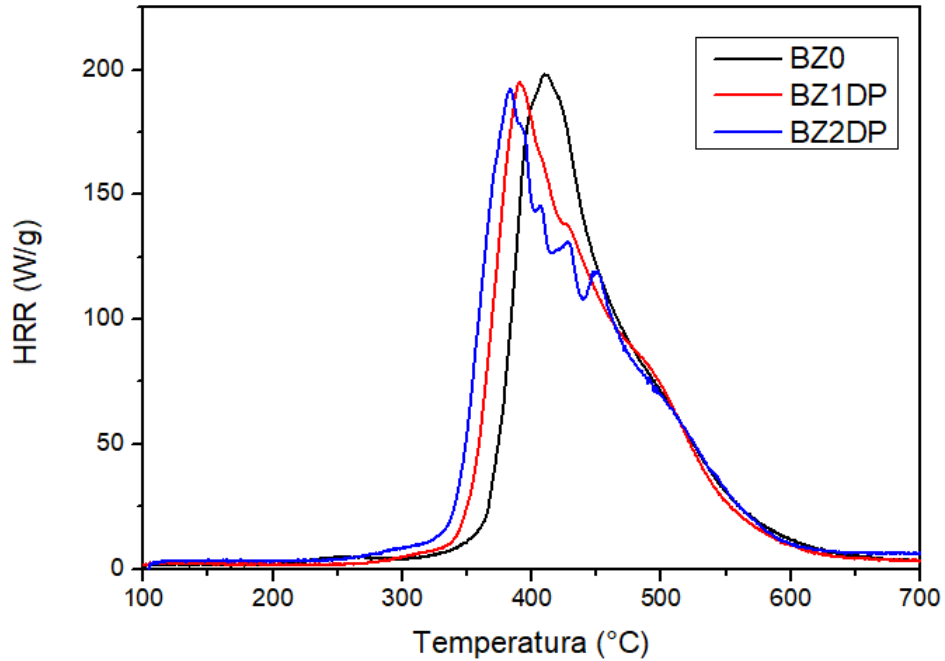


Figura 11 – Taxa de liberação de calor (HRR) das amostras modificadas com DOPO.

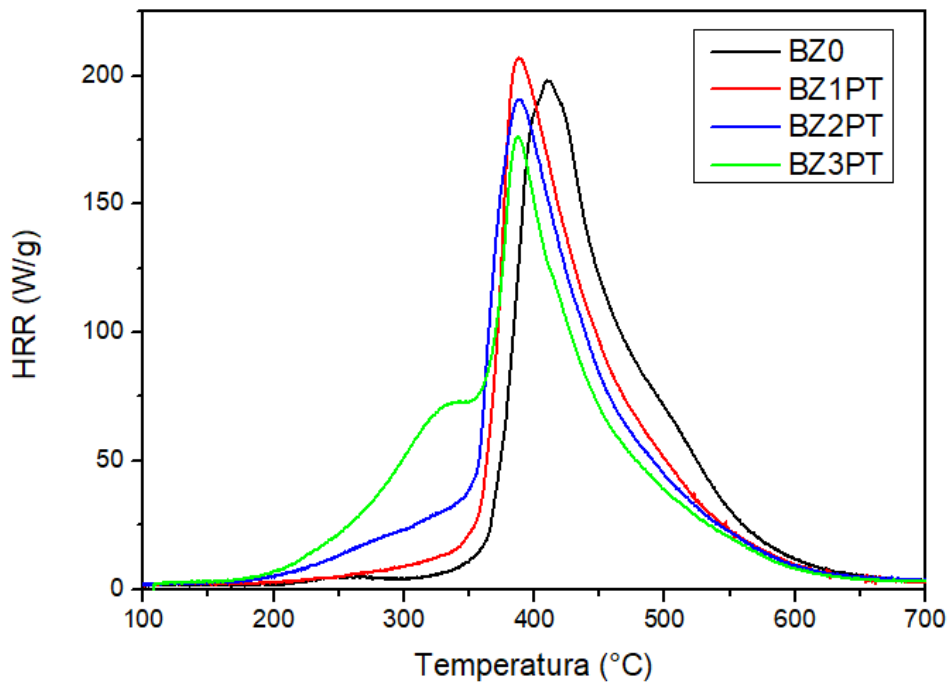


Figura 12 – Taxa de liberação de calor (HRR) das amostras modificadas com TPP.

Tabela 5 – Resultados da micro calorimetria de combustão.

Amostra	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)	HRC (J/g.K)	Temperatura pico (°C)
BZ0	195,8	19,8	201	409,9
BZ1PD	192,4	20,3	195	390,7
BZ2PD	189,2	21,6	203	383,2
BZ1PT	204,6	19,1	210	387,7
BZ2PT	188	19,9	192	387,9
BZ3PT	174,8	21,2	189	387,5

A adição dos retardantes de chama organofosforados provocou a redução do valor máximo de liberação de calor (pHRR) em relação à amostra BZ0, com exceção da amostra BZ1PT. A capacidade de liberação de calor pela combustão (HRC) das resinas benzoxazinas é muito menor quando comparadas às resinas convencionais, como: polietileno (1600 J/g.K), polipropileno (1391 J/g.K), PET (393 J/g.K), epóxi DGEBA (657 J/g.K), devido à sua alta aromaticidade [37].

