



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LUCAS DOMINGUINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM POLIFENILFOSFONATO
CONTENDO 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONA COM POTENCIAL
APLICAÇÃO COMO AGENTE RETARDANTE DE CHAMAS EM
MATERIAIS POLIMÉRICOS**

**FLORIANÓPOLIS, SC
2015**

Lucas Dominguni

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM
POLIFENILFOSFONATO CONTENDO 4,4'-
DIHIDROXIBENZOFENONA COM POTENCIAL APLICAÇÃO
COMO AGENTE RETARDANTE DE CHAMAS EM
MATERIAIS POLIMÉRICOS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antonio Fiori

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Dominguini, Lucas

Síntese e Caracterização de um Polifenilfosfonato Contendo 4,4'-Dihidroxibenzofenona com Potencial Aplicação como Agente Retardante de Chamas em Materiais Poliméricos / Lucas Dominguini ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador, Márcio Antonio Fiori – Florianópolis, SC, 2015

158 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Polifenilfosfonato. 3. policondensação interfacial. 4. retardância de chama. 5. Aditivo. I. Riella, Humberto Gracher. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Lucas Domingui

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM POLIFENILFOSFONATO
CONTENDO 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONA COM POTENCIAL
APLICAÇÃO COMO AGENTE RETARDANTE DE CHAMAS EM
MATERIAIS POLIMÉRICOS**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador – UFSC/PósENQ

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Profa. Dra. Cíntia Soares

Prof. Dr. Marcelo Dal Bó

Prof. Dra. Maria Bertília Oss Giacomelli

Prof. Dr. Jacir Dal Magro

Florianópolis, 10 de agosto de 2015.

À minha família!
Meu refúgio e fortaleza!

AGRADECIMENTOS

O caminho até chegar a uma tese de doutorado não é algo pequeno. Conhecimentos se agregam a cada minuto da vida, seja pelo ensino formal ou pela vivência do dia-a-dia. Muito aprendi e muito tenho a aprender. Por isso, agradeço a todos os que me ajudaram a chegar aqui, em especial, as pessoas abaixo.

Primeiramente a minha família. Ao meu pai Moacir Luiz Domingui e a minha mãe Fátima Darós Domingui. A eles, devo aquilo que de mais importante tenho: a vida! Quando Deus me concebeu, vocês me acolheram e me cuidaram com maior amor que vocês podiam me ofertar. Aos meus irmãos Marcela e Fábio. Muito aprendi com nossas brincadeiras e com as nossas brigas. Vocês foram fundamentais nessa caminhada. A nossa união é o reflexo do nosso sucesso.

A Juliani Conti Martins, minha amiga, companheira, noiva. Alguém que entrou em minha vida e que nunca mais saiu. Alguém que veio para agregar muito e trazer mais alegria. Obrigado pelo amor que compartilha comigo, pela paciência e amizade.

Ao meu orientador Prof. Humberto Gracher Riella, por ter me aceito no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e confiado no meu trabalho. Ao meu coorientador Prof. Márcio Fiori, pela parceria, amizade, ensinamentos. Muito aprendi com vocês. Estendo meus agradecimentos aos membros da banca de avaliação, pelas contribuições efetuadas.

Aos meus bolsistas, em especial agradeço a Karina Martinello, agora engenheira, e Diana Aurélio Menegaro, pelo apoio e auxílio na execução dos experimentos.

A Ana Paula Figueiredo, técnica responsável pelo laboratório de química do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), campus Criciúma, pela ajuda parceria na condução dos projetos de pesquisa durante o meu afastamento para doutorado.

A minha instituição, o IFSC, em especial o campus Criciúma, pela concessão do afastamento integral para conclusão desse projeto e disponibilidade de laboratórios para execução dos experimentos, bem como ao campus Caçador. A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial aos laboratórios do Departamento de Química e Engenharia Química. A Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), pela disponibilização de espaço para execução das atividades.

Enfim, a todos aqueles que me apoiaram, desde meus queridos nonos, aos meus familiares, aos meus professores, aos colegas de trabalho, aos amigos, aos meus alunos. Somente a soma de todos vocês é que permitiram o sucesso nessa caminhada.

A todos, meu muito obrigado!

Nunca ande tão somente pelo caminho traçado.
Ele só conduz até onde outros já foram.

Alexander Graham Bell

(1847-1922)

RESUMO

A combustão sempre ofereceu periculosidade à integridade da vida humana. Entre os materiais disponíveis que apresentam grande aplicação e alta flamabilidade estão os polímeros. Estes materiais têm a composição química baseada em cadeia de carbonos e a sua combustão é um processo, muitas vezes, rápido, com alta taxa de propagação e com liberação de considerável quantidade de energia. Uma das formas de desacelerar esse processo é o uso de aditivos retardantes de chama. Esses materiais apresentam a capacidade de atuar nos mecanismos de combustão e diminuir a velocidade de queima. Hidróxidos metálicos e organohalogenados são os principais aditivos retardantes de chama. Porém, apresentam desvantagens relacionadas à necessidade de alta concentração e liberação de gases tóxicos durante a combustão, respectivamente. Nesse contexto, os polifosfonatos destacam-se como uma nova classe de agente retardante de chama para materiais poliméricos. Neste trabalho foi sintetizado um polifenilfosfonato a partir dos monômeros dicloreto de fenilfosfônio e 4,4'-dihidroxibenzofenona com a técnica de policondensação interfacial, envolvendo uma fase orgânica e outra aquosa. A partir das análises de FTIR, RMN-¹H e MALDI-TOF foi comprovado que o método de síntese é eficaz para obtenção de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona. A otimização do processo de síntese mostrou que com a temperatura de 4°C e com a razão molar de 1,0:1,5 dos monômeros dicloreto de fenilfosfônio e 4,4'-dihidroxibenzofenona são obtidos os polifenilfosfonatos de maior valor de massa molar, da ordem de até 10.000 g·mol⁻¹. As análises de estabilidade térmica mostraram que a degradação do polifenilfosfonato produz um resíduo mássico de, aproximadamente, 25%, o que o qualifica para atuação como retardante de chama. Essa propriedade foi avaliada em polietileno de baixa densidade (PEBD). O aditivo foi inserido na matriz polimérica por processo de extrusão com concentrações de 7,5% e 15,0% em massa de polifenilfosfonato. Os resultados de FTIR mostraram que o aditivo não sofreu degradação térmica durante o processo de extrusão. Os filmes de PEBD aditivados com polifosfonato foram testados em relação à flamabilidade. Os ensaios de TGA mostraram que o polifenilfosfonato inicia sua degradação em temperaturas menores que as do PEBD. Porém, produz um incremento de aproximadamente 70 °C na temperatura de degradação do polímero na faixa de temperatura de degradação entre 400 e 500 °C. Os resultados mostraram que houve uma redução na taxa de combustão linear do PEBD da ordem de 20% para uma concentração

de 15% do aditivo fosforado. Aliada as demais técnicas, fica comprovada a viabilidade de síntese do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, bem como a sua aplicação como agente retardante de chamas para polietilenos de baixa densidade.

Palavras-Chave: Polifenilfosfonato, policondensação interfacial, retardância de chama, aditivo, PEBD.

ABSTRACT

The combustion always offered dangerous to the integrity of human life. Among the materials available that have great application and high flammability are polymers. These materials have chemical composition based in a carbon chain and its combustion is a quick process, with high rate of propagation and release considerable amount of energy. One way to slow this process is the use of flame retardant additives. These materials have the ability to act in combustion engines and reduce the burning rate. Metal hydroxides and organohalogen are flame retardant additives, for example. However, they have drawbacks related to the need of high concentration and release of toxic gases during combustion, respectively. In this context, the polyphosphonates are presented as new class of the retardant flame agent for polymer materials. This work was synthesized a polyphenylphosphonate from monomers phenylphosphonic dichloride and 4,4'-dihydroxybenzophenone using the interfacial polycondensation technique, involving an organic and an aqueous phase. From IR-FT, ¹H-NMR and MALDI-TOF analysis was confirmed that the synthesis method is effective for obtaining a polyphenylphosphonate containing 4,4'-dihydroxybenzophenone. The optimization of the synthesis process showed that with the temperature of 4 °C and the molar ratio of 1.0:1.5 of monomers phenylphosphonic dichloride and 4,4'-dihydroxybenzophenone are obtained polyphenylphosphonate higher value of molecular weight of the order of up to 10,000 g·mol⁻¹. The thermal stability analyzes showed that the degradation of polyphenylphosphonate produces a mass residue of approximately 25%, which qualifies to act as a flame retardant. This property was evaluated in linear density polyethylene. The additive was added into the polymer matrix by an extrusion process with concentrations of 7.5% and 15.0% by polyphenylphosphonate mass. The FTIR results showed that the additive did not undergo thermal degradation during the extrusion process. Low density polyethylene films with additives polyphenylphosphonate were tested for flammability. TGA tests showed that the degradation polyphenylphosphonate starts at lower temperatures than those of LDPE. However, it produces an increase of approximately 70° C in the polymer degradation temperature on the degradation temperature range between 400 and 500 °C. There was a reduction in linear burn rate of LDPE of about 20% at a concentration of 15% of the phosphorus additive. Coupled with other techniques, it is proven to the viability of polyphenylphosphonate containing 4,4'-

dihydroxybenzophenone synthesis and its application as flame retardant agent for low density polyethylene.

Keywords: polyphenylphosphonate, interfacial polycondensation, flame retardant, additive, LDPE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processo de combustão polimérica.....	38
Figura 2 – Representação esquemática do ciclo de queima de um polímero.....	40
Figura 3 – Aplicação dos retardantes de chama, no ano de 2006, de acordo com a Israel Chemicals LTD Performance Products.....	41
Figura 4 – Esquema para realização do teste de queima horizontal, de acordo com a UL-94V.....	44
Figura 5 – Esquema para realização do teste de queima vertical, de acordo com a UL-94H.....	46
Figura 6 – Consumo de retardantes de chama na Europa em 2006.....	47
Figura 7 – Estrutura genérica para um HDL.....	50
Figura 8 – Mecanismo de ação de um éter difenílico bromado como retardante de chamas.....	51
Figura 9 – Exemplo de ação de um agente retardante de chama intumescente em quatro momentos.....	53
Figura 10 – Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização n. Esferas amarelas e vermelhas representam átomos de fósforo e oxigênio, respectivamente.....	55
Figura 11 – Mecanismo de decomposição do polifosfato de amônio.....	56
Figura 12 – Representação da estrutura química de alguns aditivos retardantes de chamas organofosforados.....	57
Figura 13 – Índice de limitação de oxigênio (LOI) para diversos aditivos retardantes de chama fosforados.....	62
Figura 14 – Estruturas dos reagentes de partida fenilfosfônicos.....	71
Figura 15 – Bisfenóis precursores de polímeros fosforados (R).....	73
Figura 16 – Estrutura genérica do polímero fosforado.....	75
Figura 17 – Reator em vidro, encamisado, acoplado a um sistema de refluxo de água empregado na síntese do polifenilfosfonato.....	81
Figura 18 – Esquema para determinação dos pontos extremos do planejamento fatorial em estrela.....	86
Figura 19 – Extrusora de bancada, tipo monorosca, durante processamento do masterbatch.....	88
Figura 20 – Extrusora de bancada, tipo monorosca, durante processamento do masterbatch para obtenção dos filmes.....	89
Figura 21 – Sistema de extração do polifenilfosfonato aditivado em filmes de PEBD.....	90
Figura 22 – Corpos de prova para ensaio de combustão dos filmes de PEBD/PFF (15,0%), PEBD/PFF(7,5%) e PEBD, sequencialmente.....	92

Figura 23 – Esquema do teste de combustão para os filmes poliméricos de PEBD/PFF.....	93
Figura 24 – Estrutura química do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona (PFF).....	97
Figura 25 – Possíveis estruturas para o polímero sintetizado.....	98
Figura 26 – Coloração característica das etapas propostas para a polimerização do DHBF com o DCFF: (a) substituição aniônica do íon cloreto no CBTF; e (b) desprotonação do DHBF e início da polimerização do polifosfanato com a adição DCFF.....	99
Figura 27 – (a) Aspecto visual do resultado do processo de síntese com as fases orgânica (polímero) e aquosa no reator, (b) na forma de “lama” após a retirada do reator; e (c) após a purificação e extração do solvente.....	100
Figura 28 – Espectro de FTIR obtido no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} do polifenilfosfonato sintetizado com a proporção molar entre os monômeros de 1:1 e na temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$	101
Figura 29 – Detalhes do espectro de FTIR no intervalo de 1750 a 500 cm^{-1} para o polifenilfosfonato.....	102
Figura 30 – Detalhes do espectro de FTIR do monômero DCFF, no intervalo de número de onda de 1500 a 500 cm^{-1}	103
Figura 31 – Detalhes do espectro de FTIR do monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona no intervalo de número de onda de 1750 a 500 cm^{-1}	104
Figura 32 – Espectro de RMN de ^{31}P para o polifenilfosfonato obtido para amostras dissolvidas em dimetilsulfóxido.....	105
Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H para o polifenilfosfonato obtido para amostras dissolvidas em dimetilsulfóxido.....	106
Figura 34 – Espectro de RMN de ^1H para os monômeros dicloreto de fenilfosfônio (a) e 4,4'-dihidroxibenzofenona (b) e para o agente de transferência de fase cloreto de benziltrifenilfosfônio (c).....	107
Figura 35 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato obtido por um espectrômetro MALDI-TOF.....	109
Figura 36 – (a) Termograma de DSC para o polifenilfosfonato e (b) diagrama diferencial de primeira ordem para o sinal obtido no termograma.....	114
Figura 37 – Resultado TGA para o polifenilfosfonato, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10,0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	115

Figura 38 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato obtido por um espectrômetro MALDI-TOF para as condições de síntese definidas pelo planejamento experimental.....	121
Figura 39 – Diagrama de Pareto, com 95 % de confiabilidade.....	124
Figura 40 – Diagrama de valores preditos e observados para a síntese do polifenilfosfonato.....	126
Figura 41 – Previsão de massa molar em função da temperatura de reação (T_R) e razão entre as concentrações molares dos monômeros (R).....	127
Figura 42 – Perfil de resposta da massa molar do polifenilfosfonato em função da temperatura de síntese e razão entre os monômeros M_1 e M_2	127
Figura 43 – Comportamento do arranjo físico do processo de polimerização na temperatura de síntese de (a) 4°C e (b) 46° C, respectivamente, depois de cessada a agitação.....	129
Figura 44 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato, sintetizado a uma T_R de 10 °C, com razão molar (R) de 0,67 obtido em um espectrômetro MALDI-TOF.....	131
Figura 45 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato, sintetizado a uma T_R 4 °C, com razão molar (R) de 1,00, obtido em um espectrômetro MALDI-TOF.....	132
Figura 46 – Masterbatch do (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%) e (c) PEBD/PFF (15%).....	134
Figura 47 – Filmes do (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%) e (c) PEBD/PFF (15%).....	134
Figura 48 – Espectro de FTIR dos filmes de (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%), (c) PEBD/PFF (15%) e (d) PFF.....	135
Figura 49 – Micrografias obtidas por força atômica dos filmes de (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%) e (c) PEBD/PFF (15%) após a extração do PFF por tetrahidrofurano.....	136
Figura 50 – Termograma de DSC para os filmes de PEDB, PEDB/PFF 7,5% e PEBD/PFF 15%, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C·min ⁻¹	139
Figura 51 – Resultado de TGA para os filmes de PEBD, PEBD/PFF 7,5% e PEBD/PFF 15% em atmosfera oxidativa (ar) e taxa de aquecimento de 10,0 °C/min.....	141
Figura 52 – Ensaio de combustão linear para os filmes de PEBD, PEBD/PFF(7,5%) e PEBD/PFF(15%), adaptado da norma UL-94.....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Critérios de avaliação do teste de queima vertical (UL-94V).....	45
Tabela 2 – Monômeros de partida para síntese de polímeros fosforados (Continua.).....	58
Tabela 3 – Monômeros de partida para síntese de polímeros fosforados (Continua...).....	65
Tabela 4 – Algumas propriedades de polímeros fosforados.....	73
Tabela 5 – Resultados para polímeros produzidos a partir de DCFF p-substituído.....	74
Tabela 6 – Efeito da variação da estrutura de um polímero retardante de chamas sobre o valor do LOI de um polímero fosforado.....	77
Tabela 7 – Reagentes utilizados para as reações de síntese do polímero fosforado.....	80
Tabela 8 – Matriz de planejamento experimental para os estudos do efeito de parâmetros de síntese na massa molar do polifenilfosfonato..	86
Tabela 9 – Possíveis estruturas para o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona e suas respectivas massas molares.....	110
Tabela 10 – Relação entre percentual de fósforo na estrutura e massa residual em uma determinada temperatura do polifenilfosfonato e comparação com outros materiais fosforados. (Continua...).....	117
Tabela 11 – Massa molar do polifenilfosfonato obtido por espectroscopia de massas MALDI-TOF, para intensidade mínima de 1000.....	122
Tabela 12 – Influência dos fatores temperatura de reação e razão molar dos monômeros M_1 e M_2 na massa molar do polifenilfosfonato por análise de variância.....	123
Tabela 13 – Efeitos estimados e coeficientes para o modelo estatístico do planejamento fatorial 2^2 , tipo estrela, considerando como variáveis a temperatura de síntese e a razão molar entre os monômeros DCFF e o DHBFB.....	125
Tabela 14 – Transições térmicas obtidas por calorimetria diferencial de varredura, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	140
Tabela 15 – Dados do termograma de TGA das amostras de filmes, obtidas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.....	142

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação do DCFF como o 4,4'-(1,3-fenilenodisopropilideno)bisfenol.....	72
Esquema 2 – Reação genérica de obtenção de um polímero fosforado.....	72
Esquema 3 – Reação de polimerização entre o 2,2-di(4-hidroxifenil)-hexafluoropropano e o DCFF p-substituído.....	74
Esquema 4 – Reação de polimerização entre o DHFet e o DCFF.....	75
Esquema 5 – Mecanismo de decomposição de um polímero fosforado.....	76
Esquema 6 – Reação global de obtenção do polifenilfosfonato a partir do DCFF e o DHBf.....	82
Esquema 7 – Substituição aniônica do íon cloreto do CBTF pelo íon hidróxido do hidróxido de sódio.....	95
Esquema 8 – Reação de desprotonação do DHBf pelo NaOH, em presença de CBTF.....	96
Esquema 9 – Mecanismo de formação do monômero fenilfosfonato de dibenzofenona, via a reação de S _{N2}	97
Esquema 10 – Quatro possíveis reações de propagação para uma copolimerização.....	97
Esquema 11 – Duas possíveis reações de propagação para uma copolimerização para monômeros alternados.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – análise de variância
BTF – benziltrifenilfosfonato
BTF(OH) – hidróxido de benziltrifenilfosfônio
CBTF – cloreto de benzil-trifenilfosfônio
CEBIME – Centro de Biologia Molecular
DCFF – dicloreto de fenilfosfônio
DCM – diclorometano
DHB – ácido 2,5-dihidroxibenzóico
DHBF – dihidroxibenzofenona
DHFET – 1,2-di(4-hidroxifenil)etanona
DMF – dimetilfenol
DMSO – dimetilsulfóxido
DSC – calorimetria diferencial de varredura
FAPESC – Fundo de Amparo a Pesquisa do Estado de Santa Catarina
FTIR – espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
HDL – hidróxido duplo lamelar
HFF – ácido fenilfosfônico
HX – haletos de hidrogênio
IDT - Instituto de Engenharia e Tecnologia
IFSC – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
LabPol – Laboratório de Polímeros UCS
LaMat – Laboratório de Materiais Unesc
LAPEM – Laboratório de Pesquisa em Materiais
LOI – Índice de Limitação de Oxigênio
MALDI-TOF – ionização por dessorção a laser assistido por matriz, tempo de voo
MFA – microscópio de força atômica
MS - espectroscopia de massa
PBT – poli(tereftalato de butileno)
PE – polietileno
PEBD – polietileno de baixa densidade
PEBD/PFF – polietileno de baixa densidade aditivado com polifenilfosfonato
PET – polietileno tereftalato
PFF – polifenilfosfonato
PP – polipropileno
PROFI – Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos

PS – poliestireno

RH – hidrocarboneto

RMN – espectrometria de ressonância magnética nuclear

RMN DE ^1H – espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN DE ^{31}P – espectrometria de ressonância magnética nuclear de fósforo

RX – agentes halogenados

TEA – trietilamina

TGA – análise termogravimétrica

THF – tetraidrofurano

UCS – Universidade de Caxias do Sul

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UL – *Underwriters Laboratories*

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH° – entalpia padrão

ΔH_f – entalpia de fusão

k – velocidade de reação

L – comprimento danificado pela queima

M_1 – monômero 1 (4,4'-dihidroxibenzofenona)