A capacidade de liberação de calor pela combustão para polímeros pode pressupor o comportamento antichama no teste de chama vertical. Os polímeros com HRC menor que 200 J/g.K geralmente são autoextinguíveis, acima de 400-500 J/g.K a inflamabilidade aumenta consideravelmente, pois o calor liberado é suficiente para alimentar a chama, como mostrado no triângulo do fogo (Figura 5) [38].

Conforme apresentado na Tabela 4, os valores de HRC das amostras modificadas são inferiores em relação à amostra BZ0, com exceção das amostras BZ2PD que aumentou 2 J/g.K e BZ1PT que aumentou em 9 J/g.K, indicando que a região onde foi realizado o ensaio destas amostras não estavam devidamente homogêneas, levando a crer que ocorreu um erro experimental durante o processamento. Para certificar-se deste valor seria necessário repetir o ensaio destas duas amostras. Esse resultado é atribuído ao desempenho retardante de chama dos compostos organofosforados, e a redução na capacidade de liberação de calor

influencia positivamente no comportamento antichama,o que foi confirmado pelo teste de chama vertical.

5.3 – ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA)

A influência da adição de compostos retardantes de chama organofosforados (DOPO e TPP) sobre as propriedades termodinâmico mecânicas da resina benzoxazina foi analisada a partir da análise de DMA. A variação do módulo de armazenamento (E') e Tan Delta *versus* a temperatura estão apresentados na Figura 13 e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 6.

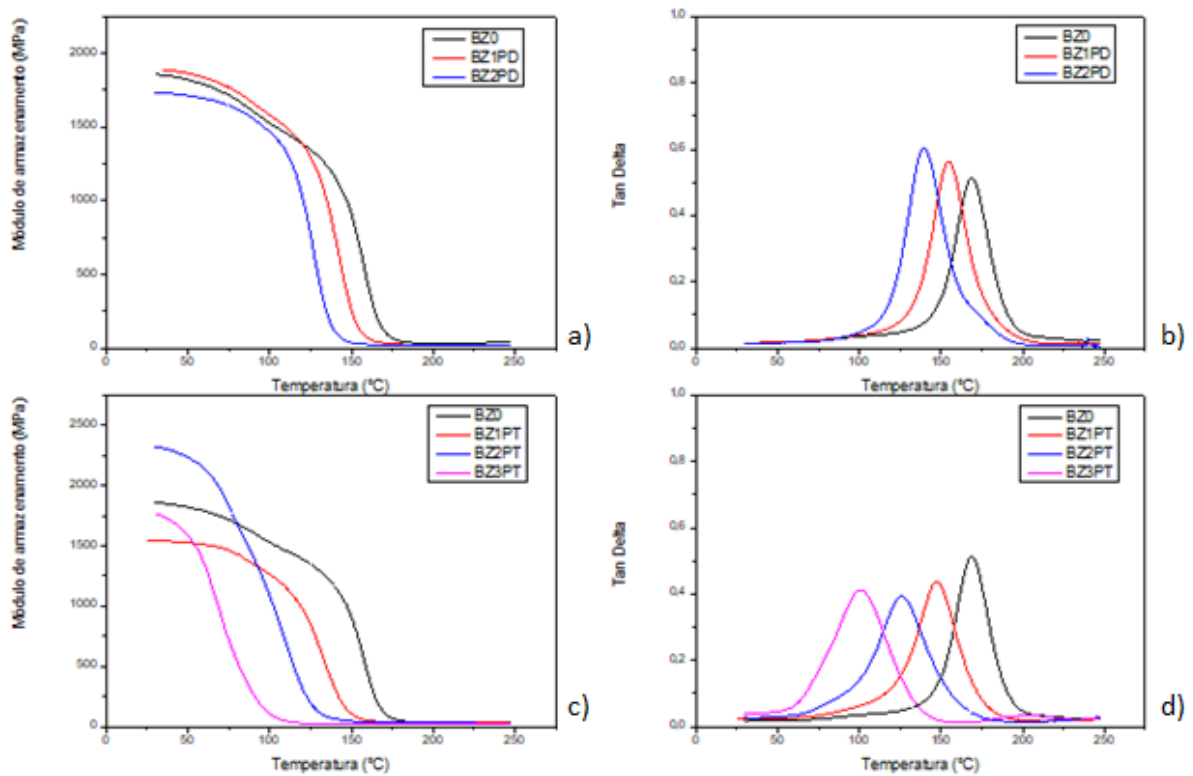


Figura 13 – Termogramas DMA dos dos compostos com e sem modificação: (a e c) módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e (b e d) Tan Delta vs. temperatura.

Tabela 6 - Resultados da análise dinâmico-mecânica.

Amostra	E' máximo (MPa)	E' à 80 °C (MPa)	E' à 120 °C (MPa)	Tg - onset E' (°C)	Tg - pico da Tan Delta (°C)
BZ0	1856	1683	1388	130,54	168,73
BZ1PD	1889	1738	1385	119,49	154,47
BZ2PD	1731	1623	1033	107,51	139,67
BZ1PT	1544	1432	976	104,71	147,34
BZ2PT	2318	1685	318,2	64,16	125,99
BZ3PT	1765	544,3	25,49	54,07	100,84

As curvas de DMA da amostra BZ0 (sem adição de retardante de chama) temperaturas dos picos da Tan Delta reduziram até aproximadamente 30 °C para BZ2PD e quase 70 °C para BZ3PT. Isto significa que neste sistema analisado o DOPO é a melhor opção para demandas que exigem uma maior estabilidade térmica.

Os módulos de armazenamento E' das amostras BZ1PD e BZ2PT foram maiores que o módulo da amostra não modificada, diferentemente das amostras BZ2PD, BZ1PT e BZ3PT que apresentaram os valores de módulo inferiores a amostra BZ0. Os valores dos módulos de armazenamento E' máximos das amostras modificadas com 2%P de DOPO foi 1,7 GPa e 3%P de TPP foi 1,8 GPa, indicando uma rigidez mecânica ligeiramente menor, dado que é uma resposta elástica do material. Ainda, a redução nas faixas da Tg das amostras modificadas demonstra uma alteração na estabilidade térmica e mobilidade molecular da rede polimérica, confirmada pelo aumento do fator de amortecimento.

5.4 – ENSAIO DE FLEXÃO

Sabe-se que o TPP além de ser utilizado como retardante de chama pode também ser usado como plastificante, o que resulta em uma redução do módulo mecânico do polímero

[29]. Ainda, a adição de grande quantidade de DOPO pode afetar as propriedades mecânicas do polímero [26]. A partir destas constatações, foi realizado o ensaio de flexão para confirmar a influência da adição do DOPO e TPP sobre as propriedades mecânicas da resina benzoxazina. A Figura 14 refere-se à resistência à flexão *versus* a deformação das amostras analisadas.

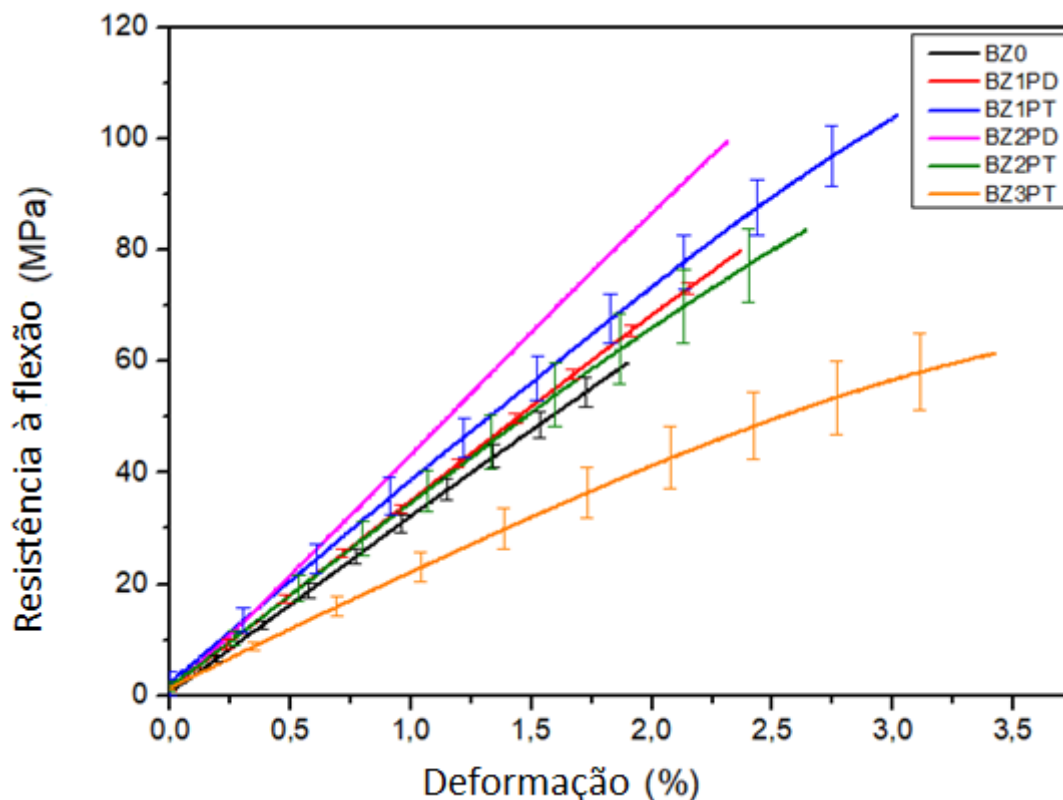


Figura 14 – Influência da adição de DOPO e TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.

A Figura 14 mostra que a resistência à flexão e a deformação das amostras estão diretamente relacionadas com a concentração dos compostos organofosforados adicionados ao sistema. As curvas das amostras modificadas com DOPO demonstram que quanto maior a concentração do composto, maior a resistência à flexão e a deformação. Já a adição de maior quantidade de TPP ao sistema resulta na perda da resistência à flexão e no aumento da deformação das amostras.