M_2 – monômero 2 (dicloreto de fenilfosfônio)

R – razão entre os monômeros M_2 e M_1

t – tempo médio da combustão

T_R – temperatura de reação

v – taxa de combustão linear

v_p – velocidade de polimerização

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 JUSTIFICATIVA.....	33
1.2 OBJETIVOS	36
1.2.1 Objetivo Geral.....	36
1.2.2 Objetivos Específicos.....	36
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1 CICLO DE COMBUSTÃO DE UM POLÍMERO	37
2.2 RETARDANTES DE CHAMA.....	41
2.3 TESTE DE FLAMABILIDADE DE MATERIAIS PLÁSTICOS PARA PEÇAS DE APLICATIVOS E DISPOSITIVOS (NORMA UL- 94).....	43
2.4 PRINCIPAIS ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA	46
2.4.1 Hidróxidos metálicos.....	48
2.4.2 Hidróxidos duplos lamelares	49
2.4.3 Retardantes de chamas halogenados	50
2.4.4 Compostos intumescentes	52
2.5 RETARDANTES DE CHAMA A BASE DE FÓSFORO.....	53
2.5.1 Mecanismo retardante de chamas para compostos a base de fósforo	53
2.5.2 Fósforo vermelho e fosfatos inorgânicos.....	54
2.5.3 Aditivos organofosforados	56
2.5.4 Macromoléculas fosforadas	63
2.5.5 Polímeros derivados de compostos fenilfosfônicos.....	71
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
3.1 REAGENTES	79

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	81
3.3 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO POLIFENILFOSFONATO PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE	82
3.3.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	82
3.3.2 Espectrometria Ressonância Magnética Nuclear (RMN)....	83
3.3.3 Espectrometria de ionização por dessorção a laser assistido por matriz, tempo de voo (MALDI-TOF)	83
3.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	84
3.3.5 Análise Termogravimétrica.....	84
3.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE SÍNTESE NA MASSA MOLECULAR	84
3.5 PRODUÇÃO DOS FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE ADITIVADO COM POLIFENILFOSFONATO CONTENDO 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONA.....	87
3.5.1 Obtenção do Polifenilfosfonato para Avaliação das Propriedades Retardantes de Chama	87
3.5.2 Aditivação do Polietileno com o Polifenilfosfonato	87
3.5.3 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier dos Filmes PEBD/PFF	89
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES EM RELAÇÃO A DISPERSÃO DO POLIFENILFOSFONATO NA RESINA DE PEBD.....	89
3.6.1 Extração do Polifenilfosfonato dos Filmes de PEBD/PFF ...	89
3.6.2 Microscopia de Força Atômica dos Filmes	90
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEBD/PFF EM RELAÇÃO AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DE RETARDÂNCIA DE CHAMAS	91
3.7.1 Calorimetria Diferencial de Varredura do <i>Masterbatch</i>	91
3.7.2 Análise Termogravimétrica do <i>Masterbatch</i>	91
3.7.3 Ensaio de Flamabilidade dos Filmes de PEBD/PFF	91

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1 SÍNTESE DO POLIFENILFOSFONATO.....	95
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO	101
4.2.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	101
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	104
4.2.3 Espectrometria de ionização por desorção a laser assistido por matriz, tempo de voo (MALDI-TOF).....	108
4.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	113
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	115
4.3 EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA MASSA MOLECULAR DO POLIFENILFOSFONATO.....	120
4.4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEBD ADITIVADOS COM POLIFENILFOSFONATO.....	133
4.5 ANÁLISE DA DISPERSÃO DO POLIFENILFOSFONATO NOS FILMES.....	136
4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE PEBD ADITIVADOS COM PFF	138
4.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do <i>Masterbatch</i>.....	138
4.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	140
4.6.3 Ensaio de Flamabilidade dos Filmes de PEBD ADITIVADO COM PFF	144
5. CONCLUSÃO.....	147
6 TRABALHOS FUTUROS E PUBLICAÇÕES	149
REFERÊNCIAS.....	151

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

O processo de combustão sempre foi importante para os seres humanos, porém, também oferece riscos à saúde das pessoas. Os riscos inerentes de um processo de combustão aos seres humanos são, principalmente, as queimaduras provocadas pelo calor liberado das reações de degradação térmica dos materiais e/ou a intoxicação química produzida pelos subprodutos da combustão.

Neste contexto, a busca por materiais capazes de retardar a combustão sem gerar subprodutos tóxicos ou que apresentem longo período para a sua ignição tem sido objeto de inúmeras investigações e desenvolvimentos na área de ciência e de engenharia (ZHANG, HORROCKS e 2003; COVACI et al., 2011; VEEN e DE BOER, 2012; WANG et al., 2015). Estes trabalhos têm despertado grande interesse dos setores industriais devido à pressão gerada por novas leis e normas. Associado com as exigências da sociedade, estas leis e normas têm solicitado dos materiais empregados em determinados segmentos, na construção civil, por exemplo, que apresentem características mínimas de retardância de chamas por questões de segurança e de saúde.

Os polímeros pertencem a um grupo de materiais que despertam especial interesse tecnológico devido ao seu amplo espectro de aplicações na fabricação de produtos destinados ao uso doméstico, hospitalar, industrial, entre outros (LAOUTID et al., 2009). Estes materiais, além de apresentarem versatilidade para o seu processamento, permitem a incorporação de propriedades físicas, químicas e biológicas por meio da sua aditivação.

O desenvolvimento dos materiais poliméricos com propriedades especiais justifica-se com base nos seguintes fatores: (i) o aumento do consumo dos materiais poliméricos na fabricação dos mais variados tipos de produtos; e, (ii) a facilidade de agregar propriedades específicas por aditivação e ajustar os seus desempenhos (VEEN e DE BOER, 2012).

O aumento do uso dos materiais poliméricos por praticamente todos os segmentos industriais tem solicitado rigorosas exigências de qualidade e de segurança. Para o uso destes materiais, o mercado está muito exigente em relação aos requisitos de segurança, principalmente quanto aos riscos de incêndios devido a elevada flamabilidade dos materiais poliméricos e pela toxicidade dos subprodutos gerados da queima destes produtos. Estes aspectos têm motivado cientistas e

empresas a realizarem estudos específicos com o objetivo de obter novos aditivos e novas moléculas poliméricos com propriedade de resistência à combustão (LU e HAMERTON, 2002; HOANG, KIM e JANG, 2008; WANG e SHI, 2006; ILIESCU et al., 2011).

A propriedade de resistência à combustão tem sido agregada aos materiais poliméricos a partir da incorporação de aditivos retardantes de chamas. Os principais aditivos empregados pela indústria são os hidróxidos metálicos e os aditivos à base de halogênios (VEEN e DE BOER, 2012). Porém, ambos apresentam desvantagens. A maioria dos aditivos de natureza inorgânica são empregados com elevadas concentrações para desempenharem resultados à retardância de chama aos polímeros com eficiência. Estes aditivos são empregados nos polímeros vinílicos, como no polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS). O elevado percentual destes aditivos afeta negativamente as propriedades mecânicas, principalmente resistência a tração desses materiais, e prejudica o desempenho dos produtos poliméricos. Por sua vez, os retardantes de chama mais eficientes e mais empregados são os compostos halogenados, que geram produtos com alto grau de toxicidade durante o processo de combustão. Da dissociação dos compostos orgânicos contendo ligações do tipo RX, são gerados haletos de hidrogênio (HX), que são muito tóxicos às mucosas humanas.

Outro grupo de aditivos retardantes de chamas importantes são os compostos intumescentes, chamados também por sistemas intumescentes. Estes sistemas formam espumas que atuam como barreiras de isolamento entre a chama e o substrato. Os compostos intumescentes são aditivos ou polímeros fosforados que apresentam como vantagens a capacidade de capturar o oxigênio gasoso presente no processo da queima, consumindo o comburente da reação e, simultaneamente, gerando uma camada inibidora da reação de combustível sobre a superfície do material polimérico.

Nesta linha, o campo de trabalho a ser explorado com materiais retardantes de chamas para polímeros deve ser considerado promissor. Alguns aspectos para estes estudos merecem destaque e são considerados grandes desafios. Como exemplo citam-se: (i) a redução ou supressão da toxicidade dos subprodutos da combustão destes compostos; e (ii) a redução das elevadas concentrações destes compostos em formulações poliméricas.

Os aditivos fosforados e até mesmo os polímeros contendo fósforo na sua molécula vêm despontando como uma alternativa

importante para melhorar as propriedades à resistência à queima dos materiais poliméricos.

Tanto na forma de polímeros ou de compostos orgânicos, as estruturas contendo fósforo podem ser uma alternativa interessante para a obtenção de aditivos retardantes de chamas de alto desempenho e não tão agressivos à saúde dos seres humanos. Estudos mostram que a capacidade de retardância de chama dessa classe de compostos depende da quantidade de massa de fósforo presente na estrutura polimérica (ILIESCU et al. 2011; WANG; WANG; YAN, 2000; RANGANATHAN et al., 2006).

Em relação aos materiais poliméricos contendo fósforo na estrutura do polímero, a posição do fósforo na cadeia, bem como a fração mássica de fósforo, influenciam diretamente nas propriedades retardantes de chama. Por outro lado, não há respostas definitivas quanto às vantagens da síntese de um retardante de chama de fósforo, a ser aplicado como aditivo, em relação à síntese direta de um polímero contendo a propriedade de retardância de chamas.

Neste contexto, é perceptível a tendência da comunidade científica em obter macromoléculas contendo fósforo, com a propriedade de retardância de chamas, ao invés da síntese de compostos (aditivos) retardantes de chamas. Assim, é eminente a necessidade de novos trabalhos e estudos para o aperfeiçoamento de processos de obtenção de materiais retardantes de chamas à base de fósforo, principalmente de macromoléculas fosforadas.

Nesse contexto, o presente trabalho buscou sintetizar um polímero contendo fósforo na sua espinha dorsal. Para tal, optou-se, como ponto de partida, por um monômero bisfenólico e um monômero fosforado, com substituintes capazes permitir um policondensação interfacial e a obtenção de um polifenilfosfonato.

Dessa forma, definiu-se a 4,4'-dihidroxibenzofenona (DHBF) como monômero bisfenólico e o dicloreto de fenilfosfônio como o monômero fosforado. O polímero a ser obtido irá conter um átomo de fósforo na sua espinha dorsal e uma composição mássica em fósforo de aproximadamente 10%. A caracterização do material focou na comprovação do método de síntese e no conhecimento a cerca das propriedades térmicas do polifenilfosfonato. Tais propriedades devem garantir a estabilidade térmica do polímero contendo fósforo suficiente para sua incorporação em outra matriz polimérica. Confirmada essas questões preliminares, o polifenilfosfonato poderá ser utilizado como agente retardante de chama em materiais poliméricos.

Enfim, destaca-se que este trabalho apresenta relevância científica ao produzir um novo material polimérico, relevância tecnológica, pois o mesmo pode ser aplicado em diversas áreas que apresentam risco de incêndio, como a construção civil, e relevância social, considerando a periculosidade à vida humana existente em ambientes contendo materiais poliméricos com risco de incêndio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar um polifenilfosfonato contendo o grupo 4,4'-dihidroxibenzofenona, a partir de um sal fosfônico, com vistas a aplicação como retardante de chama em materiais poliméricos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- definir uma rota sintética para obtenção do polímero polifenilfosfonato a partir de um sal fosfônico;
- realizar a caracterização físico-química do polímero polifenilfosfonato;
- otimizar a rota sintética a fim de se obter a máxima massa molar;
- aplicar o polifenilfosfonato em polietileno de baixa densidade (PEBD) e avaliar o efeito de retardância de chamas;
- avaliar as características morfológicas e as propriedades térmicas do polietileno de baixa densidade aditivado com o polifenilfosfonato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CICLO DE COMBUSTÃO DE UM POLÍMERO

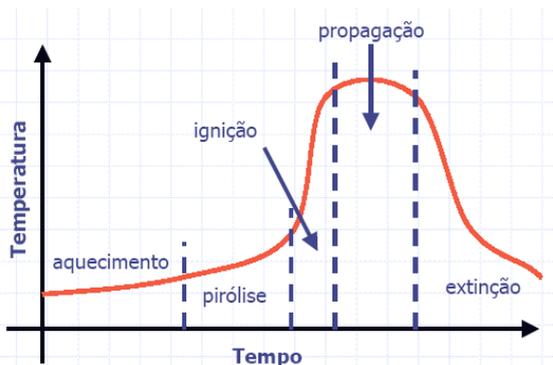
Os polímeros são macromoléculas, na sua maioria de origem orgânica, que possuem unidade de repetição em sua cadeia. São aplicados em diversos ramos, como a construção civil, a indústria automotiva, aeronáutica, entre outros.

Polímeros possuem propriedades térmicas características que podem ser desfavoráveis para determinados tipos de aplicações comparados com outras classes de materiais, como as cerâmicas e os metais. O início do processo da degradação térmica para materiais poliméricos ocorre a partir de temperaturas relativamente baixas. No processo de degradação térmica ocorre a formação de produtos voláteis a partir da decomposição da estrutura do material polimérico. O contato desses voláteis com o oxigênio presente no ar favorece o processo de ignição e o crescimento de chamas, com temperaturas entre 350 °C a 500 °C, podendo atingir temperaturas máximas entre 900 °C e 1000 °C. Após o consumo de todo o material combustível ocorre o decaimento e a extinção da chama (FÉLIX, 2010).

Existem diversos fatores que influenciam na intensidade e na velocidade de um processo completo de queima: 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, bem como o projeto arquitetônico e a presença de medidas de prevenção de incêndio instaladas são alguns exemplos (MOURITZ e GIBSON, 2006).

A combustão de um material polimérico pode ser descrita por cinco etapas, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Etapas do processo de combustão polimérica.



Fonte: DE PAOLI (2011).

Durante o aquecimento, o polímero passa por um processo de degradação térmica, que pode se confundir com o processo de pirólise. Por esta razão, a temperatura de início de decomposição é mais baixa do que a temperatura de ignição. Os principais parâmetros físicos nesta etapa são: calor específico, condutividade térmica e calor latente envolvido em eventuais mudanças de fase.

Na pirólise, os materiais poliméricos atingem a temperatura de decomposição e começam a liberar gases. A mistura dos gases liberados com os gases oriundos do processo de combustão é a responsável pela fumaça gerada. O principal parâmetro desta fase é a temperatura de início da pirólise.

Na etapa de ignição, o oxigênio que restou da pirólise é difundido na forma de gás. A ignição ocorre quando é gerada uma zona de queima gasosa com condições adequadas de temperatura, de concentração de gases combustíveis e de oxigênio em níveis favoráveis ao processo.

Na etapa de propagação ocorre a combustão ocasionada pelos radicais livres gerados na pirólise que desencadeiam reações altamente exotérmicas. Nesta etapa, o fogo se propaga na matriz polimérica.

As características das chamas dependem intrinsecamente da relação entre o combustível (gases oriundos da pirólise do polímero) e o oxigênio disponível. Conforme diminui a quantidade de material combustível e de oxigênio, o processo de queima entra em estágio de extinção (GALLO e AGNELLI, 1998).

Em termos químicos, a reação de combustão de um polímero pode ser descrito de acordo com a Equação (1), não balanceada.

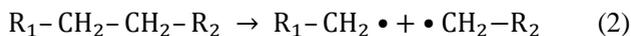


onde as ligações carbono-carbono presentes na cadeia polimérica são quebradas pela ação oxidativa do oxigênio.

A decomposição térmica e a posterior reação de oxidação do polímero conduzem à formação de gás carbônico (CO_2) e água. Porém, essa reação ocorre em etapas. A ruptura térmica de um polímero, ou seja, a quebra das ligações covalentes existentes neste material é um fenômeno endotérmico.

A energia fornecida ao sistema deve ser maior que a energia de ligação entre os átomos ligados covalentemente. No caso dos polímeros, valores de energia entre 200 e 400 kJ/mol são necessários para o rompimento das ligações do tipo C-C. O mecanismo de decomposição é dependente das ligações mais fracas e da presença ou ausência de oxigênio nas fases sólida e gasosa. Em geral, a decomposição térmica é o resultado de uma combinação de efeitos do calor e do oxigênio. Com isso, é possível a degradação térmica não oxidante e a degradação térmica oxidante (PAL e MACSKASY, 1991).

A degradação térmica não oxidante é geralmente iniciada pelas cisões das cadeias poliméricas pelo efeito da temperatura (pirólise). A cisão inicial depende de vários fatores: a presença de átomos de oxigênio na cadeia e de resíduos de catalisadores, resíduos de oxidações anteriores, defeitos químicos nas cadeias poliméricas e a existência de ligações fracas ao longo da cadeia, especialmente ao final, onde podem iniciar as reações de despolimerização (LAOUTID et al., 2009). Esse processo é responsável pela formação de radicais livres, conforme descrito na Equação (2), e assim sucessivamente. Os radicais livres são muito reativos.

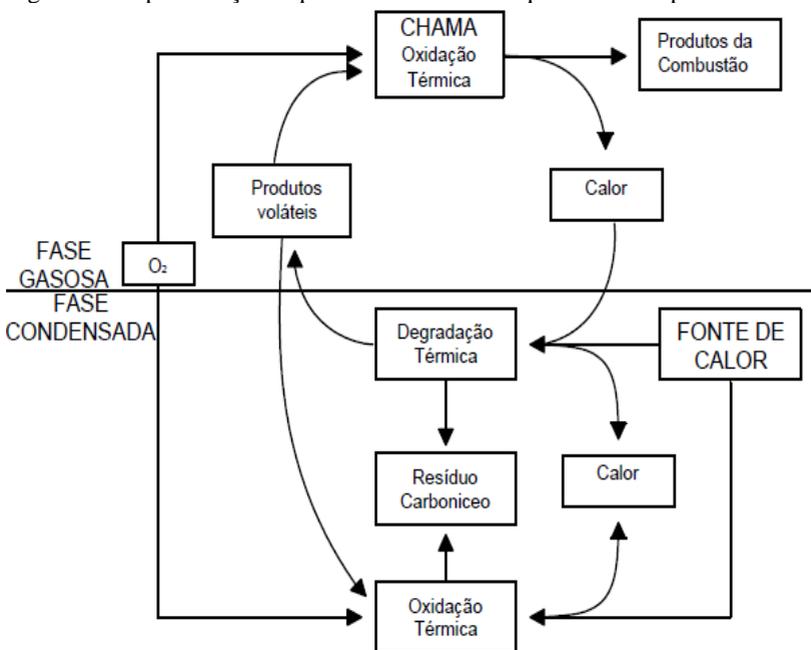


Na degradação térmica oxidante, o polímero reage com o oxigênio do ar, gerando uma variedade de produtos de baixa massa molar, e libera, principalmente, espécies muito reativas, como os radicais $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ e $\text{O}\cdot$. Estes radicais favorecem a formação da chama oxidante. Conforme Camino, Costa e Luda (1991; 1993), algumas dessas reações podem ser representadas pelas Equações (3) a (6):



Com temperaturas acima de 300 °C a degradação polimérica ocorre pela decomposição térmica não oxidante. Isso porque, sob estas condições, a taxa de pirólise é muito mais elevada do que a taxa de difusão do oxigênio na fase gasosa. A degradação térmica oxidante, por sua vez, só ocorre na fase gasosa, devido à presença de compostos de baixa massa molecular produzidos pela decomposição térmica. Os gases gerados pela pirólise formam inicialmente uma mistura com o oxigênio, tanto por convecção quanto por difusão, na superfície do material polimérico antes de inflamar. A Figura 2 representa, de forma esquemática, o ciclo de combustão de um polímero e suas fases correspondentes.

Figura 2 – Representação esquemática do ciclo de queima de um polímero.



Fonte: FÉLIX (2010).

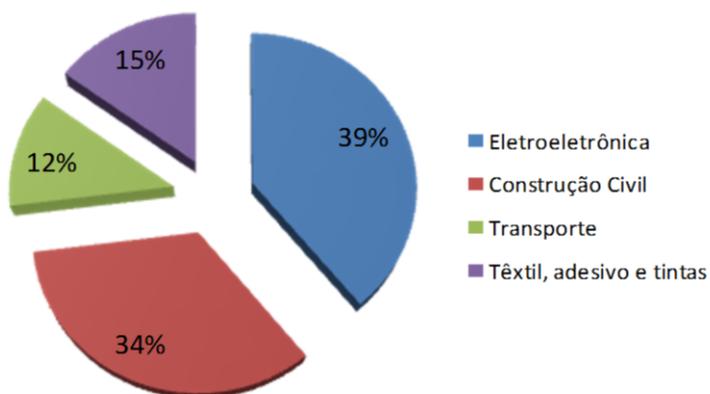
A combustão pode ser desencadeada por uma chama externa ou por autoignição, quando a temperatura estiver suficientemente elevada. A combustão dos gases aumenta a temperatura do polímero e, portanto, permite a continuidade da pirólise e a produção de novos gases combustíveis. Com isso, inicia-se uma reação em cadeia, que se mantém mesmo na ausência de uma fonte externa de calor (GALLO e AGNELLI, 1998).