As curvas das amostras modificadas com ambos retardantes de chama apresentaram maior deformação devido à maior flexibilidade destas amostras, indicando que os compostos organofosforados se comportam como um aditivo plastificante. A curva da amostra BZ0 é linear (Figura 16 - anexos), indicando que a resina benzoxazina é um polímero termorrígido frágil que apresenta pouca deformação. Contudo, as curvas das amostras modificadas com DOPO e TPP não são lineares, mostrando que neste sistema ambos compostos atuam como plastificantes. Portanto, juntamente com a análise de DMA, é possível constatar que a adição

dos compostos organofosforados tendem a afetar negativamente as propriedades mecânicas devido a plastificação do sistema, confirmando as constatações feitas sobre a influência destes compostos antichama nas propriedades mecânicas do polímero. A plastificação do sistema é um efeito indesejado pois o propósito da resina benzoxazina é aplicá-la em demandas que exigem uma boa resistência mecânica, como em laminados de alto desempenho e placas de circuito impresso multicamadas [13].

5.5 – TESTE DE CHAMA VERTICAL (UL94-V)

Os resultados do teste de chama vertical evidenciaram a reação e resistência ao fogo da resina benzoxazina com e sem a adição de retardantes de chama organofosforados. A Tabela 5 apresenta os resultados deste ensaio para todas as amostras. Nenhum dos corpos de prova apresentou incandescência, portanto o critério C foi desconsiderado.

A amostra BZ0 foi classificada como V1 autoextinguível. Esta amostra não atingiu os requisitos mais exigentes da classe V0, pois o tempo da primeira queima foi superior a 10 segundos e o tempo total da queima dos cinco corpos de prova foi superior a 50 segundos, também não deve ser classificada como V2, pois os corpos de prova não queimaram até a garra e também não houve ignição do algodão por fagulha ou por emissão de gotas. O comportamento desta amostra evidencia que a resina sem a adição de retardantes de chama já apresenta resultados satisfatórios.

Já as amostras modificadas com ambos retardantes de chama organofosforados foram classificadas como V0, ou seja, apresentaram um comportamento antichama eficiente devido à presença destes compostos. Os tempos de queima das amostras com apenas 1%P incorporados já comprovam a eficiência antichama dos compostos DOPO e TPP. Das amostras contendo DOPO, a autoextinguibilidade está diretamente relacionada com a concentração do composto organofosforado. Já com TPP, a autoextinguibilidade não se altera a partir de 2%P, indicando que não é necessário adicionar grandes quantidades de P no sistema.

Tabela 7 – Classificação das amostras no teste de chama vertical (UL94-V).

Amostra	Maior Tempo da 1ª Queima	Tempo Total de Queima dos 5 cps	Queima Total da Amostra	Queima do algodão	Classe
BZ0	27,03 s	249,79 s	Não	Não	V1
BZ1PD	4,69 s	30,99 s	Não	Não	V0
BZ2PD	0,4 s	5,4 s	Não	Não	V0
BZ1PT	1,4 s	37 s	Não	Não	V0
BZ2PT	0,2 s	8,26 s	Não	Não	V0
BZ3PT	0,6 s	8,3 s	Não	Não	V0

Após o teste de chama, as amostras queimadas foram avaliadas por microscopia óptica, conforme apresentado na Figura 15. Observa-se uma pequena zona termicamente afetada pelo fogo, formando um resíduo negro, grafítico, que promove o isolamento térmico durante a queima [31]. Conforme indicado pelas flechas amarelas, as imagens das amostras contendo o DOPO (Figura 15 b, c) apresentaram uma maior área carbonizada que a amostra sem adição deste composto (Figura 15 a), visto que o composto retardante de chama e a resina demonstram possuir temperatura de degradação muito próxima, ou seja, enquanto o antichama é volatizado e atua na fase gasosa, a resina já inicia o seu processo de degradação, resultando na maior área carbonizada visualizada. Já as amostras contendo o TPP (Figura 15 d, e, f) apresentaram uma menor área carbonizada.

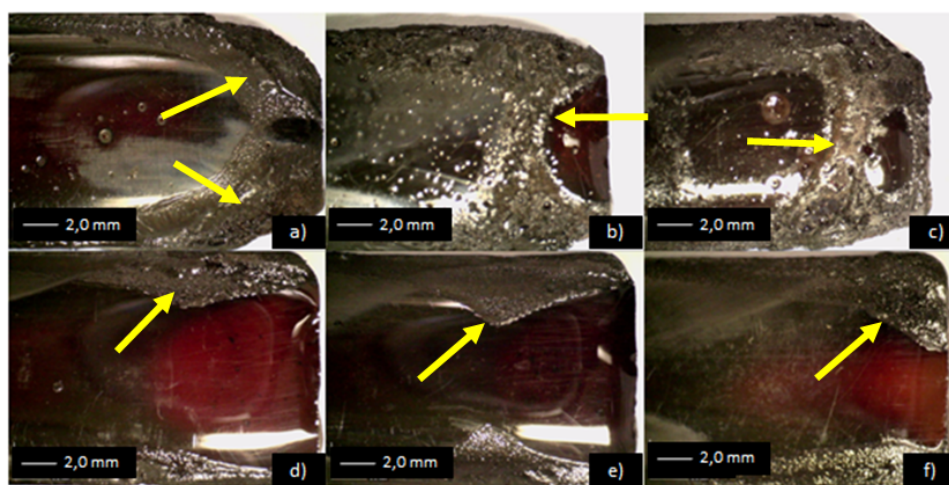


Figura 15 – Imagens das amostras após o teste UL94-V: a) BZ0, b) BZ1PD, c) BZ2PD, d) BZ1PT, e) BZ2PT, e f) BZ3PT.