2.2 RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chamas podem ser definidos como compostos capazes de interferir 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 cessar a transformação química. Os retardantes de chama são aditivos reativos que, adicionados à matriz polimérica, conferem propriedades antichamas ou melhorias na resistência à chama (MOURITZ e GIBSON, 2006).

A Figura 3 mostra os diversos ramos de aplicação dos retardantes de chama com base nos dados da *Israel Chemicals LTD – Performance Products*, para o ano de 2006, com destaque para o volume de aplicação desses produtos em eletroeletrônicos e na construção civil.

Figura 3 – Aplicação dos retardantes de chama, no ano de 2006, de acordo com a *Israel Chemicals LTD Performance Products*.



Fonte: Adaptado de ICL (2006).

A atuação dos retardantes de chamas consiste em interferir química, física ou sinergicamente no mecanismo de combustão de um polímero (HORROCKS e PRICE, 2000; LAOUTID et al., 2009). Por ação física, o retardante de chamas age, por exemplo, por resfriamento, quando os processos endotérmicos ativados pelo agente retardante de chamas resfriam o substrato a temperaturas abaixo das requeridas para a ocorrência de pirólise (GALLO e AGNELLI, 1998).

Outro mecanismo físico possível é a formação de uma camada protetora das moléculas poliméricas, que altera as reações de pirólise pela formação de um carbonáceo, que bloqueia o calor oriundo da transformação e, conseqüentemente, reduz a formação de compostos voláteis e, assim, protege o polímero das reações de oxidação (ZHANG e HORROCKS, 2003).

A formação de um agente intumescente ocorre pela formação de carvão, ou como um catalisador para formação de cinza ou ainda um agente formador de espuma (CAMINO, COSTA e LUDA, 1991; 1993).

Por fim, o retardante de chama ainda pode atuar fisicamente por diluição. Este processo consiste da produção de grandes volumes de gases não combustíveis pelos aditivos enquanto se decompõem durante a combustão, diluindo o suprimento de gases combustíveis abaixo do limite de flamabilidade (MOURITZ e GIBSON, 2006).

Por ação química, as reações mais significativas que interferem no processo de combustão ocorrem nas fases sólida e gasosa. Na fase gasosa, o retardante tem como função interromper a ação dos radicais livres no processo de combustão. Os fenômenos exotérmicos são interrompidos, diminuindo a temperatura do sistema e, conseqüentemente, a liberação de gases combustíveis. Na fase sólida, o retardante pode acelerar a fragmentação do polímero e formar uma camada de carbono na superfície polimérica atuando como inibidor do oxigênio. Nesse caso, o retardante pode desidratar o polímero, gerando duplas ligações, carbonizando a superfície através de ligações cruzadas e ciclização (GALLO e AGNELLI, 1998).

Além das ações físicas e químicas, os retardantes de chamas podem agir pela combinação de diferentes modos de ação a fim de produzir efeitos complementares. Isso ocorre quando os efeitos complementares são maiores que os resultados das somas de ações individuais. Lu e Hamerton (2002) sugerem utilizar o termo “sinérgico” como mecanismo de reação desses materiais. Segundo Gallo e Agnelli (1998, p. 26), “é comum o fato de certo retardante de chama ter pouco ou nenhum efeito quando usado isoladamente, mas reduzir

significativamente a quantidade necessária de outro retardante, usualmente mais caro, quando ambos são usados em conjunto”.

Assim, a utilização de componentes ativos ou sistemas podem atuar com sinergia com os aditivos retardantes de chamas. Esses componentes têm como função melhorar a eficiência do aditivo, ocasionando a redução do percentual incorporado na matriz polimérica do aditivo (FÉLIX, 2010).

Como mecanismo efetivo de retardância de chama, por exemplo, pode-se utilizar um agente de enchimento, que visa diluir o polímero e reduzir a concentração de gases durante a sua decomposição. Se for um aditivo hidratado, este também pode liberar gases não inflamáveis durante a sua decomposição. Além disso, esse processo tende a ser endotérmico, o que arrefece a superfície do material polimérico na zona de pirólise.

Aditivos a base de halogênios, fósforos e antimônio podem atuar na fase de vapor, reprimindo a combustão por meio da captura de radicais livres. O fósforo também pode atuar na fase condensada, promovendo a formação de um carvão na superfície do material polimérico, inibindo a difusão dos produtos da decomposição térmica ou protegendo a superfície do polímero da ação do oxigênio (LU e HAMERTON, 2002).

2.3 TESTE DE FLAMABILIDADE DE MATERIAIS PLÁSTICOS PARA PEÇAS DE APLICATIVOS E DISPOSITIVOS (NORMA UL-94)

Com a regulamentação cada vez mais rígida adotada por órgãos reguladores e normatizadores de produtos, alguns testes foram adotados para a comprovação da propriedade retardante de chamas dos compostos empregados como aditivos para esta função. Estes testes avaliam tanto o tempo de propagação da chama quanto às características dos materiais poliméricos/aditivos retardantes de chamas antes, após e/ou durante o processo de queima.

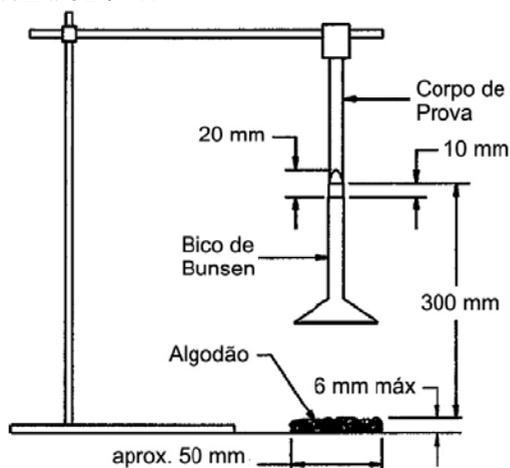
Para esse trabalho, foi utilizada como base para ensaios de flamabilidade o Teste de Flamabilidade de Materiais Plásticos para Peças de Aplicativos e Dispositivos (Norma UL-94). Para tal, descreve-se aqui as indicações da norma e, posteriormente, na metodologia do trabalho, são expostas as adaptações necessárias para execução desse ensaio em filmes poliméricos.

Esse ensaio foi implantado pelo laboratório americano *Underwriters Laboratories* (UL). A UL-94 determina a velocidade de

combustão de um material polimérico, avaliando a combustão do material quanto à propagação da chama na mesma direção (vertical) considerando as alterações da queima antes e/ou durante (UL, 2006). A UL-94 contém seis diferentes testes de chama, mas apenas dois deles são mais utilizados em laboratório: UL-94V (vertical) e UL-94H (horizontal).

No teste vertical, a chama é aplicada no corpo de prova mantendo-o fixo na posição vertical e o tempo de extinção é determinado após a remoção da chama. A Figura 4 mostra um esquema para o teste UL-94V.

Figura 4 – Esquema para realização do teste de queima horizontal, de acordo com a UL-94V.



Fonte: Adaptado de UL (2006).

O teste consiste em aplicar em um período de tempo de 10 s uma chama de 20 mm em um corpo de prova com dimensões de 125 mm × 13 mm × 10 mm, fixado na posição vertical. O tempo entre a retirada da chama e a autoextinção do fogo no corpo de prova é denominado t_1 , se ocorrer. Ocorrendo, aplica-se novamente a chama por mais 10 s e registra-se novamente o tempo entre a retirada da chama e autoextinção do fogo, anotando-o como t_2 . O tempo que o corpo de prova permanece incandescente é determinado após a segunda aplicação e é denominado por t_3 . Utiliza-se abaixo do corpo de prova algodão, a fim de analisar a propagação da chama para outros materiais dispostos em um cômodo em condição incendiária.

A Tabela 1 mostra os critérios de avaliação do teste de queima vertical (UL-94V). O material é caracterizado através de três categorias: V-0, V-1 e V-2, sendo V-0 a mais rigorosa, exigindo que a chama seja extinta em tempo igual ou inferior a 50s (SIQUEIRA, VISCONTE e NUNES, 2001).

Tabela 1 – Critérios de avaliação do teste de queima vertical (UL-94V).

Critérios	V-0	V-1	V-2
Tempo máximo de queima de cada corpo de prova (t_1 ou t_2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Tempo total de queima do conjunto de 5 corpos de prova (somatório $t_1 + t_2$ de cada corpo de prova)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Tempo de queima mais tempo de incandescência de cada corpo de prova após a segunda aplicação da chama ($t_2 + t_3$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Queima do corpo de prova até o prendedor por propagação da chama ou incandescência	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas	Não	Não	Não

Fonte: Adaptado de UL (2006).

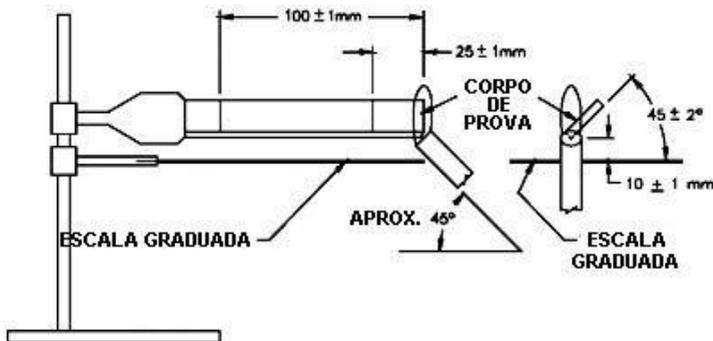
No teste de queima horizontal (UL-94H), o objetivo é determinar a taxa de combustão linear do polímero. A chama é aplicada à extremidade livre de uma amostra polimérica de 125,0 mm \times 13,0 mm \times 3,0 mm durante um período de 30 s. Cronometra-se o tempo até a chama atingir a marca de 100 mm. Caso a chama extinga-se antes, deve-se medir o comprimento linear danificado pela combustão.

O procedimento deve ser repetido ao menos três vezes. A taxa de combustão linear (V), em milímetros por minuto, é determinada aplicando a Equação (7):

$$V = \frac{60 \cdot L}{t} \quad (7)$$

onde L é o comprimento danificado pela queima, em milímetros, e o t é o tempo médio de combustão, em segundos (UL, 2006). A Figura 5 esquematiza os parâmetros de aplicação do teste UL-94H.

Figura 5 – Esquema para realização do teste de queima vertical, de acordo com a UL-94H.



Fonte: Adaptado de UL (2006).

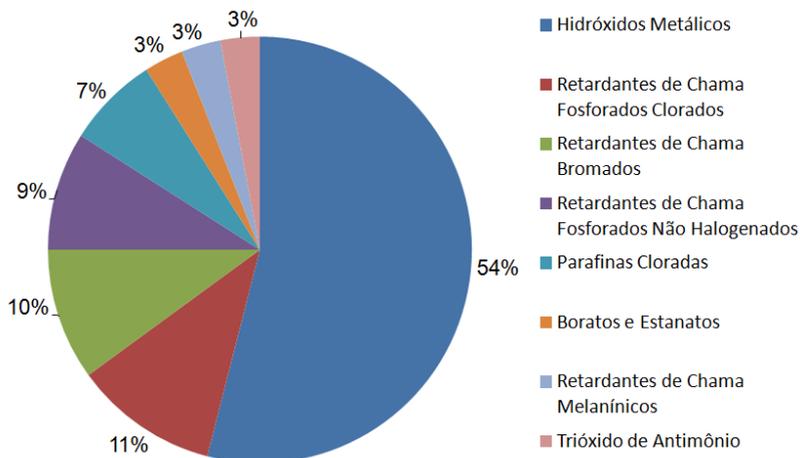
Para esse trabalho, utilizou-se essa norma como um indicativo para os ensaios de flamabilidade, com adaptações necessárias, apresentadas na metodologia do trabalho.

2.4 PRINCIPAIS ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA

Os aditivos retardantes de chamas podem ser incorporados de duas diferentes formas: na etapa de polimerização ou na etapa de processamento do polímero. Para um desempenho satisfatório, é necessária a boa dispersão do aditivo na matriz polimérica.

Segundo Veen e de Boer (2012), a estimativa de consumo de retardadores de chama na Europa em 2006 foi de 465 mil toneladas. A Figura 6 mostra o percentual mássico consumido dos principais tipos de retardantes de chama na Europa.

Figura 6 – Consumo de retardantes de chama na Europa em 2006.



Fonte: Adaptado de VEEN e DE BOER (2012).

Os hidróxidos metálicos são os retardantes de chama mais empregados e correspondem a 54% do mercado. Estes aditivos apresentam baixo custo e não emitem gases poluentes durante a queima dos materiais poliméricos. Por sua vez, a aplicação dos retardantes de chamas fosforados corresponde a 9% do total de consumo. O menor consumo se deve ao alto custo de produção desses aditivos quando comparados aos hidróxidos metálicos. Porém, quando aplicado em um mesmo percentual mássico, sua eficiência é maior em relação aos hidróxidos e sua toxicidade menor em relação aos halogenados.

De acordo com Freedonia (2013), o mercado global de aditivos retardantes de chamas deverá aumentar de 1,9 milhões de toneladas em 2011 para valores próximos de 2,6 milhões de toneladas em 2016, a uma taxa média de crescimento anual de 5,4%. Segundo o mesmo estudo, os compostos derivados de boro e fósforo estão entre os que mais crescem.

Os mecanismos de ação dos retardantes de chamas podem envolver reações com a matriz polimérica durante o ciclo de combustão. No caso de compostos halogenados, ocorre a liberação de radicais altamente reativos, que capturam gases voláteis inflamáveis. Os compostos fosforados, por sua vez, atuam como agentes intumescentes, formando filmes passivantes na superfície da matriz polimérica e dificultando a passagem de gases comburentes para chama. Esses

materiais interveem nos diversos processos envolvidos na combustão de um polímero: aquecimento, pirólise, ignição, propagação de energia térmica e degradação (ZHANG e HORROCKS, 2003).

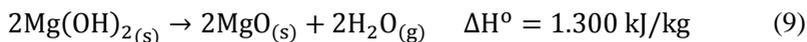
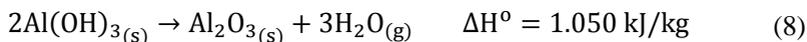
Os principais modos de ação dos sistemas de retardantes de chama são relatados e discutidos a seguir.

2.4.1 Hidróxidos metálicos

O hidróxido de alumínio ou alumina hidratada ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é o retardante de chamas mais empregado pelas indústrias de transformação de polímeros devido ao baixo custo, facilidade de obtenção e de boa processabilidade com os termoplásticos (LE BRAS et al., 2005; YANG, LIANG e TANG, 2009).

Outro hidróxido com propriedades semelhantes é o hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Este composto reúne todas as características necessárias para ser utilizado como retardante de chama e pode ser preparado sinteticamente, com elevado grau de pureza, em diversas morfologias úteis, por responder bem a modificações de superfície (MATOS, BARRETO e GIMENEZ, 2002).

A decomposição endotérmica do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorre entre 250 e 320 °C, com entalpia, de +1050 kJ/kg e tem como produtos a água e a alumina (DAIMATSU et al., 2007). O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ decompõe-se em temperaturas próximas a 300 °C e sua eficácia como retardante de chama pode ocorrer até 400 °C (GUI et al., 2007). As reações de decomposição são representadas pelas Equações (8) e (9):



Outro aspecto que contribui para o efeito antichama destes aditivos é a formação de camadas de Al_2O_3 e MgO que agem como protetoras na superfície do polímero. Este mecanismo de inibição ocorre pela diminuição da superfície de contato do combustível com o comburente e por reduzir a difusividade do oxigênio para o meio reativo polimérico. Os dois hidróxidos atuam como retardantes de chama em três mecanismos: pelo resfriamento do sistema com reações endotérmicas, por intumescência com a formação de uma camada de barreira ao oxigênio e pela diluição da fase gasosa devido à liberação de vapores de água.

No entanto, para tais propriedades serem efetivas são necessárias concentrações acima de 50% em massa. Esta elevada concentração causa prejuízos significativos, principalmente nas propriedades mecânicas do polímero (CANAUD, VISCONDE e NUNES, 2001; SONG et al., 2010).

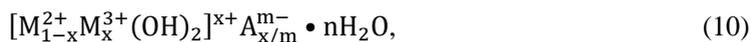
2.4.2 Hidróxidos duplos lamelares

Os HDLs pertencem a uma classe de minerais chamados de argilas aniônicas, assim chamadas devido a um paralelo com o termo argilas catiônicas, usadas para materiais que são constituídos por camadas de aluminossilicatos carregados negativamente que possuem cátions interlamelares, neutralizando as suas cargas (SANTOS, 2007).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são eficientes retardadores de chama (SHANMUGANATHAN e ELLISON, 2014). Os HDLs absorvem o calor pelas reações da sua decomposição endotérmica, liberando água e dióxido de carbono como produto (BASU et al., 2014). Este processo faz com que a temperatura do substrato diminua e promove a formação de uma estrutura de espuma carbonizada (HORN, 2000).

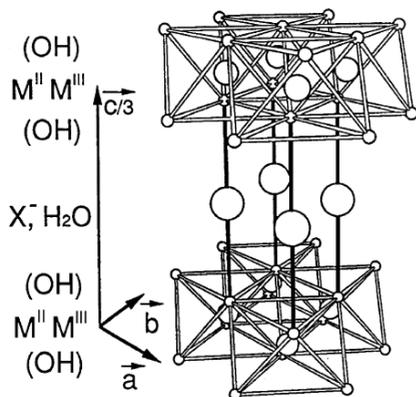
A característica endotérmica destes processos e a diluição dos gases combustíveis resultante da pirólise aumentam o tempo de ignição e reduzem a quantidade de calor liberado durante a etapa da combustão (WANG; HAN; KE, 2005).

Os HDLs, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo. Sua fórmula geral é representada pela Equação (10):



onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} representa um cátion metálico trivalente, A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- , por exemplo, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3 , etc e n representa o número de moléculas de água de hidratação (ZAMMARANO et al., 2005; BOTAN, NOGUEIRA e LONA, 2011). A estrutura geral de um HDL é representada na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura genérica para um HDL.



Fonte: Conceição et al. (2007).

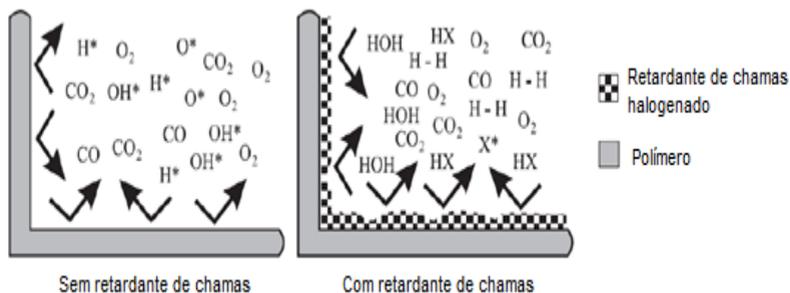
Quando adicionados a matrizes poliméricas, as cargas de HDL têm o potencial de agregar novas propriedades aos compostos. Os HDLs, em comparação a outros argilominerais, apresentam como vantagem a homogeneidade estrutural, podendo ser ajustada durante o processo de síntese, além do baixo custo de produção e do caráter seletivo para vários metais e de densidade de carga. Estas características tornam sua aplicação versátil e viável em diversos tipos de polímeros (SANTOS, 2007).

2.4.3 Retardantes de chamas halogenados

Ao longo dos últimos anos, diversos compostos halogenados foram sintetizados com a finalidade de agregar propriedades retardantes de chamas em materiais poliméricos. A eficácia desses compostos está relacionada diretamente com a facilidade de liberação do halogênio durante as etapas do processo de queima. A eficácia depende do átomo em que o halogênio está ligado, que determina a proporção de carbono e do halogênio na estrutura do composto, da energia de ligação e da quantidade de halogênio a ser liberada durante a queima (ZHANG e HORROCKS, 2003). Segundo Camino, Costa e Luda (1993), de forma geral, os compostos acíclicos ou alifáticos halogenados são mais eficientes que os compostos aromáticos halogenados, pois a energia de ligação carbono-halogênio é menor e, por consequência, de fácil rompimento.

A Figura 8 esquematiza o mecanismo de ação de um retardante de chama halogenado, com a representação da neutralização dos radicais livres $H\cdot$ e $OH\cdot$ durante o processo de combustão.

Figura 8 – Mecanismo de ação de um éter difenílico bromado como retardante de chamas.



Fonte: PESTANA et al. (2008).

A retardância de chamas agregada por compostos halogenados deve-se a uma sequência de reações. Inicialmente ocorre a dissociação dos agentes halogenados RX de acordo com a Equação (11). Na sequência, o radical halogenado reage com uma molécula RH para formar o haleto de hidrogênio correspondente à Equação (12). Estes, por sua vez, reagem com as espécies $H\cdot$ e $OH\cdot$ presentes na chama, como demonstrado nas Equações (13) e (14).



Os radicais de alta energia são, portanto, substituídos por radicais de baixa energia (haleto), incapazes de manter o processo de combustão (GALLO e AGNELLI, 1998). Os haleto das Equações (13) e (14) reiniciam o processo de acordo com a Equação (11).

Os halogênios atuam como agentes oxidantes, ou seja, na recepção de elétrons, devido a sua elevada eletronegatividade, sendo o flúor o principal agente oxidante entre os halogênios. A eficiência destes

compostos retardantes de chama aumenta conforme a ordem a seguir das espécies halogenadas: $F < Cl < Br < I$ (LEE, 2006).

Contudo, os retardantes a base de bromo são os mais utilizados, pois interferem no momento da fusão do polímero. Um bom retardante de chama que atua com esse mecanismo deve decompor-se a uma temperatura de 50 °C mais baixa que a temperatura de degradação do polímero, caso específico dos retardantes bromados (HORROCKS e PRICE, 2000).

2.4.4 Compostos intumescentes

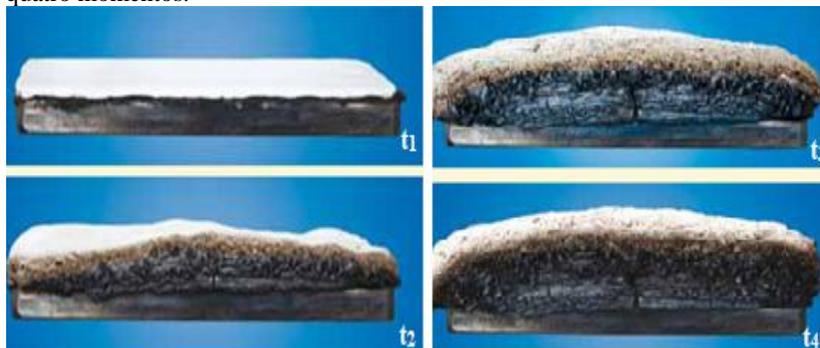
O uso de retardantes halogenados vem diminuindo por questões ambientais e de toxicidade (PESTANA et al., 2008). Uma das alternativas para a substituição dos compostos halogenados como retardantes de chama são os agentes intumescentes.

O intumescimento pode ser descrito como um sistema de retardância da chama baseado em um material inflamável que, em contato com uma chama, seja capaz de formar uma espuma espessa capaz de isolar e proteger o substrato da chama (WANG, HAN e KE, 2005; PARAMÉS e BRITO, 2010). Os agentes intumescentes dependem significativamente da proporção de átomos de carbono, nitrogênio e fósforo em um composto.

Como desvantagens, é possível citar a limitação de sua aplicação, como a necessidade de altos percentuais de massa para a obtenção das propriedades desejadas, que ocasionam geralmente uma influência negativa às propriedades mecânicas do compósito (PARAMÉS e BRITO, 2010).

A Figura 9 retrata a formação de uma camada protetora intumescente sobre a superfície de um material aditivado com material intumescente, reduzindo a transferência de calor e de gases combustíveis.

Figura 9 – Exemplo de ação de um agente retardante de chama intumescente em quatro momentos.



Fonte: FAIRBANKS, 2012.

Estes compostos são inseridos na matriz polimérica durante o processamento do polímero. Esse processamento ocorre em temperaturas próximas de 200 °C, o que requer que os sistemas intumescentes tenham estabilidade térmica para suportar as temperaturas de processamento (HORROCKS e PRICE, 2000). Os retardantes de chamas à base de fósforo têm esse comportamento.

2.5 RETARDANTES DE CHAMA A BASE DE FÓSFORO

2.5.1 Mecanismo retardante de chamas para compostos a base de fósforo

Os mecanismos retardantes de chamas que envolvem os compostos fosforados dependem da estrutura do composto de fósforo e das características da matriz polimérica. Estes compostos podem atuar na fase condensada, gasosa ou em ambas as fases durante o ciclo de combustão do polímero. Alguns compostos se decompõem termicamente formando ácido fosfórico e ácidos polifosfóricos. Estes ácidos podem formar uma camada superficial viscosa, que protege o substrato do polímero da chama e do oxigênio (VEEN e DE BOER, 2012).

Os mecanismos de atuação dos agentes retardantes de chamas fosforados podem ser influenciados pelo efeito sinérgico com outros agentes, tais como os compostos nitrogenados e halogenados (MAITI, BANERJEE e PALIT, 1993).

O mecanismo proposto de retardante de chama para a trifetilfosfina e óxido de trifetilfosfato, por exemplo, é representado nas Equações (15) a (20), não balanceadas. As principais características destas reações é a recombinação de hidrogênios e a eliminação do radical oxigênio pelo fósforo. Esta, por sua vez, reduz a chama através da diminuição de radicais abaixo do nível necessário para manter a chama (ROSSER, IMAMI e WISE, 1966).



Segundo Lu e Hamerton (2002), em compostos organofosforados contendo halogênios, pode haver a formação, além de radicais capazes de capturar $\text{H} \bullet$ e $\text{HO} \bullet$, de uma camada de carvão, por intumescência, que evidencia um efeito sinérgico. Esse efeito intumescente é obtido geralmente com fosfatos de amônio e de halogênios. Durante a decomposição, o composto fosforado fornece o agente que vai formar fosfato através de uma série de etapas de eliminação. Agentes expansores formam uma espuma a partir da desidratação do polímero e formação de ligações duplas e ciclização nas cadeias carbônicas. Com a liberação dos gases oriundos da combustão e da desidratação, ocorre uma expansão dessa camada e, por consequência, a formação do filme de proteção (YANG et al., 2015).

Os principais retardantes de chamas baseados em fósforo são constituídos por fósforo vermelho, fosfatos inorgânicos, aditivos organofosforados e macromoléculas fosforadas.

2.5.2 Fósforo vermelho e fosfatos inorgânicos

O fósforo vermelho é a fonte mais concentrada de fósforo para um retardante de chama e é amplamente utilizado para materiais poliméricos (WANG et al., 2015). Segundo Laoutid et al. (2009), em

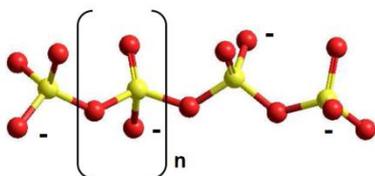
quantidades menores que 10% é eficaz para poliésteres, poliamidas e poliuretanos.

Na presença de oxigênio ou em polímeros contendo nitrogênio, o fósforo vermelho sofre oxidação térmica, formando ácido fosfórico ou anidrido fosfórico. Ao serem aquecidos com o calor oriundo da combustão, formam ácidos polifosfóricos. Esse material, então, provoca a desidratação das cadeias poliméricas finais, desencadeando a formação da camada protetora. Em polímeros não oxigenados, o fósforo vermelho despolimeriza-se em fósforo branco (P_4), atuando na fase gasosa onde reage com o oxigênio e inicia o mesmo processo de retardância de chama anteriormente descrito pelo consumo do comburente O_2 (BRAUN et al., 2003).

Como desvantagem, o fósforo pode liberar fosfina (PH_3) pela reação com a umidade do meio, um gás altamente tóxico, que pode ser evitado com o uso conjunto de sais metálicos ($AgNO_3$, $HgCl_2$, MoS_2 , $FeCl_3 \cdot 3H_2O$). Estes sais têm elevada eficiência na captura da fosfina (LAOUTID et al., 2009).

Os polifosfatos são exemplos de fosfato inorgânico utilizado como retardante de chamas em polímeros, representado pela Figura 10. O grau de polimerização (n) é variável e pode ser superior a 1000. Quanto maior for o valor de n mais insolúvel será a cadeia do polifosfato, porém de maior estabilidade térmica.

Figura 10 – Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização n . Esferas amarelas e vermelhas representam átomos de fósforo e oxigênio, respectivamente.



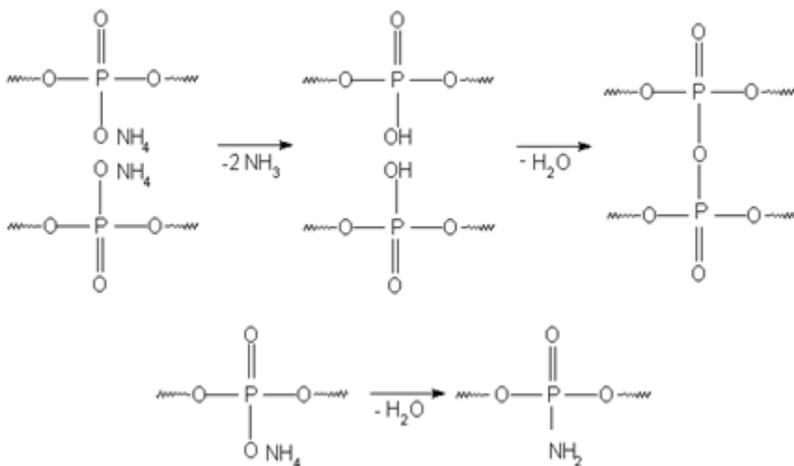
Fonte: PEREIRA (2007).

A decomposição térmica dos polifosfatos inicia a partir de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e conduz à formação de ácido fosfórico. Sua atuação como retardante de chama é eficaz para mecanismos de combustão que liberem radical $HO\cdot$. Nestes processos, a desidratação da cadeia polimérica favorece a formação da camada protetora, da mesma forma que ocorre com as reações contendo o fósforo vermelho.

O polifosfato de amônio é um dos mais utilizados como retardante de chamas, pois além da decomposição do grupo fosfato, o cátion amônio facilita a formação de gases não combustíveis (SILVA, 2010). A Figura 11 representa o mecanismo de decomposição térmica do polifosfato de amônio.

Assim, o polifosfato de amônio atua na formação do ácido polifosfórico e na redução da viscosidade do fundido, favorecendo a formação da massa fundida e inibindo o gotejamento (ZHANG e HORROCKS, 2003).

Figura 11 – Mecanismo de decomposição do polifosfato de amônio.

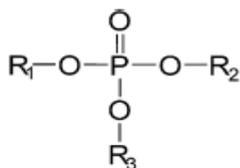


Fonte: SILVA (2010).

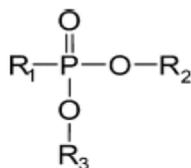
2.5.3 Aditivos organofosforados

Mesmo que muitos derivados de compostos organofosforados possam exibir propriedades retardantes de chamas, segundo Laoutid et al. (2009), o número destes compostos disponíveis comercialmente são limitados. Isso ocorre porque a temperatura de processamento pode modificar a sua estrutura química. Os principais grupos de compostos organofosforados com propriedades retardantes de chamas são os fosfatos orgânicos, fosfonatos e os fosfinatos. Suas estruturas moleculares estão representadas na Figura 12.

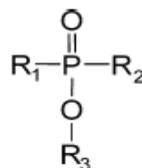
Figura 12 – Representação da estrutura química de alguns aditivos retardantes de chamas organofosforados.



Fosfato orgânico



Fosfonato



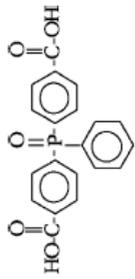
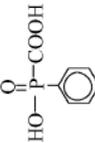
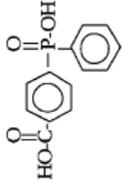
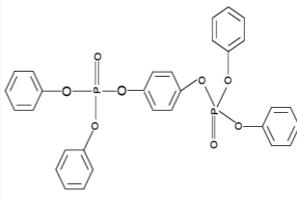
Fosfinato

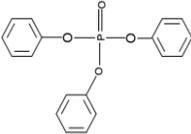
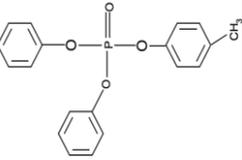
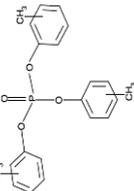
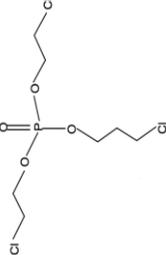
Fonte: LAOUTID et al. (2009).

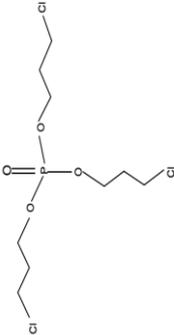
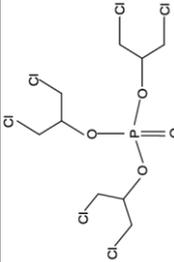
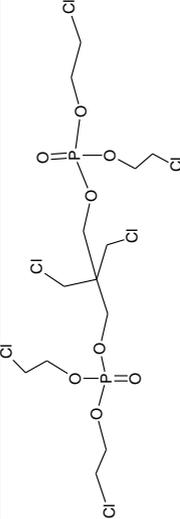
Veen e de Boer (2012) e Wang et al. (2007) listaram os principais aditivos retardantes de chama fosforados. A Tabela 2 representa a estrutura química dos referidos aditivos retardantes de chama organofosforados, seus nomes e o percentual mássico de fósforo em sua estrutura.

Tabela 2 – Monômeros de partida para síntese de polímeros fosforados (Continua...).

Nomenclatura	Estrutura	Fração mássica de P (%)
2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-dipirofostato [5,5]undecano-3,9-dioxido bis-melamina		1 2,1
3,9-Dihidroxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-dipirofostato[5,5]undecano-3,9-dioxido		2 3,8
3,9-Bis-carboxietil-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-dipirofostato [5,5]undecano-3,9-dioxido		1 6,7
Ácido fenilfosfônico		2 1,8
Ácido 4-metoxifenilfosfônico		1 8,0
Ácido metoxifenilhidroximetilfosfônico		1 5,3
Ácido hidroximetilfosfônico		1 8,0

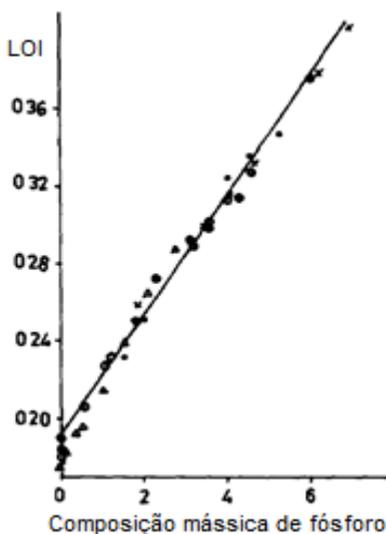
Ácido carboximetilfenilfosfônico		1 4,5
Óxido de bis(4-carboxifenil)fenilfosfina		8 2
Ácido carboxifenilfosfônico		1 6,7
Ácido 4-carboxifenilfenilfosfônico		1 1,8
Resorcinol-bis(difenilfosfato)		1 1,1

Trifenilfosfato		1 0,3
Fosfato de difenilcresol		9 .3
Ácido dietilfosfónico/fosfato de tricresol		8 ,9
Fosfato de tricloropropilo		1 0,3

Tri(2-cloroetil)-fosfato		1 1,7
Tris(1,3-dicloro-2-propil)-fosfato		7 .7
Dicloroisopentildifosfato de tetraquis(2-cloroetila)		1 1,4

Em geral, esses compostos atuam como agentes intumescentes, pois têm como fonte de síntese um ácido inorgânico que promove a desidratação do agente de carbonização. Segundo Maiti, Banerjee e Palit (1993) há uma relação linear entre a concentração percentual mássica de fósforo e o índice de limitação de oxigênio (LOI). O valor de LOI representa a quantidade mínima de oxigênio em uma composição de ar à base de N_2/O_2 para que haja combustão. A Figura 13 apresenta o resultado do estudo realizado pelos autores para diversos aditivos fosforados.

Figura 13 – Índice de limitação de oxigênio (LOI) para diversos aditivos retardantes de chama fosforados.



Fonte: Adaptado de MAITI, BANERJEE e PALIT (1993).

Com esse estudo, os autores puderam estabelecer uma correlação direta e linear entre LOI e o percentual mássico de fósforo no aditivo, expresso pela Equação (21):

$$LOI_p = (0,320 \cdot P + 0,187) \pm 0,007. \quad (21)$$

Porém, esses aditivos são pouco compatíveis com a molécula do polímero base. Isso exige a aplicação de grandes concentrações de aditivos para que os efeitos sejam positivos, o que eleva o custo dos

produtos. Além disso, com elevadas concentrações, os aditivos acabam afetando negativamente as propriedades mecânicas.

Uma forma de compensar os prejuízos nas propriedades mecânicas do polímero pela incorporação dos aditivos fosforados é inserir átomos de fósforos na estrutura principal da molécula polimérica, obtendo-se, assim, macromoléculas fosforadas com propriedades retardantes de chamas.

2.5.4 Macromoléculas fosforadas

A necessidade eminente por polímeros dotados da propriedade de resistência à chama, agregada por aditivos que não contenham halogênios na sua estrutura, tem incentivado muitos estudos científicos. Estudos com compostos poliméricos organofosforados têm demonstrado que estas moléculas apresentam propriedades retardantes de chama importantes. Os mecanismos de retardância de chamas destes compostos envolvem a inibição da ignição e a formação de camadas protetoras nas moléculas poliméricas. Além disso, geram quantidades menores de gases tóxicos quando comparados aos polímeros halogenados (WANG e SHI, 2006; HOANG e KIM, 2008; RANGANATHAN et al., 2006).

A propriedade retardante de chamas está relacionada com o percentual mássico de fósforo na amostra. Pesquisas recentes mostram que a posição do fósforo na cadeia polimérica, bem como a estrutura da cadeia (aromática ou alifática) influencia diretamente nas propriedades retardantes de chamas dos polímeros fosforados (RANGANATHAN et al., 2006).

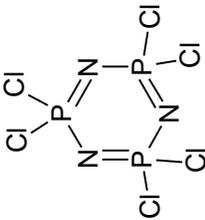
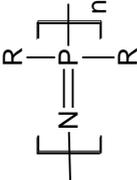
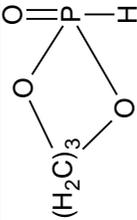
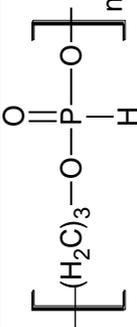
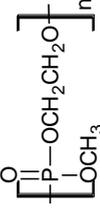
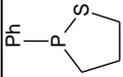
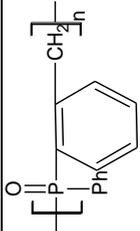
Os polímeros fosforados, em comparação aos polímeros aditivados com compostos organofosforados, apresentam melhores propriedades retardantes de chama por não apresentarem a volatilização dos grupos fosforados durante o processamento. Além disso, sua degradação em temperaturas similares às da combustão do polímero. Além disso, os polímeros fosforados são mais aderentes, mais tingíveis e apresentam melhores propriedades mecânicas e maior solubilidade (MAITI, BENERJEE e PALIT, 1993).