6. CONCLUSÕES

O estudo realizado permitiu avaliar a eficiência da adição de retardantes de chama organofosforados (DOPO e TPP) à resina benzoxazina no combate à propagação da chama. Embora esta resina já apresente um bom desempenho antichama, o presente estudo identificou que a sua eficiência no combate à propagação da chama é melhorada quando adicionado os compostos organofosforados no sistema, tornando-o autoextinguível.

Quando adicionados à resina benzoxazina, os compostos antichama foram aptos a reduzir a classificação da resina benzoxazina não modificada, classificada como V1, para a classificação de V0 no ensaio UL94-V. Esta classificação já foi alcançada com a adição de 1%P de ambos compostos antichama. Portanto, identificou-se que a concentração de P no sistema afeta diretamente as propriedades de reação ao fogo das amostras, isto é, a maior concentração de P reduzirá o tempo de extinção da chama.

Além disso, percebeu-se que a adição destes compostos organofosforados resulta em alterações significativas nas propriedades mecânicas e termodinâmico-mecânicas da resina benzoxazina. A modificação tende a afetar negativamente as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica, como visto na análise de DMA e no ensaio de flexão.

Portanto, neste trabalho a amostra que mostrou maior eficiência na reação ao fogo (classe V0) juntamente com a menor perda da estabilidade mecânica foi a BZ1PD. Já em relação à melhor compatibilidade do retardante de chama à resina, o TPP mostrou ser mais viável para produzir os compostos autoextinguíveis.

7. TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, identificou-se algumas lacunas relacionadas à temática em questão. Diante do exposto, sugere-se a possibilidade da realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Avaliar a capacidade das formulações sofrerem ignição a partir do método de Índice de Oxigênio;
- Desenvolver compósitos de matriz polimérica de benzoxazina modificada com os mesmos compostos retardantes de chama;
- Avaliar a durabilidade do material após tempo de uso devido à volatilização do TPP.

8. ANEXOS

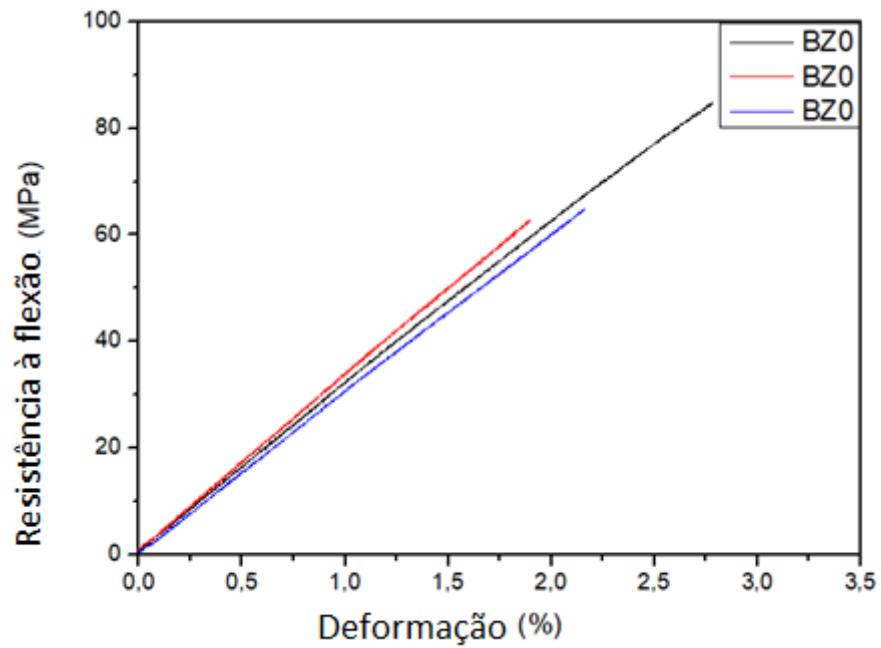


Figura 16 – Resistência à flexão vs deformação da resina benzoxazina.

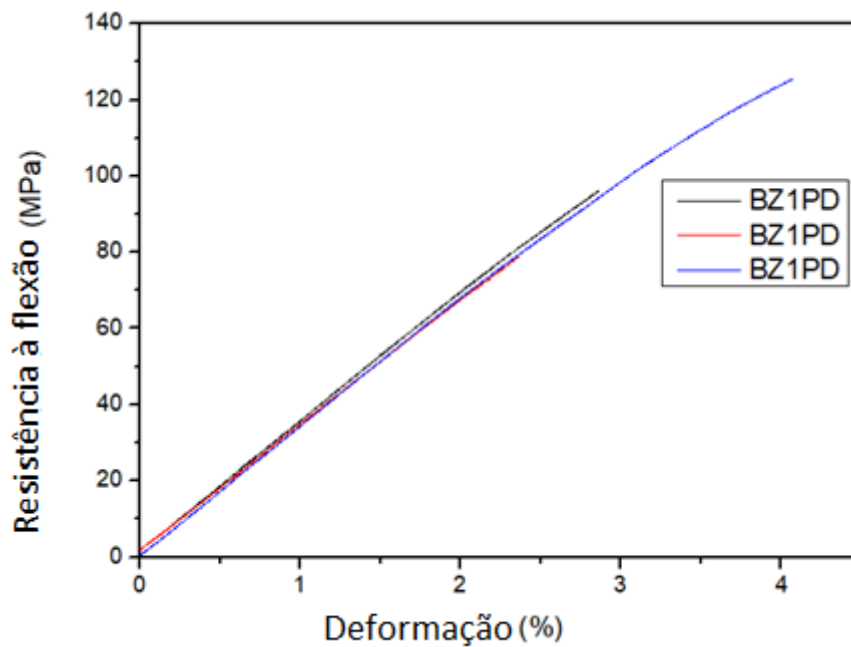


Figura 17 – Influência da adição de DOPO na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.