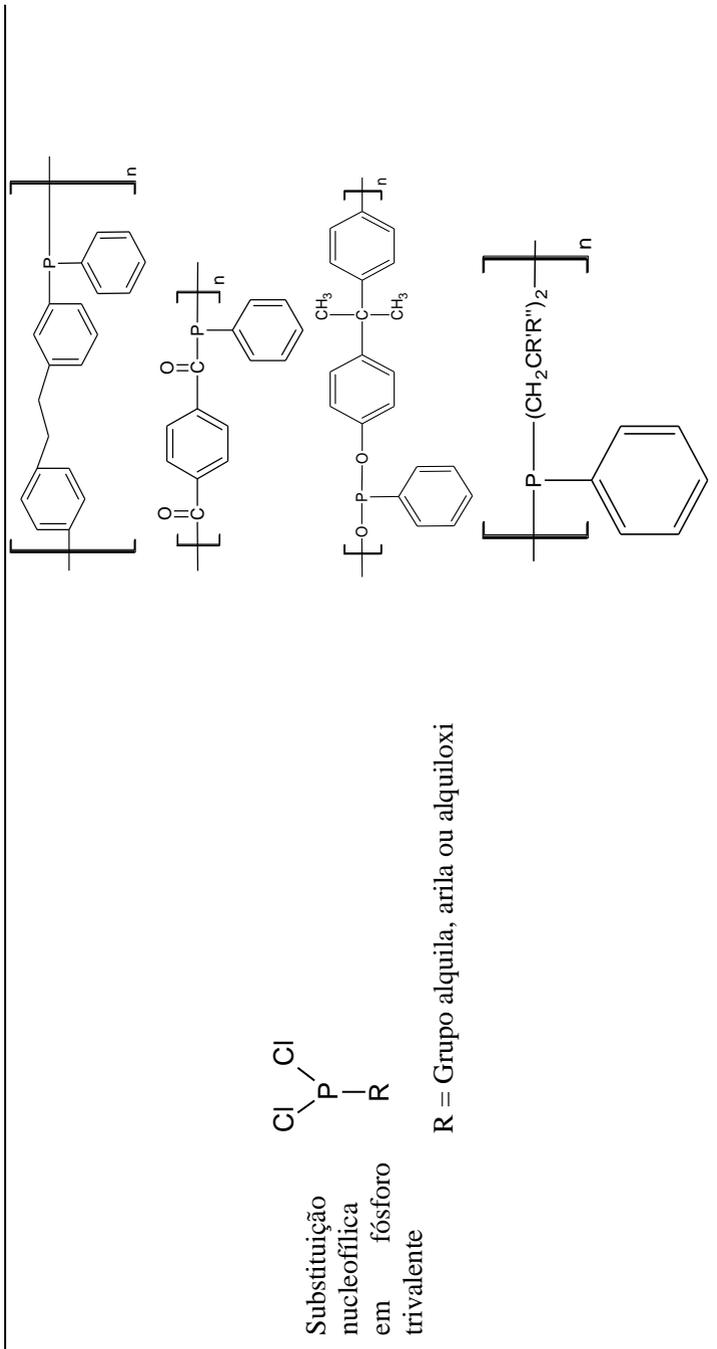
Maiti, Benerjee e Palit (1993) apresentam três possibilidades de inserção do fósforo em um polímero: (i) o fósforo estar presente somente em cadeias laterais; (ii) os polímeros com cadeia linear, contendo o átomo de fósforo na espinha dorsal da cadeia; e (iii) o fósforo estar presente em estruturas cíclicas no interior da cadeia principal. Estas características podem ser incorporadas tanto pela utilização de monômeros fosforados, via copolimerização (WANG,

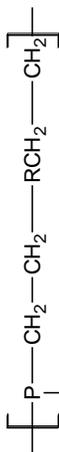
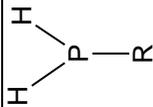
WANG e CHEN, 2006) ou pela utilização de dois co-mônômeros para obtenção de oligômeros que, posteriormente, reagem com os polímeros na forma de enxertos radiculares (EBDON et al., 2000).

Os principais monômeros utilizados na obtenção de polímeros fosforados são apresentados na Tabela 3, com o respectivo mecanismo de polimerização.

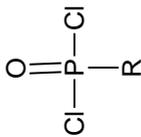
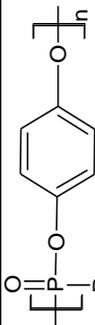
Tabela 3 – Monômeros de partida para síntese de polímeros fosforados (Continua...).

Mecanismo	Monômero	Estrutura Polimérica
		
		
Polimerização com abertura de anel		
		

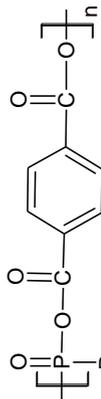




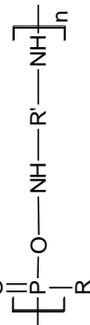
R = Grupo alquila, arila ou alquiloxi

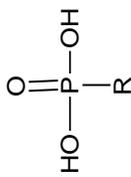


Substituição nucleofílica em fósforo pentavalente

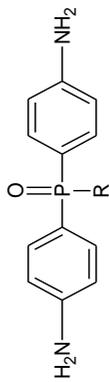
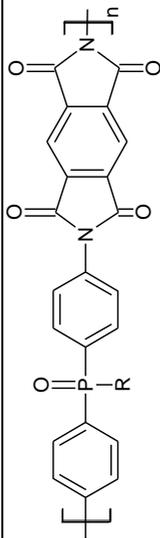
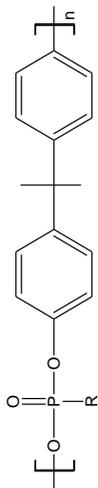


R = Grupo alquila, arila alquiloxi e ariloxi

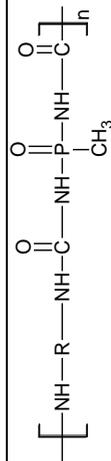
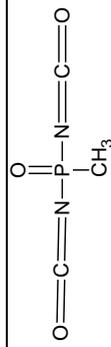
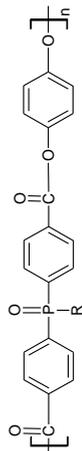
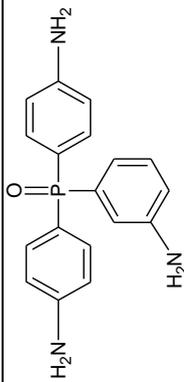
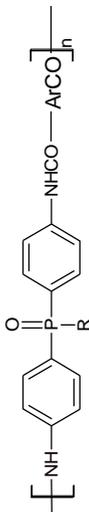


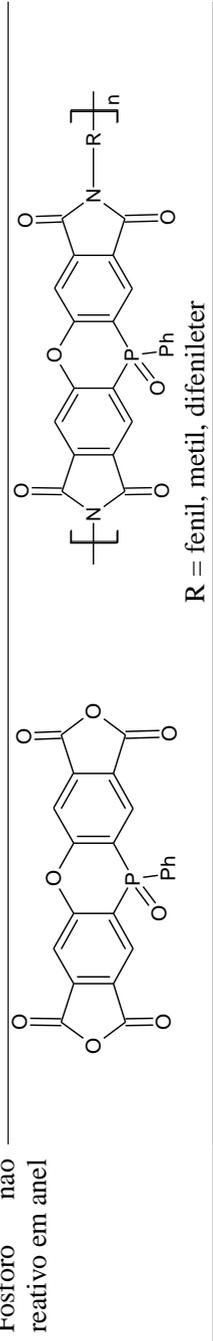
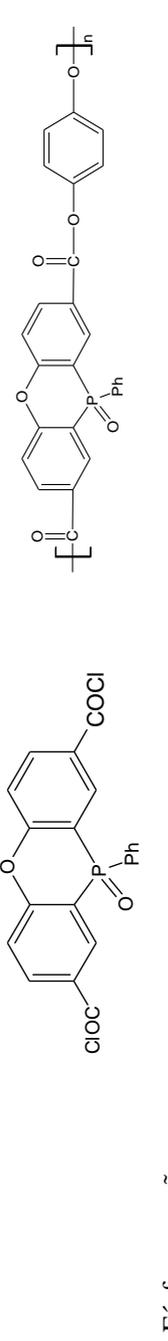
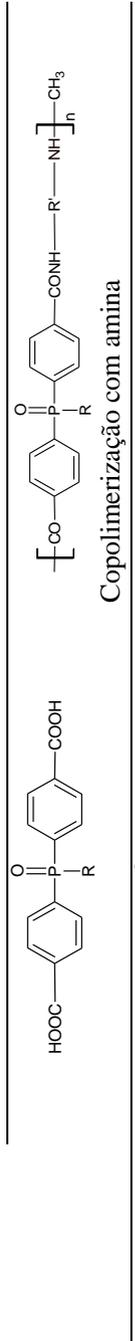
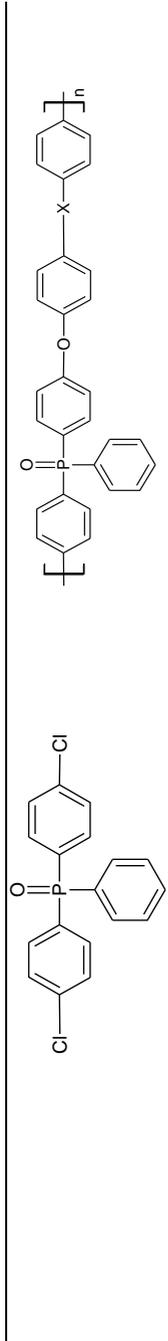


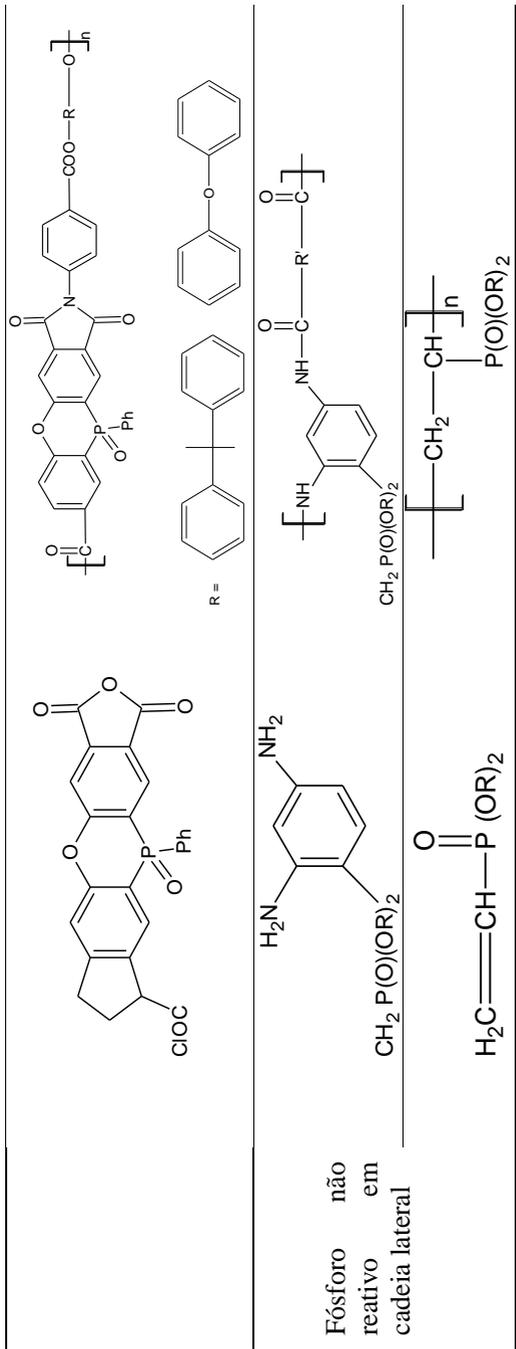
R = Grupo alquila e arila



R = CH₃ a C₄H₉



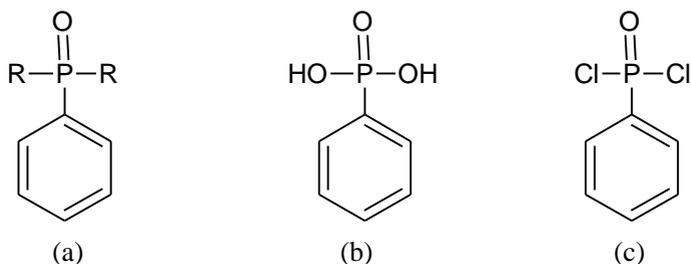




2.5.5 Polímeros derivados de compostos fenilfosfônicos

Atualmente, diversos trabalhos estão sendo realizados e tratam da síntese de polímeros fosforados com propriedades retardantes de chamas, que estão relatados abaixo. Como foco nestes trabalhos, são apresentadas as estruturas poliméricas derivadas de compostos fenilfosfônicos (Figura 14a). Os dois principais monômeros de partida são o ácido fenilfosfônico (HFF) (Figura 14b) e o dicloreto de fenilfosfônio (DCFF) (Figura 14c).

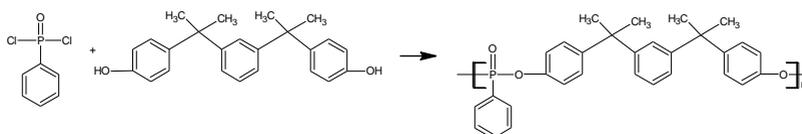
Figura 14 – Estruturas dos reagentes de partida fenilfosfônicos.



Fonte: o autor.

Na maioria das situações, a síntese de um polímero a partir dos precursores citados na Figura 14 ocorre pela reação com outro monômero diferente, caracterizando uma copolimerização via policondensação interfacial. Este segundo monômero deve apresentar dois sítios eletronegativos, pois o DCFF apresenta o átomo de fósforo como um sítio eletropositivo, devido à presença do átomo de oxigênio (CHEN e WANG, 2010). Normalmente, o segundo monômero de partida é um bisfenol, conforme resultados obtidos por Iliescu et al. (2011), que obteve um polímero fosforado a partir da reação do DCFF com o 4,4'-(1,3-fenilenodiisopropilideno)bisfenol, conforme o Esquema (1):

Esquema 1 – Reação do DCFF como o 4,4'-(1,3-fenilenodiisopropilideno)bisfenol.

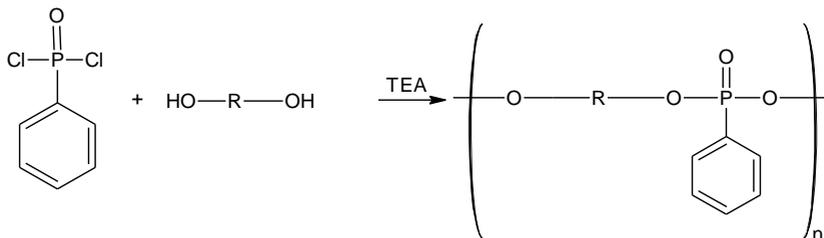


Fonte: o autor.

Nesse trabalho, os autores aplicaram duas novas metodologias de síntese por policondensação interfacial. No primeiro método, o polímero foi obtido por policondensação em um sistema gás-líquido, onde o DCFF foi volatilizado, tornando-o mais reativo, eliminando a necessidade da presença de um solvente ou de um catalisador. No segundo método, foi utilizada água como solvente para protonação do DCFF, permitindo a policondensação interfacial sólido-líquido. Esses novos métodos renderam resultados positivos, como a eliminação de catalisadores e de solventes orgânicos, apresentando alta reatividade e seletividade das espécies ativas, elevados rendimento e massa molecular, além de simplicidade do procedimento (ILIESCU et al., 2011).

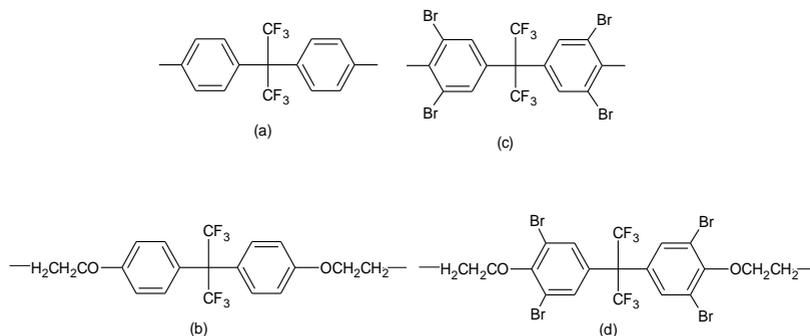
Liaw e Chen (1995) utilizaram como monômeros para obtenção de polímeros fosforados o DCFF e quatro bisfenóis. O Esquema (2) representa a reação de obtenção genérica do polímero fosforado pelo autores, enquanto a Figura 15 representa a estrutura dos bisfenóis utilizados (R). Nessa reação, os autores utilizaram como solventes diclorometano e trietilamina (TEA).

Esquema 2 – Reação genérica de obtenção de um polímero fosforado.



Fonte: o autor.

Figura 15 – Bisfenóis precursores de polímeros fosforados (R).



Fonte: LIAW e CHEN (1995).

A Tabela 4 representa os resultados obtidos para cada um dos bisfenóis utilizados para percentual mássico de fósforo, de bromo, a massa remanescente em análise termogravimétrica a 700 °C e o valor de LOI.

Tabela 4 – Algumas propriedades de polímeros fosforados.

Monômero	Composição Mássica de P (%)	Composição Mássica de Br (%)	Massa remanescente (%) à 700 °C	LOI
15(a)	6,76	0	20,3	43
15(b)	5,67	0	13,5	30
15(c)	4,00	41,3	10,5	65
15(d)	3,59	37,1	11,2	44

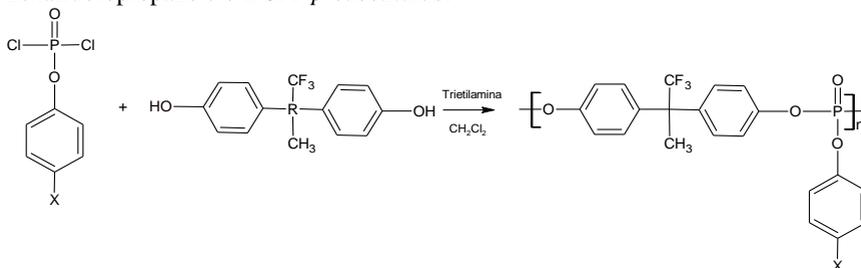
Fonte: Adaptado de LIAW e CHEN (1995).

Os monômeros (a) e (b) se diferenciam dos monômeros (c) e (d) pela presença de átomos de bromo na sua estrutura. Comparando os resultados, percebe-se que os melhores valores de LOI são obtidos quando associado o poder retardante de chama do fósforo com o do bromo, em um efeito sinérgico. Comparando as estruturas não bromadas de (a) e (b) e com as bromadas de (c) e (d), os melhores resultados são apresentados pelos polímeros obtidos com os monômeros que possuem maior percentual mássico de fósforo em sua composição (LIAW e

CHEN, 1995), que está evidenciado pela relação linear entre os valores de LOI e o percentual mássico de P, exposto por Maiti, Banerjee e Palit (1993).

A partir deste trabalho, Liaw e Wang (1996) utilizaram o 2,2-di(4-hidroxifenil)-hexafluoropropano como bisfenol e o DCFF *p*-substituído com grupos -CH₃, -NO₂, -Br e -OCH₃. Em comparação ao polímero obtido com o monômero padrão DCFF, a reação ocorreu em temperaturas abaixo de 0 °C e com a utilização de trietilamina e diclorometano como solventes. O Esquema (3) apresenta a reação produzida pelos autores.

Esquema 3 – Reação de polimerização entre o 2,2-di(4-hidroxifenil)-hexafluoropropano e o DCFF *p*-substituído.



Fonte: o autor.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos por Liaw e Wang (1996). O maior valor de LOI é determinado para o polímero que possui Bromo em sua composição.

Tabela 5 – Resultados para polímeros produzidos a partir de DCFF *p*-substituído

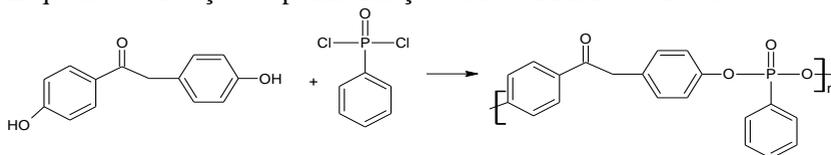
Substituinte X	Composição mássica de P (%)	Composição mássica de Br (%)	Massa remanescente (%), a 700 °C	LOI
-H	6,76	0	20,3	43
-CH ₃	6,35	0	24	48
-NO ₂	5,97	0	27	47
-Br	5,60	14,5	20	60
-OCH ₃	6,15	0	30	48

Fonte: Adaptado de LIAW e WANG (1996).

A massa residual para o polímero contendo o substituinte -Br, a 700 °C, é a menor, mostrando que o bromo atua, principalmente, na fase gasosa, conforme especificado por Camino, Costa e Luda (1993).

Segundo Ranganathan et al. (2006), estudos mostram que o 1,2-di(4-hidroxifenil)etanona (DHFET) é uma opção de bisfenol para polimerização com o DCFF. O Esquema (4) representa a reação de obtenção de um polímero fosforado com esse monômero, conforme autores citados.

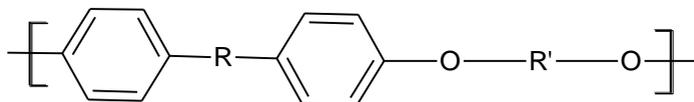
Esquema 4 – Reação de polimerização entre o DHFET e o DCFF.



Fonte: o autor.

A reação é realizada com temperatura de -5,0 °C e utiliza diclorometano como solvente orgânico e cloreto de benziltrifenilfosfônio como agente de transferência de fase. O polímero formado terá a característica representada na Figura 16, onde R representa o grupo contido entre os sítios fenólicos eletronegativos e R' representa o DCFF.

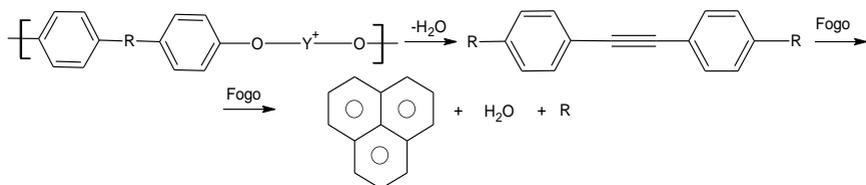
Figura 16 – Estrutura genérica do polímero fosforado.



Fonte: RANGANATHAN et al. (2006).

A presença de unidades de compostos fosforados na espinha dorsal do polímero é responsável pela formação das camadas inibidoras sobre a superfície dos polímeros em combustão, diminuindo a quantidade de calor liberado na combustão e inibindo o contato do oxigênio com o restante do material polimérico. Lyon (2008) esquematiza um possível mecanismo de decomposição desse material, representado pelo Esquema (5).

Esquema 5 – Mecanismo de decomposição de um polímero fosforado.

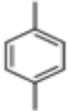
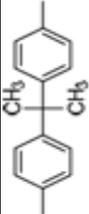


Fonte: o autor.

Nesta reação de combustão, ocorre a formação de uma camada inibidora que dificulta o contato do polímero com o oxigênio do ar. Também favorece a liberação de água, que resfria o sistema em combustão, e a liberação de gases contendo fósforo, que atuam com agentes de captura de oxigênio do ar durante os processos de oxidação. Portanto, a formação da camada protetora ocorre por um processo de aromatização do polímero (LYON, 2008).

Chen e Wang (2010) afirmam que polímeros polifosfonatos aromáticos derivados do DCFP têm apresentado bons resultados como retardantes de chama quando inseridos em outros materiais poliméricos, sejam eles termofixos, poliésteres ou poliamidas. Considerando a reação genérica apresentada no Esquema (2), alguns resultados são expressos na Tabela 6 para misturas em polietileno tereftalato (PET) e poli(tereftalato de butileno) (PBT).

Tabela 6 – Efeito da variação da estrutura de um polímero retardante de chamas sobre o valor do LOI de um polímero fosforado.

Radical R	PET			PBT		
	Concentração mássica (%)	Concentração mássica de P (%)	LOI	Concentração mássica de P (%)	LOI	LOI
	0	0	17,0	0	16,5	
	5	0,54	18,6	0,60	18,7	
	10	1,30	21,0	1,27	19,4	
	5	0,48	18,9	0,64	18,1	
	10	1,53	22,0	1,17	19,4	
	10	1,09	18,8	0,83	18,3	

Fonte: Adaptado de CHEN e WANG (2010).

Os resultados científicos comprovam que a adição de polímeros fosforados em matrizes poliméricas melhoram as propriedades retardantes de chama da mistura, elevando o valor do LOI em todos os casos. Apesar de ser pequena a influência, o tipo de estrutura influencia as propriedades do material polimérico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais e os materiais utilizados para obtenção do polímero fosforado. Em particular, serão discutidos aspectos relativos aos procedimentos de síntese e caracterização do polímero fosforado para definição da rota de síntese, o planejamento experimental para a avaliação do efeito de parâmetros de síntese na massa molecular e nas propriedades térmicas do polímero fosforado e as caracterizações preliminares do polímero fosforado em relação à propriedade retardante de chamas.

3.1 REAGENTES

Para as reações de síntese do polímero fosforado foram utilizados os reagentes químicos apresentados na Tabela 7. Todas as reações de síntese foram realizadas em soluções aquosas com água deionizada.

Tabela 7 – Reagentes utilizados para as reações de síntese do polímero fosforado.

Reagente	Fórmula química	Sigla	Aspecto físico	Pureza (%)	Massa molar (g/mol)	Fornecedor
Dicloreto de fenilfosfônio	$C_6H_5Cl_2OP$	DCFF	Líquido	90,0	194,9	Sigma Aldrich
4,4'-dihidroxi-benzofenona	$(HOC_6H_4)_2CO$	DHBF	Pó	99,0	214,2	Sigma Aldrich
Cloreto de benzil-trifenilfosfônio	$C_{25}H_{22}ClP$	CBTF	Pó	99,0	388,9	Sigma Aldrich
2,6-Dimetilfenol	$C_8H_{10}O$	DMF	Cristalizado	99,0	122,0	Sigma Aldrich
Hexano	C_6H_{14}	C_6H_{14}	Líquido	99,0	86,18	Lafan
Hidróxido de Sódio	NaOH	NaOH	Micropérolas	99,0	86,18	Lafan
Diclorometano	CH_2Cl_2	DCM	Líquido	99,5	84,93	FMAIA

Fonte: o autor.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O polifenilfosfonato foi obtido em um reator de vidro, de volume 100 mL, encamisado para controle de temperatura e sistema de refluxo de água com temperatura controlada. O reator foi colocado sobre um agitador magnético para controle da agitação da reação. A Figura 17 mostra o reator utilizado para obtenção do polímero fosfonato.

Figura 17 – Reator em vidro, encamisado, acoplado a um sistema de refluxo de água empregado na síntese do polifenilfosfonato.



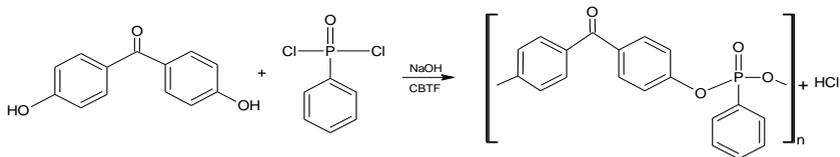
Fonte: o autor.

A rota sintética foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, foi preparada em água destilada uma solução de NaOH $0,70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, na qual foi adicionada uma solução de CBTF $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dissolvido em DCM. A solução resultante foi agitada por 30 ± 1 minutos e com temperatura de 25 ± 1 °C. Como resultado foi obtida uma mistura bifásica.

Na segunda etapa, foi adicionada na mistura bifásica uma solução de DHBf, de concentração $0,46 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dissolvido em (DCM). Em conjunto com a solução de DHBf também foi adicionado DCFf (1,40 g, 7,16 mmol), conforme disponibilizado pelo fornecedor. A solução resultante foi agitada em um reator encamisado durante quatro horas, com temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C.

O Esquema (6) apresenta a reação global proposta para a polimerização do polímero fosforado a partir do DCFF e o DHBF seguindo os procedimentos de polimerização supracitados.

Esquema 6 – Reação global de obtenção do polifenilfosfonato a partir do DCFF e o DHBF.



Fonte: o autor.

Após estes procedimentos, o polímero sintetizado foi precipitado com hexano, conforme disponibilizado pelo fornecedor, em temperatura de $25,0 \pm 1$ °C. Por se tratar de uma polimerização por policondensação, o polímero é retirado do reator na forma de lama, o que requer a sua purificação e secagem por evaporação dos solventes em uma estufa, com temperatura controlada entre 50 ± 1 °C.

3.3 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO POLIFENILFOSFONATO PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE

Para as caracterizações preliminares e validação do método de síntese foram empregadas as técnicas de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de fósforo (RMN de ^{31}P) e espectrometria de ionização por dessorção a laser assistida por matriz - tempo de voo (MALDI-TOF). O polímero sintetizado também foi termicamente caracterizado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

3.3.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados no Laboratório de Materiais (LaMat) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) em um espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige-21) no modo transmitância, no intervalo de

número de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas circulares de KBr.

De acordo com a reação global apresentada em tese no Esquema (6), espera-se a redução da banda 3400 cm^{-1} , referente ao consumo do grupo funcional $-\text{OH}$ do bisfenol. É esperado também o surgimento de bandas características de ligações do tipo $-\text{O-P-O}-$. A partir das sucessivas avaliações de FTIR, após as diferentes rotas de síntese, foi possível corrigir e validar a metodologia de síntese do polímero fosforado.

3.3.2 Espectrometria Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{31}P foram obtidos em análises realizadas na Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em um espectrômetro Bruker (AC200), de 200 MHz e 400 MHz. As amostras do polímero foram preparadas em dimetilsulfóxido (DMSO). Espera-se com os espectros de RMN, associados com os espectros de FTIR, comprovar a síntese do polifenilfosfonato.

3.3.3 Espectrometria de ionização por desorção a laser assistido por matriz, tempo de voo (MALDI-TOF)

Os espectros de massas (MS) por MALDI-TOF foram obtidos no Centro de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) da UFSC, com o objetivo de determinar a massa molar do polifenilfosfonato. As amostras do polímero foram inicialmente dissolvidas em tetraidrofurano (THF), em modo vibracional, por uma hora. Na sequência foram aplicados 1 μL da matriz ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) em uma placa alvo MALDI (Bruker Daltonics) e cristalizadas em temperatura ambiente por duas horas. As amostras do polifenilfosfonato dissolvidas nos respectivos solventes foram aplicadas na placa sobre a matriz de DHB.

A placa contendo as amostras/matriz foi colocada em um espectrômetro de massa MALDI-TOF da Bruker (AutoFlex III Smartbeam). O espectrômetro foi calibrado com reagente peptídeo (Bruker) para o intervalo de 1000 a 3500 Da. Os espectros de MS foram obtidos no modo de reflexão de íon positivo, aplicando a diferença de potencial elétrico para aceleração de 20 kV, em laser pulsante de N_2 e de frequência 100 Hz, com 60% de carga total, no comprimento de onda de 337 nm e no intervalo de detecção entre 0 e 5000 Da.

3.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As amostras para as análises de DSC foram preparadas com massa de aproximadamente 5 mg do material polimérico. O termograma foi obtido em um DSC Perkin Elmer (Modelo Jade DSC), com intervalo de temperatura de -20 a 230 °C, e com a eliminação do histórico térmico das amostras. O termograma de aquecimento e resfriamento foi obtido com taxa de 10 °C·min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) da UFSC.

3.3.5 Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do polímero foram realizadas as análises termogravimétricas (TGA). A TGA foi realizada em atmosfera de nitrogênio, em um analisador Shimadzu (TGA-50), em um intervalo de temperatura de 25 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10° C·min⁻¹. As análises foram realizadas na Central de Análises da UFSC.

3.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE SÍNTESE NA MASSA MOLECULAR

Para a avaliação do efeito de alguns parâmetros de síntese no valor da massa molar foi empregada metodologia de planejamento experimental do tipo estrela 2² para estabelecer as condições experimentais. Como fatores (variáveis) foram adotados a temperatura de reação (T_R) e a razão molar entre os dois monômeros de partida (R).

A temperatura de reação foi definida como parâmetro devido a provável influência na cinética das reações de polimerização. Para o início de uma reação de polimerização é necessário que o sistema tenha a energia de ativação suficiente. Quanto maior a energia de ativação, maior será a velocidade da reação e a taxa de polimerização. Dessa forma, maiores valores de massas molares do polímero serão obtidos. Porém, em sistemas complexos, como no caso de reações de polimerização, pode ocorrer o comportamento inverso.

A razão entre concentração dos reagentes M₁ e M₂ foi definida como um parâmetro devido a provável influência nos valores da massa molar do polímero. Como o processo de polimerização proposto ocorrerá em etapas e a velocidade de reação dessas etapas é dependente

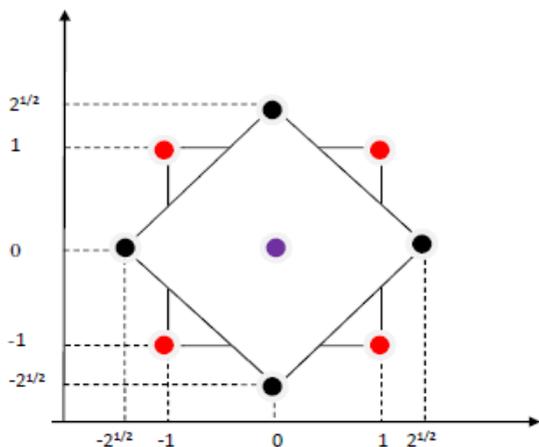
da concentração dos reagentes, esse foi um segundo fator indicado com possível influência na massa molar do polifenilfosfonato.

O intervalo de valores para os fatores foi estabelecido considerando os resultados dos experimentos preliminares de síntese e informações sobre o comportamento físico e químico da reação. Como valor central da temperatura de reação para o planejamento experimental foi adotado o valor de 25 °C. Considerando que, em relação ao arranjo físico, o processo de polimerização ocorre em solução, as limitações de temperaturas de reação máxima e mínima foram definidas pelas propriedades físicas dos solventes. Para temperatura mínima de polimerização adotou-se 10 °C, pois abaixo há possibilidade de formação de cristais de gelo de solvente da fase polar. Para temperatura máxima de polimerização foi adotado o valor de 40°C, considerando à temperatura de ebulição do solvente da fase apolar.

Em relação a razão molar dos dois monômeros (R), o ponto central foi a relação estequiométrica de síntese 1,0:1,0. Como máximos e mínimos, foi adotado um incremento de 50% na concentração de um dos monômeros no solvente. Para a realização dos experimentos, os demais fatores de síntese foram mantidos constantes, como a velocidade de agitação, volume do reator, concentração do agente de transferência de fase e demais reagentes. O tempo de reação foi de 4 horas.

A partir dessas premissas, os demais experimentos foram dimensionados seguindo a distribuição do digrama correspondentes, conforme Figura 18.

Figura 18 – Esquema para determinação dos pontos extremos do planejamento fatorial em estrela.



Fonte: o autor.

A Tabela 8 apresenta a matriz de planejamento com as condições e configurações experimentais adotados.

Tabela 8 – Matriz de planejamento experimental para os estudos do efeito de parâmetros de síntese na massa molar do polifenilfosfonato.

Experimento	Temperatura (T_R)	Razão molar entre os	
		monômeros DHBFB (M_1) e DCFF (M_2)	R (M_2/M_1)
1	10,0	1,0:1,5	1,50
2	10,0	1,5:1,0	0,67
3	40,0	1,0:1,5	1,50
4	40,0	1,5:1,0	0,67
5	4,0	1,0:1,0	1,00
6	25,0	1,7:1,0	0,59
7	46,0	1,0:1,0	1,00
8	25,0	1,0:1,7	1,70
9 (C)	25,0	1,0:1,0	1,00
10 (C)	25,0	1,0:1,0	1,00
11 (C)	25,0	1,0:1,0	1,00

(C): Ponto central realizado em triplicata.

Fonte: o autor.

Para cada experimento de síntese, realizados com diferentes valores de temperatura de reação e de razões de reagentes, foram determinados os valores da massa molar dos polímeros a partir dos espectros de massa de MALDI-TOF. Nos procedimentos de aplicação do MALDI-TOF, a intensidade de laser incidida nas amostras e o número de pulsos foram constantes, de modo que todas as amostras foram analisadas nas mesmas condições de ensaios. Para fins de análise estatística, foram adotados os valores de máxima massa molar obtidos diretamente dos espectros de MALDI-TOF e considerando um pico com no mínimo de intensidade de leitura de 1000. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statística® 8.0.

3.5 PRODUÇÃO DOS FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE ADITIVADO COM POLIFENILFOSFONATO CONTENDO 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONA

3.5.1 Obtenção do Polifenilfosfonato para Avaliação das Propriedades Retardantes de Chama

A síntese do polifenilfosfonato para aplicação como aditivo em um polímero, bem como para as análises das propriedades retardantes de chama da mistura, foi realizada em um reator com 500 mL. Desta forma, foi possível quintuplicar as quantidades dos reagentes, conforme o procedimento experimental apresentado no item 3.2. Para a definição dos valores de T_R e R , foi utilizada a melhor condição apresentada pela análise dos resultados obtidos com o planejamento experimental. Após purificação, as amostras foram fragmentadas em pequenos pedaços, para serem aditivados em PEBD.

3.5.2 Aditivação do Polietileno com o Polifenilfosfonato

Para a avaliação das propriedades retardantes de chama foi empregado o polietileno de baixa densidade (PEBD – Brasken) como resina para aditivação do polifenilfosfonato. A aditivação foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos, do IFSC campus Caçador, em uma extrusora monorosca de bancada multifunção, da AxPlásticos (modelo AX 16 LD 26), com rosca tipo universal, com três zonas de aquecimento controlado, $Z_1=150$ °C, $Z_2=155$ °C e $Z_3=155$ °C, respectivamente, com rotação de 70 rpm e capacidade de granulação de duas linhas de espaguete, com resfriamento em água. A Figura 19

mostra a extrusora de bancada utilizada no processo no modo de obtenção do masterbatch.

Figura 19 – Extrusora de bancada, tipo monorosca, durante processamento do *masterbatch*.



Fonte: o autor.

O PEBD foi dosado inicialmente com 20% em massa de polifenilfosfonato e homogeneizado por extrusão por duas vezes. Na sequência, o percentual de aditivação foi reduzido para 15,0 e 7,5% com adição de resina, com uma terceira extrusão, para produção do *masterbatch*. Na sequência, o modo da extrusora foi alterado para produção de filmes, conforme Figura 20.

O *masterbatch* foi novamente extrusado pelo processo de balão, com diâmetro de 200 mm, para produção dos filmes de PEBD aditivados com polifenilfosfonato, doravante denominados de PEBD/PFF. Foram produzidos filmes de PEBD, PEBD/PFF(7,5%) e PEBD/PFF(15,0%).

Figura 20 – Extrusora de bancada, tipo monorosca, durante processamento do *masterbatch* para obtenção dos filmes.



Fonte: o autor.

3.5.3 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier dos Filmes PEBD/PFF

Os filmes produzidos foram analisados por FTIR, no LaMat, em um espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige-21) no modo transmitância, no intervalo de número de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de filmes finos e os resultados analisados a partir das informações dos espectros do PEBD e do polifenilfosfonato puros.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES EM RELAÇÃO A DISPERSÃO DO POLIFENILFOSFONATO NA RESINA DE PEBD

3.6.1 Extração do Polifenilfosfonato dos Filmes de PEBD/PFF

A fim de analisar a dispersão do polifenilfosfonato nos filmes de PEBD, procedeu-se a extração do aditivo, em um extrator Soxhlet, para posterior análise morfológica do filme. Em um sistema Soxhlet, aproximadamente 2 g dos filmes de PEBD, PEBD/PFF (7,5%) e PEBD/PFF (15,0%) foram extraídos com 250 mL de tetraidrofurano

(THF). O sistema foi aquecido a uma temperatura próxima e superior a temperatura de ebulição do THF, aproximadamente 65 °C. O sistema permaneceu em refluxo por 24 h. Após, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente. A Figura 21 apresenta o sistema montado para extração em laboratório.

Figura 21 – Sistema de extração do polifenilfosfonato aditivado em filmes de PEBD.



Fonte: o autor.

3.6.2 Microscopia de Força Atômica dos Filmes

A avaliação morfológica dos filmes pós-extração do aditivo foi realizada por microscopia de força atômica (MFA), marca Shimadzu (modelo SPM-9700), disponível no Laboratório de Pesquisa em Materiais (LAPEM) da Unesc. A técnica utilizada nas leituras foi o modo não contato. Também foram realizados ensaios de perfil de rugosidade.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEBD/PFF EM RELAÇÃO AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DE RETARDÂNCIA DE CHAMAS

3.7.1 Calorimetria Diferencial de Varredura do *Masterbatch*

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada no Laboratório de Polímeros (LabPol) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), sendo conduzida na faixa de temperatura de 25 °C a 200 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C·min⁻¹, atmosfera inerte de nitrogênio de alta pressão com vazão de 50 mL·min⁻¹. Amostras de 5 mg do PEBD na forma de *masterbatch* foram analisadas por DSC, com objetivo de comprovar a aditivção da matriz polimérica com polifenilfosfonato, bem como para analisar o comportamento térmico das amostras. Os termogramas foram obtidos em um sistema DSC Shimadzu (Modelo DSC 60). A incerteza de medição em relação à temperatura foi de 0,4% e em relação à entalpia de 8,6%, utilizando carta controle de índio como material de referência. O material foi inicialmente aquecido até 220 °C e resfriado a 25 °C para eliminação do histórico térmico. Os resultados apresentados são referentes ao segundo ciclo de aquecimento.

3.7.2 Análise Termogravimétrica do *Masterbatch*

Os ensaios de TGA foram realizadas no LabPol da UCS e conduzidos com o objetivo de avaliar as variações mássicas através do aumento controlado da temperatura dos *masterbatchs* de PEBD/PFF e comparar com as análises do PEBD. O ensaio foi realizado em um analisador termogravimétrico Shimadzu (Modelo TGA 50), da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, utilizando atmosfera oxidante de oxigênio de alta pureza com vazão de 63 mL·min⁻¹. As incertezas de medições em relação à massa são de 0,1% e a incerteza em relação a temperatura é de 2,0%, utilizando como carta de controle das massas padrões de oxalato de cálcio (CaC₂O₄·H₂O) como material de referência. Foi realizada em atmosfera de ar sintético, em um analisador Shimadzu (TGA-50), em um intervalo de temperatura entre 25 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. As análises foram realizadas no LabPol da UCS.

3.7.3 Ensaio de Flamabilidade dos Filmes de PEBD/PFF

3.7.3 Ensaio de Flamabilidade dos Filmes de PEBD/PFF

O ensaio de flamabilidade dos filmes de PEBD/PFF foi realizado a partir de adaptações na norma UL 94 horizontal. A partir dos filmes obtiveram-se corpos de prova em formato cilíndrico. Os corpos de prova tinham dimensões aproximadas de 15 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura.

A Figura 22 apresenta os corpos de prova dos filmes poliméricos para ensaio de combustão a partir de adaptações da norma UL-94 horizontal.