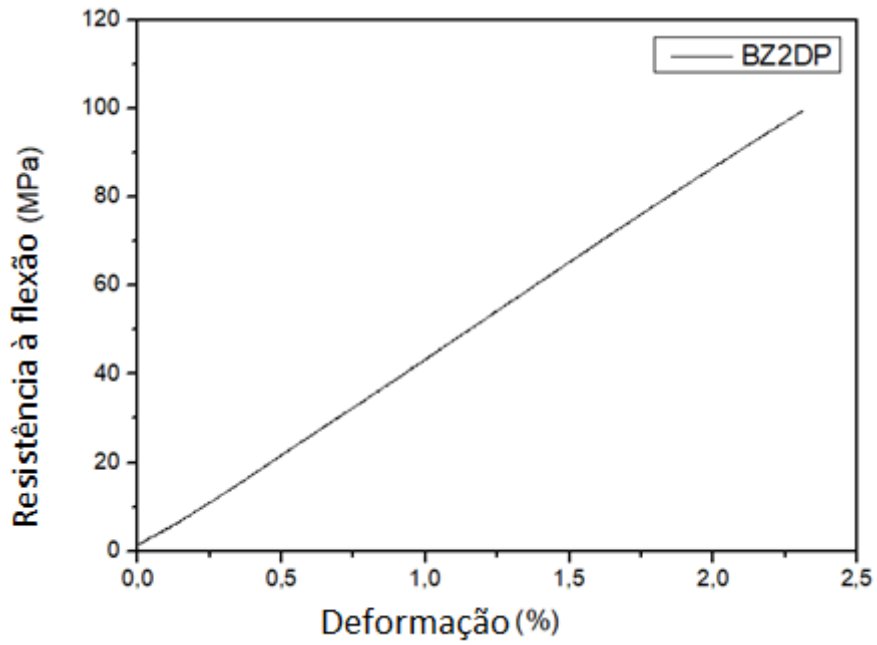


Figura 18 – Influência da adição de DOPO na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.

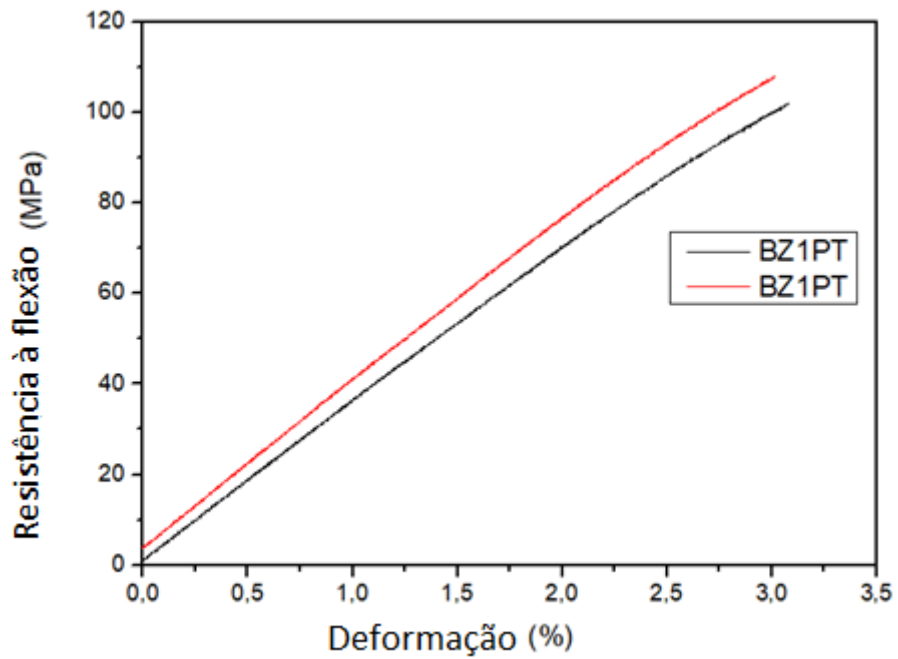


Figura 19 – Influência da adição de TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.