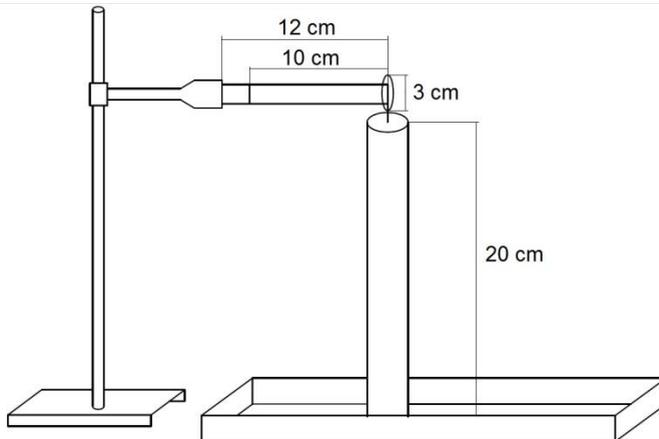
Figura 22 – Corpos de prova para ensaio de combustão dos filmes de PEBD/PFF (15,0%), PEBD/PFF(7,5%) e PEBD, sequencialmente.



Fonte: o autor.

Os corpos de prova foram presos em uma garra, de tal forma que a distância da garra até o final do corpo de prova era de 12 cm, a 20 cm do chão. A 10 cm, fez-se uma marca a fim de se saber o ponto final da combustão. A amostra foi exposta a uma chama de aproximadamente 3 cm de altura, por 5 segundos. Removeu-se a chama e mediu-se a taxa de combustão linear do corpo de prova, em $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. O esquema para ensaio de combustão está apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Esquema do teste de combustão para os filmes poliméricos de PEBD/PFF.



Fonte: o autor.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados obtidos são expressos a partir das médias das respostas e seus respectivos desvios-padrão.

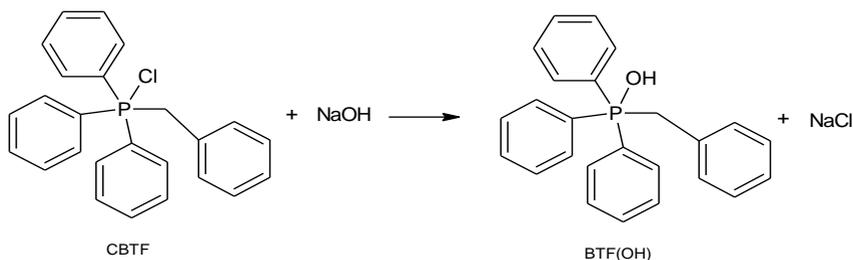
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO POLIFENILFOSFONATO

No primeiro momento deste trabalho foi realizada a síntese e proposto um possível mecanismo para a reação do polifenilfosfonato, considerando que esta ocorra na presença de fases aquosa e orgânica.

Para o favorecimento da transferência de massa entre as fases da solução foi empregado o cloreto de benzil-trifenilfosfônio (CBTF). Como primeira etapa da reação foi proposta a substituição aniônica do íon cloreto pertencente ao CBTF pelo íon hidróxido, a partir da reação com o hidróxido de sódio (NaOH) também adicionado à solução, conforme Esquema (7).

Esquema 7 – Substituição aniônica do íon cloreto do CBTF pelo íon hidróxido do hidróxido de sódio.



Fonte: o autor.

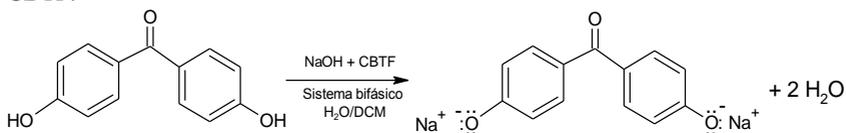
O íon gerado benzil-trifenilfosfônio, embora carregado, é solúvel em solventes orgânicos, em razão da presença de quatro substituintes aromáticos no átomo de fósforo, e também solúvel em fase aquosa. Assim, o CBTF é solúvel em ambas as fases presentes na solução de síntese. O NaOH é solúvel na fase aquosa e da sua dissolução surgem as espécies iônicas sódio (Na^+) e as hidroxilas (OH^-). As hidroxilas reagem com as espécies de fósforo do CBTF e liberam os íons cloreto (Cl^-), que reagem com Na^+ formando cloreto de sódio. Desta primeira etapa de reação os produtos gerados são cloreto de sódio e o hidróxido de benzil-trifenilfosfônio (BTF(OH)). O BTF(OH) favorece a transferência interfacial de espécies entre as fases através da diminuição da tensão superficial (RANGANATHAN et al., 2006).

Essa primeira etapa de síntese é realizada a fim de se obter um agente facilitador de transferência de fase e ao mesmo tempo compatível

com os monômeros e solventes a serem empregados no processo de polimerização. Porém, esta etapa poderia ser suprimida do processo caso seja empregado diretamente na solução de síntese o BTF(OH). Porém, o valor comercial do BTF(OH) é mais elevado que o CBTF.

Como uma segunda etapa da reação de síntese, é proposta a solubilização do DHBF em diclorometano (DCM) e mistura com a solução contendo CBTF e NaOH. Quando o íon benziltrifenilfosfonato (BTF^+), positivamente carregado, é transferido para a fase orgânica devido a sua maior afinidade química, o íon hidróxido o acompanha a fim de preservar a neutralidade das cargas na solução. Assim, o íon hidróxido é transferido da fase aquosa para a fase orgânica, juntamente com o BTF^+ . Quando presente na solução orgânica, o íon OH^- promove a desprotonação do DHBF de acordo com o Esquema (8) proposto.

Esquema 8 – Reação de desprotonação do DHBF pelo NaOH, em presença de CBTF.

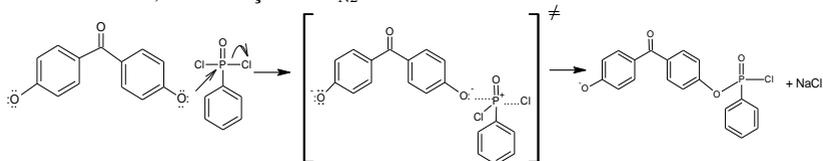


Fonte: o autor.

Após essa etapa, o DHBF transforma-se em um ânion, passando a ser solúvel na fase aquosa. O cátion Na^+ presente na fase aquosa atua como contraíon, garantindo novamente a neutralidade entre as cargas.

Concomitante a esta reação, é feita adição do dicloreto de fenilfosfônio (DCFF) ao meio reacional contendo o DHBF desprotonado. O DCFF possui um grupamento $\text{P}=\text{O}$, onde o oxigênio torna o fósforo eletrodeficiente e susceptível a receber elétrons. O grupamento $\text{P}=\text{O}$ possui dois bons grupos de saída (íons cloretos), que permitem uma substituição nucleofílica via mecanismo de reação tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. O íon produzido na etapa de desprotonação atua como reagente nucleofílico, atacando o fósforo (eletrofílico) presente no DCFF, de acordo com o mecanismo proposto apresentado no Esquema (9).

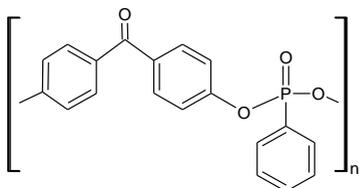
Esquema 9 – Mecanismo de formação do monômero fenilfosfonato de dibenzofenona, via a reação de S_{N2} .



Fonte: o autor.

Nesse momento forma-se o monômero fenilfosfonato de dibenzofenona. Este monômero contém duas partes importantes, a oriunda do DHBF desprotonado, definida por M_1 por simplificação, e a oriunda do DCFF, definida por M_2 . Esta reação ocorrendo com simultâneos e sucessivos ataques do DHBF desprotonado nos dois sítios ativos positivos do DCFF promove a formação de um copolímero em bloco, denominado por polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, conforme apresentado na Figura 24.

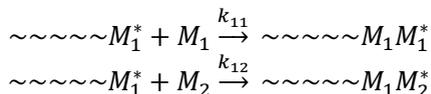
Figura 24 – Estrutura química do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona (PFF).

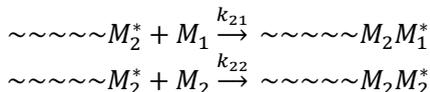


Fonte: o autor.

Neste tipo de copolimerização, dois monômeros diferentes (M_1 e M_2) reagem entre si ou de forma alternada. Em um dado instante são possíveis quatro reações, conforme Esquema 10. Dependendo da reatividade de cada um deles consigo mesmo (homopolimerização) ou com o outro (copolimerização), haverá uma tendência de geração de copolímeros diferentes (CANEVAROLO Jr., 2002).

Esquema 10 – Quatro possíveis reações de propagação para uma copolimerização.

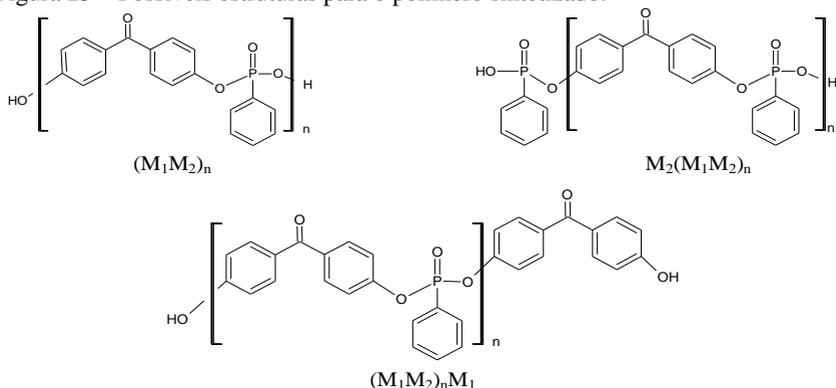




A composição de um copolímero não pode ser determinada pelas velocidades de homopolimerização (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006). Para o estudo em questão, portanto, os valores das constantes k_{11} e k_{22} são insignificantes quando comparadas as constantes k_{12} e k_{21} . Assim, um copolímero alternado é obtido.

Nessas condições, são esperados três possíveis polímeros como produtos da reação proposta. Considerando o primeiro monômero, o DHBF como “ M_1 ” e o DCFE como “ M_2 ”, são possíveis combinações do tipo $(M_1M_2)_n$, $M_2(M_1M_2)_n$ e $(M_1M_2)_nM_1$. Essas estruturas são representadas na Figura 25.

Figura 25 – Possíveis estruturas para o polímero sintetizado.



Fonte: o autor.

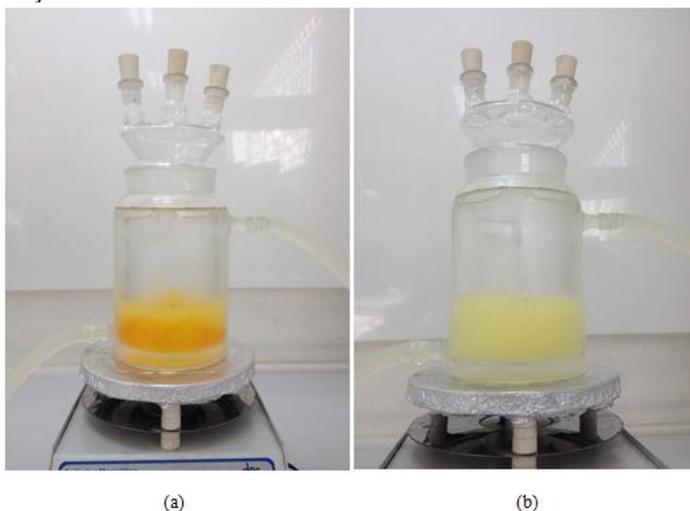
Dessa forma, a partir dos mecanismos propostos espera-se obter do processo de síntese os copolímeros com estruturas apresentadas na Figura 25, com valores de n a serem investigados, a fim de que se tenha informações a respeito do tamanho da cadeia carbônica. Espera-se que num processo de síntese estejam presentes os três tipos de copolímeros, em proporções diferentes, dependendo da afinidade química e da velocidade de inclusão de cada monômero.

As reações e sequências propostas foram realizadas e testadas em diversas reações de síntese. A Figura 26 mostra o aspecto visual de cada etapa de reação proposta até a polimerização. As soluções antes do processo de desprotonação são incolores e com a reação de

desprotonação do CBTF completada, passa a ter coloração alaranjada, característica do BTF(OH). A adição do DCFE à solução promove polimerização do polifosfanato, dando à nova solução a cor creme.

As mudanças de cores são fortes indicadores de mudanças de grupos funcionais dos compostos químicos envolvidos e da polimerização. Em relação a viscosidade da solução, não é perceptível mudanças de valores durante o processo de polimerização. Somente com a adição do hexano para precipitação do polímero é possível perceber a formação do PFF. Como resultado do processo de polimerização foi obtido um copolímero com o aspecto de lama, que posteriormente foi purificado com hexano e água para a remoção das impurezas e seco em estufa para evaporação do solvente.

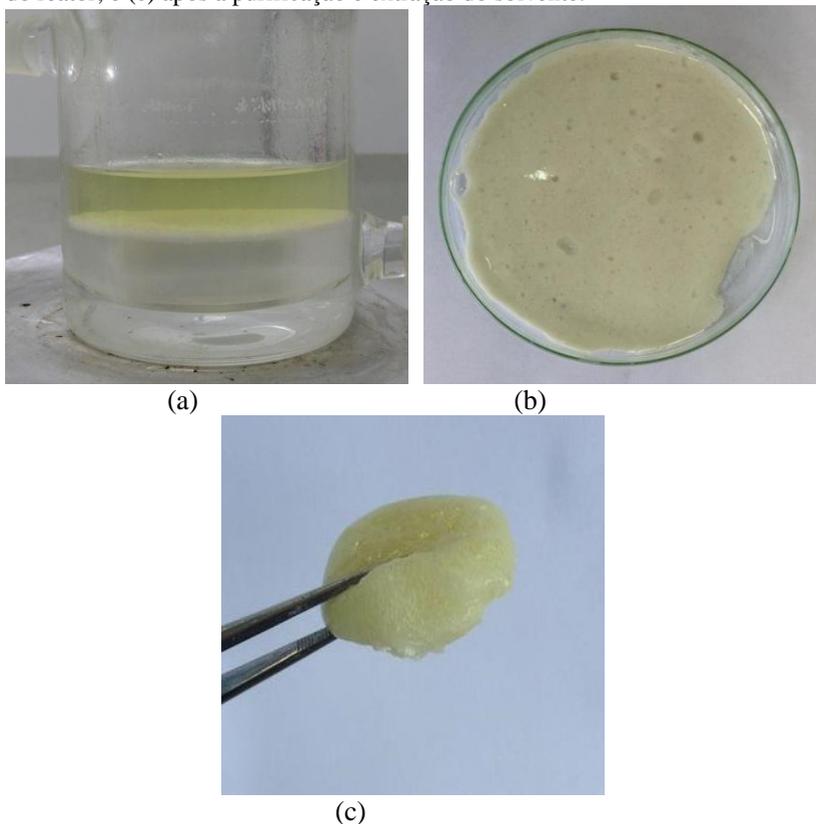
Figura 26 – Coloração característica das etapas propostas para a polimerização do DHBFB com o DCFE: (a) substituição aniônica do íon cloreto no CBTF; e (b) desprotonação do DHBFB e início da polimerização do polifosfanato com a adição DCFE.



Fonte: o autor.

A Figura 27a mostra o aspecto visual do polifenilfosfonato na fase orgânica, parte inferior do reator, com aspecto de “lama” no momento da retirada do reator, Figura 27b, e após a purificação com hexano e seco em estufa para eliminação do solvente, Figura 27c.

Figura 27 – (a) Aspecto visual do resultado do processo de síntese com as fases orgânica (polímero) e aquosa no reator, (b) na forma de “lama” após a retirada do reator; e (c) após a purificação e extração do solvente.



Fonte: o autor.

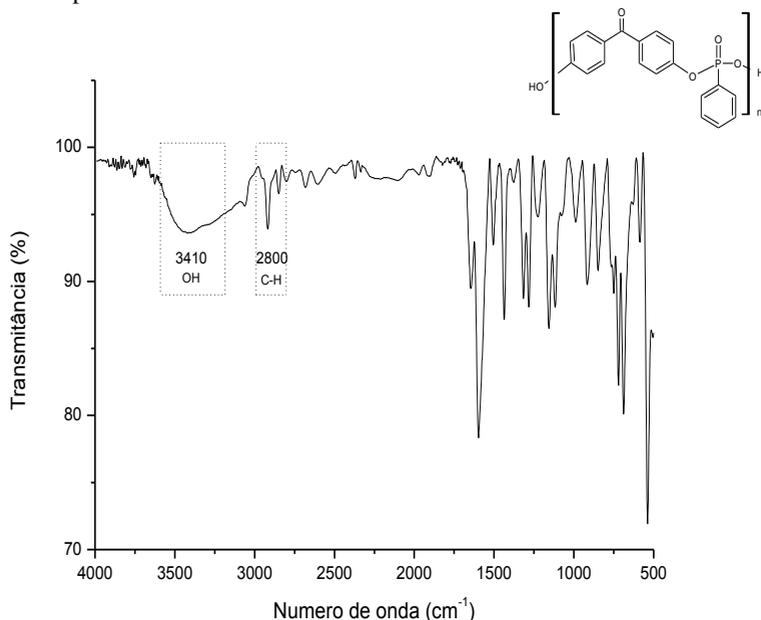
Em relação ao aspecto após a purificação, o polímero apresentou aspectos diferenciados, dependendo da temperatura. Quando condicionado em sistemas refrigerados (próximo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), o mesmo tornava-se rígido e quebradiço. A temperatura ambiente, apresentou aspecto de uma goma. A temperaturas próximas de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, o mesmo tornava-se um fluido gelatinoso.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIFENILFOSFANATO

4.2.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 28 mostra o espectro de FTIR obtido da amostra sintetizada de polifenilfosfonato em reação com a proporção molar entre os monômeros de 1:1 e temperatura de 25 °C. A técnica de FTIR foi empregada para identificar os modos vibracionais presentes nas moléculas do produto das sínteses de polimerização, a fim de comprovar a formação do polifenilfosfonato.

Figura 28 – Espectro de FTIR obtido no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} do polifenilfosfonato sintetizado com a proporção molar entre os monômeros de 1:1 e na temperatura de 25 °C.



Fonte: o autor.

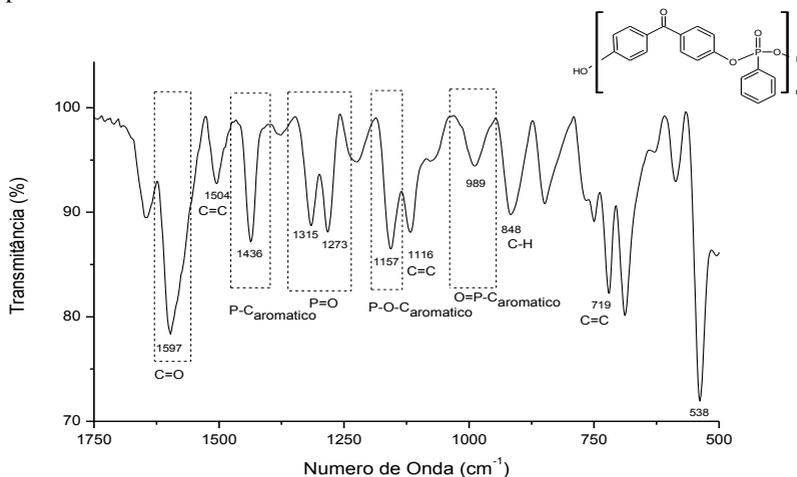
O espectro indica a presença de bandas características de modos vibracionais presentes num composto polifenilfosfonato, sendo indicativos da formação do polímero desejado. São observadas também bandas características de modos vibracionais presentes nas moléculas

dos reagentes, presentes na composição provavelmente como resíduos do processo de síntese.

A banda em 3410 cm^{-1} é característica dos grupos hidroxilas presentes nas extremidades das moléculas do polímero, conforme previsto nas configurações propostas na Figura 25. A baixa intensidade da banda em 3410 cm^{-1} , na Figura 28, também é um forte indicativo da ocorrência das reações de ataque das hidroxilas do bisfenol, previstas nos mecanismos da reação de síntese, apresentado no Esquema (9) (TAO et al., 2011). As bandas próximas a 2800 cm^{-1} são características das ligações C-H.

A Figura 29 mostra detalhes da região entre 1750 e 500 cm^{-1} . É possível identificar a presença de uma banda em 1157 cm^{-1} que indica a formação da ligação P-O-C_{aromático} (TAO et al., 2011). A presença da banda em 989 cm^{-1} está associada com as ligações de O=P-C_{aromático} do polímero sintetizado (JENG et al., 2002). A banda em 1597 cm^{-1} é característica da carbonila presente na benzofenona, enquanto as ligações em 719 cm^{-1} são características dos carbonos de anel aromático.

Figura 29 – Detalhes do espectro de FTIR no intervalo de 1750 a 500 cm^{-1} para o polifenilfosfonato.