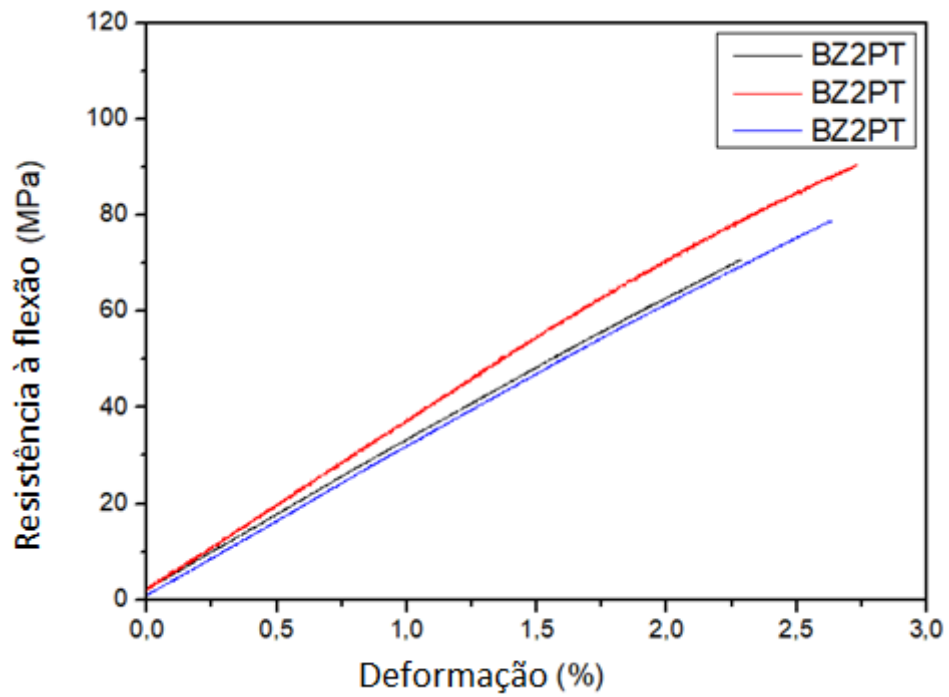


Figura 20 – Influência da adição de TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.

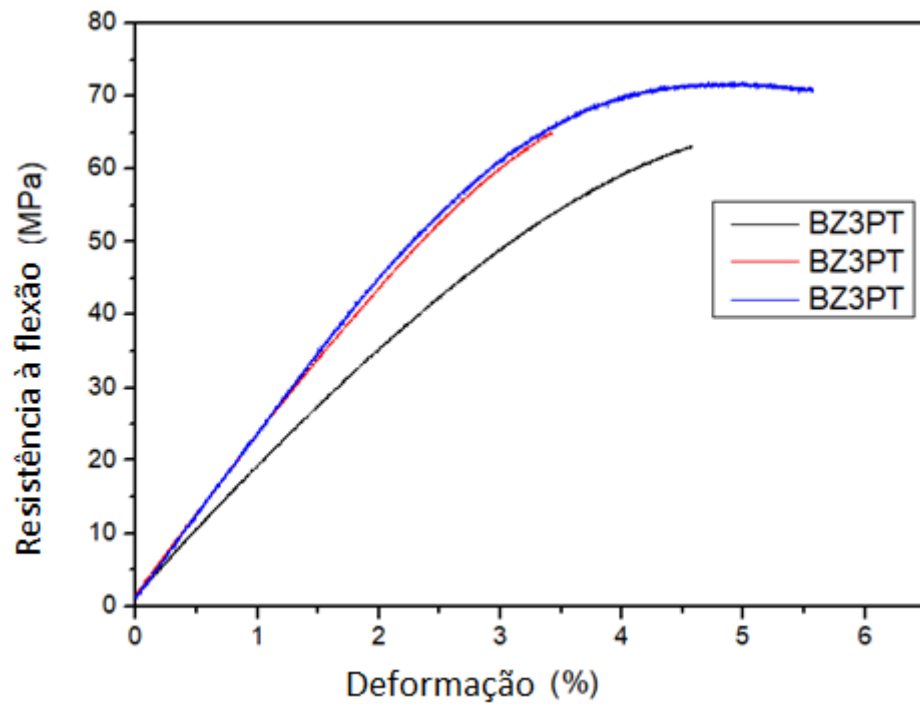


Figura 21 – Influência da adição de TPP na resistência à flexão e na deformação da resina benzoxazina.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [2] LAOUTID, Fouad et al. **New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites**. *Materials science and engineering: R: Reports*, v. 63, n. 3, p. 100-125, 2009.
- [3] **Comportamento do PVC em incêndios**. Instituto Brasileiro do PVC. Disponível em: <<https://pvc.org.br/conhecimento/estudos-e-publicacoes/comportamento-do-pvc-em-incendios>> . Acesso em: 10 de outubro de 2021.
- [4] LAMAISON, Fernanda Forster; HEIDERICH, Paula Elisabete Panta; SEVERO FILHO, Wolmar Alipio. **A Química por trás da Boate Kiss**. 33º EDEQ–Movimentos curriculares de educação química: o permanente e o transitório. Ano, 2013.
- [5] SANTOS, Juliana.; STRUCK, Jean-Philip. **Poliuretano, um dos vilões do incêndio em Santa Maria**, 2016. Disponível em: <<https://veja.abril.com.br/ciencia/poliuretano-um-dos-viloes-do-incendio-em-santa-maria/>>. Acesso em: 27 de agosto de 2021.
- [6] **Tragédia da boate Kiss completa 8 anos: 'Todo janeiro passa um filme na cabeça', diz sobrevivente**, 2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2021/01/27/tragedia-da-boate-kiss-completa-8-anos-todo-janeiro-passa-um-filme-na-cabeca-diz-sobrevivente.ghtml>>. Acesso em: 27 de agosto de 2021.
- [7] HALE, Robert C. et al. **Persistent pollutants in land-applied sludges**. *Nature*, v. 412, n. 6843, p. 140-141, 2001.
- [8] ZANG, Lin et al. **Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins**. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 22, n. 7, p. 1182-1191, 2011.
- [9] BRUCHAJZER, Elzbieta; FRYDRYCH, Barbara; SZYMANSKA, Jadwiga Anna. **Organophosphorus Flame Retardants - Toxicity and Influence on Human Health**. *Medycyna pracy*, v. 66, n. 2, p. 235-265, 2015.
- [10] TROFINO, Aline Cristina Pereira et al. **Resina Benzoxazina: Obtenção e Potencial de Aplicação no Setor Aeroespacial**. , p. 1-388–416.
- [11] RIMDUSIT, Sarawut et al. **Effect of triphenyl phosphate flame retardant on properties of arylamine-based polybenzoxazines**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, n. 2, p. 1074-1083, 2013.

- [12] ISHIDA H.; AGAG T.; **Handbook of Benzoxazine Resins.**
- [13] HUNTSMAN. **Benzoxazine Thermoset Resins High-Performance Materials for Extreme Environments.** Disponível em:
<https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US_2017_Benzoxazine_Brochure.pdf> . Acesso em: 05 de setembro de 2021
- [14] OLIVEIRA, Luis Fernando de. **Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais.** 2018.
- [15] PEREIRA, Aline Cristina. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados.** 2011.
- [16] DOMINGUINI, Lucas et al. **Síntese e caracterização de um polifenilfosfonato contendo 4, 4'-dihidroxibenzofenona com potencial aplicação como agente retardante de chamas em materiais poliméricos.** 2015.
- [17] GALLO, Jorge B. et al. **Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio.** *Polímeros*, v. 8, n. 1, p. 23-38, 1998.
- [18] BISSCHOFF, Jacobus et al. **Oxygenated hydrocarbon compounds as flame retardants for polyester fabric.** 2007. Tese de Doutorado. University of Pretoria.
- [19] ABICHAMA - Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chama. **Retardantes de Chama.** Disponível em:
<<http://www.abichama.com.br/retardantes-de-chama/>>. Acesso em 20 de setembro de 2021.
- [20] MARTINS, Priscila Alves. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS.** 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [21] MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. **Fire properties of polymer composite materials.** Ontario (Canadá): Springer, 2006.
- [22] KUTZ, Myer. **Handbook of environmental degradation of materials.** William Andrew, 2018.
- [23] EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology.** Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- [24] SALMEIA, Khalifah A.; GAAN, Sabyasachi. **An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 113, p. 119-134, 2015.

- [25] VELENCOSO, Maria M. et al. **Molecular firefighting—how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, n. 33, p. 10450-10467, 2018.
- [26] LIU, Quanyi et al. **Recent developments in the flame-retardant system of epoxy resin.** *Materials*, v. 13, n. 9, p. 2145, 2020.
- [27] CARLSSON, Håkan; NILSSON, Ulrika; ÖSTMAN, Conny. **Video display units: an emission source of the contact allergenic flame retardant triphenyl phosphate in the indoor environment.** *Environmental science & technology*, v. 34, n. 18, p. 3885-3889, 2000.
- [28] RABELLO, Marcelo; PAOLI, Marco-Aurelio De. **Aditivacão de Termoplásticos.** Disponível em: <https://www.artliber.com.br/amostra/aditivacao_de_termoplasticos.pdf>. Acesso em: 03 de setembro de 2021.
- [29] WILKIE, Charles A.; MORGAN, Alexander B.; NELSON, Gordon L. **Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science.**
- [30] MERK. Fosfato de trifênilo. Disponível em: <https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Triphenyl-phosphate,MDA_CHEM-821197>. Acesso em 29 de outubro de 2021.
- [31] MANO, E. B., **Polímeros como Materiais de Engenharia.** São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher LTDA, 1991.
- [32] CONCEPT EQUIPMENT. **Micro Combustion Calorimeter.** Disponível em: <http://www.mpstrumenti.eu/wp-content/uploads/2016/03/BR_Spec-Micro-Combustion-Calorimeter.pdf> . Acesso em: 20 de setembro de 2021.
- [33] REYLE Indústria e Comércio de Correias Ltda. **Ensaio de Flamabilidade em Correias Transportadoras - Normal UL-94.** Disponível em: <<https://www.reyle.com.br/wordpress/wp-content/uploads/2015/09/Ensaio-de-Flamabilidade.pdf>> . Acesso em: 20 de setembro de 2021.
- [34] SONNIER, Rodolphe et al. **Prediction of thermosets flammability using a model based on group contributions.** *Polymer*, v. 127, p. 203-213, 2017.
- [35] LYON, Richard E.; WALTERS, Richard N. **Pyrolysis combustion flow calorimetry.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 1, p. 27-46, 2004.
- [36] HUGGETT, C. **Fire Mater.** 1980, 4, 61.
- [37] LYON, Richard E.; WALTERS, Richard N. **Pyrolysis combustion flow calorimetry.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 1, p. 27-46, 2004.

[38] LYON, R. E.; WALTERS R. N.; STOLIAROV, S. I. in: Polym. Eng. Sci., 2007, 47,1501.