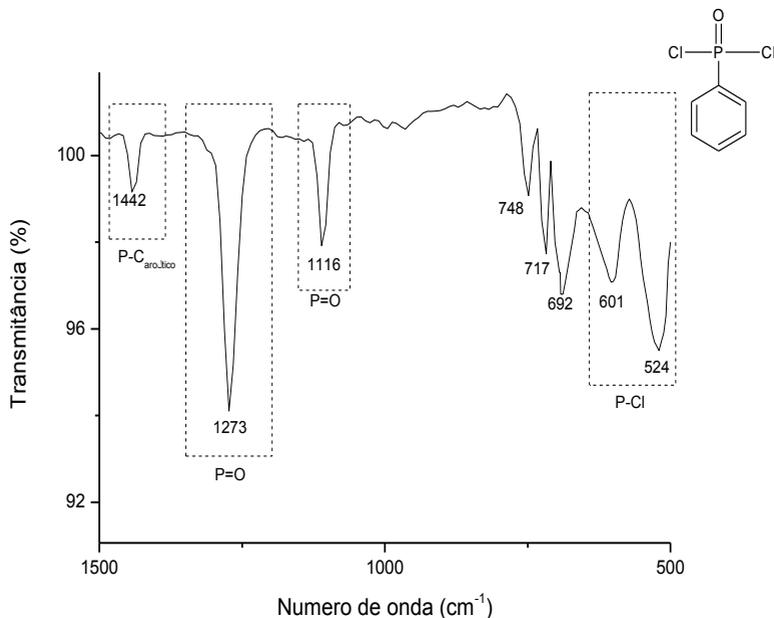


Fonte: o autor.

A Figura 30 apresenta detalhes do espectro de FTIR para o monômero DCFE obtidos no intervalo entre 1500 e 500 cm^{-1} . É possível identificar bandas características das ligações P-Cl em 601 cm^{-1} e em 524 cm^{-1} . Estas bandas não estão presentes no espectro de FTIR obtido

do polímero sintetizado (Figura 29), o que é um forte indicativo da substituição dessa ligação por uma ligação P-O durante o processo de polimerização do DCFF, conforme proposto pela reação no Esquema (9).

Figura 30 – Detalhes do espectro de FTIR do monômero DCFF, no intervalo de número de onda de 1500 a 500 cm^{-1} .



Fonte: o autor.

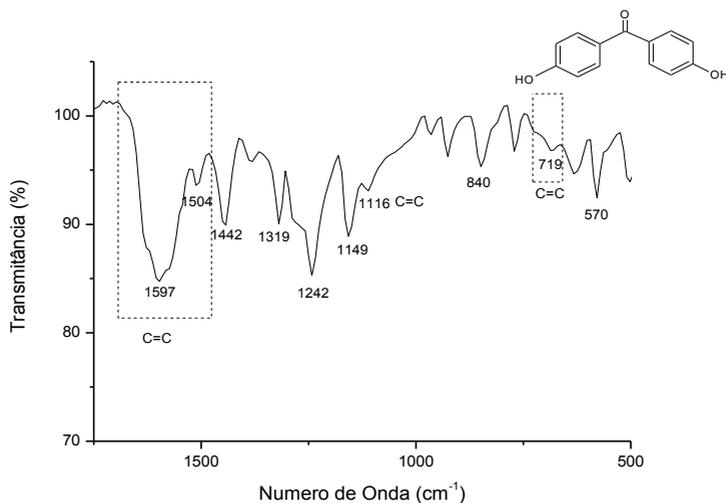
A presença da ligação P=O no monômero DCFF é confirmada pela presença das bandas em 1273 cm^{-1} , similar a outros trabalhos na mesma área (JENG et al., 2002; RANGANATHAN et al., 2007; RANGANATHAN et al., 2006). A banda em 1436 cm^{-1} , presente no espectro mostrado na Figura 29 e a banda em 1442 cm^{-1} presente no espectro mostrado pela Figura 30 confirmam a presença de ligação P-C_{aromático} tanto no monômero quanto na estrutura do polifenilfosfonato (SEMENZATO et al., 2009).

A Figura 31 mostra detalhes do espectro de FTIR obtido do monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona, no intervalo de número de onda de 1750 a 500 cm^{-1} . Nesse espectro, é possível identificar a presença de bandas associadas com as ligações C=C_{aromático} existentes no monômero

em 1504, 1116 e 719 cm^{-1} . Essas bandas também estão presentes no espectro de FTIR do polifenilfosfonato, apresentado nas Figuras 26 e 27 e também no monômero DCFE (Figura 30).

As bandas em torno de 2920 cm^{-1} e 840 cm^{-1} estão relacionadas às ligações $\text{H-C}_{\text{aromático}}$, enquanto a banda em 1597 cm^{-1} corresponde à ligação C=O , existente no bisfenol (ELLZEY et al., 2006).

Figura 31 – Detalhes do espectro de FTIR do monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona no intervalo de número de onda de 1750 a 500 cm^{-1} .



Fonte: o autor.

Os resultados obtidos nos ensaios de FTIR foram considerados satisfatórios e proporcionaram fortes indicativos de que ocorre a polimerização envolvendo os monômeros DCFE e o DHBFB. As bandas de FTIR associadas com as reações de sínteses foram obtidas e fortalecem a tese de obtenção do polímero polifenilfosfonato seguindo as etapas e utilizando os reagentes propostos.

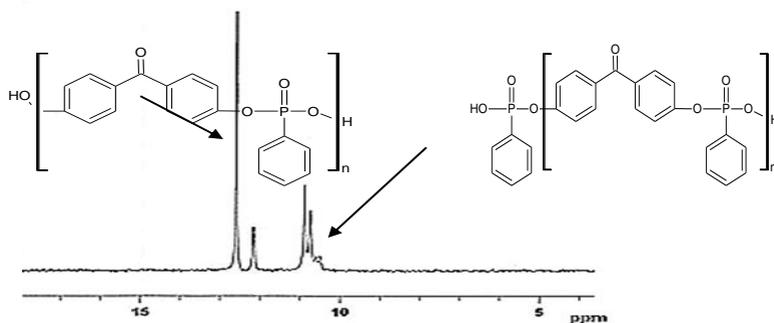
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 32 mostra o espectro de RMN de ^{31}P obtido das amostras do polímero sintetizado em solução com a proporção de 1:1 entre os monômeros e na temperatura de 25 °C. A técnica de RMN foi aplicada com o objetivo de avaliar as ligações entre carbono e fósforo e

carbono e hidrogênio, a fim de comprovar a formação do polímero polifenilfosfonato.

A presença de dois sinais de RMN para valores acima de δ 12,0 ppm é característica da formação do composto fosfonato. O sinal em δ 12,6 ppm está associado com os átomos de fósforo presentes nas unidades repetidas do polímero (LIAW e CHEN, 1995; ILIESCU et al., 2011) e o sinal em δ 12,1 ppm refere-se ao fósforo presente nas terminações da cadeia polimérica (ILIESCU et al., 2012). Considerando que as terminações da cadeia do polímero apresentam ligações P-OH, sendo o hidrogênio um átomo doador de elétrons, o grupo da extremidade da cadeia polimérica apresenta um sinal de RMN com magnitude inferior ao fósforo presente no grupo fosfonato presente na cadeia polimérica (LIAW e WANG, 1996).

Figura 32 – Espectro de RMN de ^{31}P para o polifenilfosfonato obtido para amostras dissolvidas em dimetilsulfóxido.

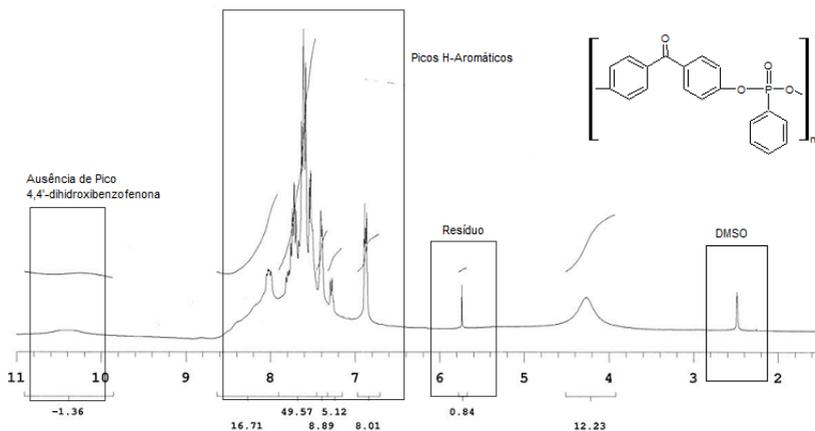


Fonte: o autor.

A presença de sinais entre δ 10,0 e 11,0 ppm podem ser atribuídos aos resíduos de reagentes após o processo de síntese, conforme indicado pelos resultados de FTIR.

A Figura 33 mostra o espectro de RMN de ^1H obtido das amostras do polifenilfosfonato sintetizado também em solução com a proporção de 1:1 entre os monômeros e na temperatura de 25 °C.

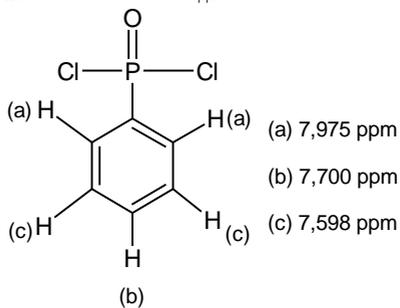
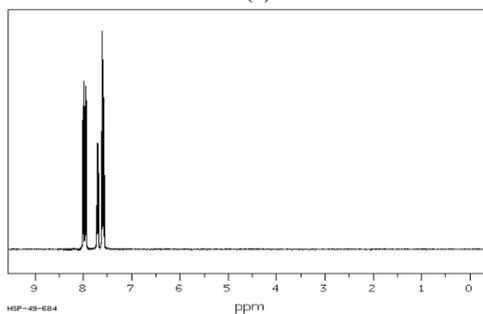
Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H para o polifenilfosfonato obtido para amostras dissolvidas em dimetilsulfóxido.



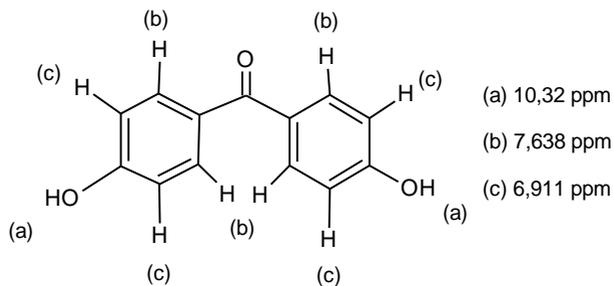
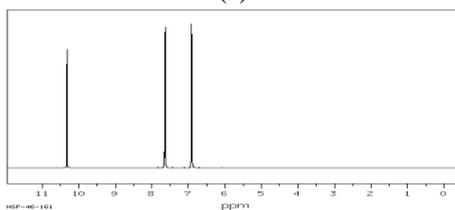
Fonte: o autor.

Comparando-se esse espectro com o espectro do 4,4'-dihidroxibenzofenona presente na Figura 34(a), percebe-se a ausência de um sinal em δ 10,32 correspondente a ligação $-\text{OH}$ fenólica. No espectro do polifenilfosfonato, aparece um pequeno sinal, praticamente desprezível, nesse deslocamento. Novamente percebe-se a presença de resíduos, em um sinal aproximado de 5,75. Esse pico corresponde ao agente de transferência de fase CBTF, conforme espectro de RMN de ^1H do composto apresentado na Figura 34(c).

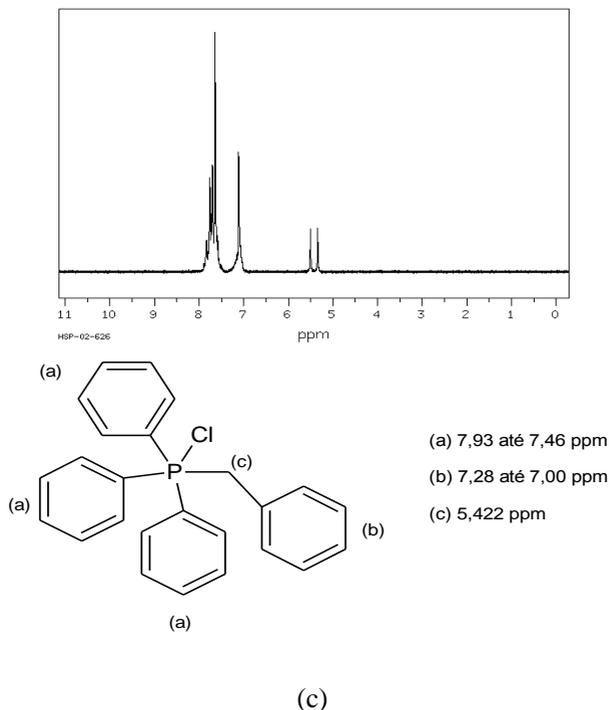
Figura 34 – Espectro de RMN de ^1H para os monômeros dicloreto de fenilfosfônio (a) e 4,4'-dihidroxibenzofeona (b) e para o agente de transferência de fase cloreto de benziltrifenilfosfônio (c).



(a)



(b)



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds.

Assim, os resultados de RMN associados com os resultados de FTIR confirmam a formação de um composto polifenilfosfonato a partir dos compostos DCFF e DHBF. Por outro lado, sinais não identificados e não característicos do polifenilfosfonato também estão presentes nos espectros de RMN, o que indica a presença de impurezas e a necessidade de trabalhos específicos para melhor purificação.

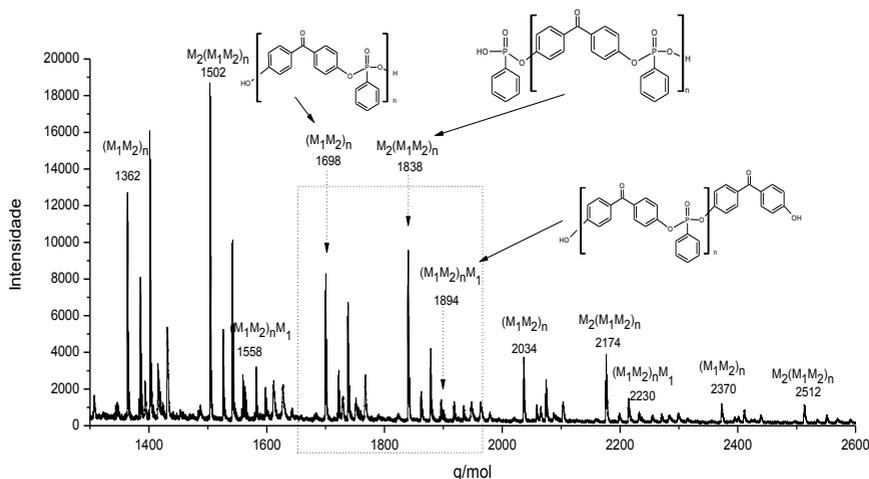
4.2.3 Espectrometria de ionização por desorção a laser assistido por matriz, tempo de voo (MALDI-TOF)

A Figura 35 mostra o espectro de massas obtido por MALDI-TOF para o polímero sintetizado, na proporção molar de 1:1 entre os monômeros e na temperatura de 25 °C. A técnica de MALDI-TOF foi empregada com o objetivo de avaliar a massa molar dos produtos das reações de síntese e confirmar a formação do polifenilfosfonato por

meio da comparação entre a massa teórica e a massa molar obtida no espectrômetro de massas.

Os resultados de MALDI-TOF comprovam a formação de moléculas poliméricas de polifenilfosfonato, porém com baixo valor de massa molar. O espectro mostra valores de massa molar características dos copolímeros previstos das reações de síntese propostas, representadas na Figura 25.

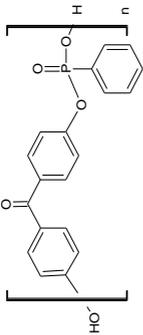
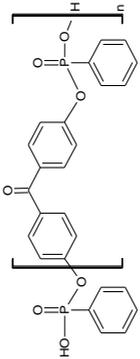
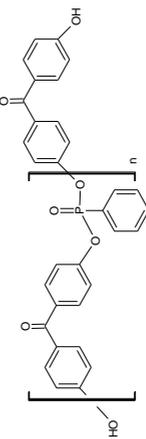
Figura 35 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato obtido por um espectrômetro MALDI-TOF.



Fonte: o autor.

O polifenilfosfonato apresentou um grau elevado de polidispersão nos valores de massa molar de $1400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ até valores de máximos próximos a $2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para uma melhor análise dos resultados do espectro de MALDI-TOF, a Tabela 9 apresenta as três configurações possíveis, sua estrutura química, a fórmula de cálculo da massa molar e a previsão teórica de massa molar para valores de n repetições entre 4 e 7 unidades.

Tabela 9 – Possíveis estruturas para o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona e suas respectivas massas molares.

Configuração	Estrutura	Massa Molar (g/mol)	Valores de n			
			4	5	6	7
$(M_1M_2)_n$		$336 \cdot n + 18$	1362	1698	2034	2370
$M_2(M_1M_2)_n$		$336 \cdot n + 158$	1502	1838	2174	2512
$(M_1M_2)_nM_1$		$336 \cdot n + 214$	1558	1894	2230	2566

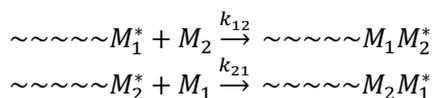
Fonte: o autor.

Confrontando os dados da Tabela 9 com os dados do espectro de massas da Figura 35 é possível identificar um padrão de picos representativos das massas molares das espécies $(M_1M_2)_n$, $M_2(M_1M_2)_n$ e $(M_1M_2)_nM_1$, que representam os copolímeros sintetizados de acordo com a Figura 25. A diferença de massa molar entre os picos padrões para as configurações $(M_1M_2)_n$ e $M_2(M_1M_2)_n$ é de 140 m/z e entre os picos padrões para as configurações $(M_1M_2)_n$ e $(M_1M_2)_nM_1$ de 196 m/z para um mesmo valor de n . Estas diferenças comprovam a existência dos monômeros ligados à terminação da cadeia polimérica, conforme combinação apresentada anteriormente. Estes resultados confirmam a presença das três configurações de polímeros, uma vez que esses valores são os valores referentes a massa molar das unidades que se repetem nas cadeias dos polímeros.

Os resultados obtidos no espectro de massas (Figura 35) também mostram que há diferentes intensidades dos picos de massa molar dos possíveis diferentes produtos para um mesmo número de n . Os picos do espectro de MALDI-TOF relativos as estruturas poliméricas $(M_1M_2)_n$ e $M_2(M_1M_2)_n$ são mais intensos que os picos relativos a estrutura polimérica $(M_1M_2)_nM_1$. Essa informação indica uma presença majoritária dos polímeros com configurações $(M_1M_2)_n$ e $M_2(M_1M_2)_n$ em relação a configuração $(M_1M_2)_nM_1$. A estrutura de configuração $(M_1M_2)_nM_1$ inicia e termina com o monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona (M_1).

O esquema 10 apresentou quatro mecanismos de reação possíveis para polimerização com dois monômeros. Considerando que não há homopolimerização, o Esquema 11 propõem duas reações possíveis com inclusão deste monômero na cadeia polimérica para uma copolimerização alternada de monômeros, onde k representa a velocidade da reação.

Esquema 11 – Duas possíveis reações de propagação para uma copolimerização para monômeros alternados.



Para as duas reações possíveis, suas respectivas funções de velocidade de polimerização são apresentadas pelas Equações (22) e (23), respectivamente (CANEVAROLO Jr., 2002):

$$v_p = k_{12} \cdot [\sim\sim\sim\sim M_1^*] \cdot [M_2] \quad (22)$$

$$v_p = k_{21} \cdot [\sim\sim\sim\sim M_2^*] \cdot [M_1] \quad (23)$$

Para a composição da velocidade de reação do polímero em questão, considera-se que: (i) os monômeros reagem pelo mesmo mecanismo e a penúltima unidade da cadeia em crescimento não afeta a copolimerização; (ii) todas as reações de polimerização são irreversíveis, (iii) os monômeros são consumidos apenas pela reação de polimerização; e, (iv) a reatividade da cadeia polimérica é determinada pela unidade monomérica da extremidade da cadeia e independente da composição que precede a última unidade (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006).

Por ser menos intenso o pico da configuração $(M_1M_2)_nM_1$ no espectro do MALDI-TOF (Figura 35), é possível concluir que o monômero M_1 tem maior dificuldade de reagir e se inserir na cadeia que o monômero M_2 . Portanto, esse configuração é menos comum que as configurações $(M_1M_2)_n$ e $M_2(M_1M_2)_n$. Com isso, infere-se que k_{12} é maior que k_{21} e, portanto, a reação de inclusão do monômero M_1 é mais lenta.

Para reações elementares consecutivas, a etapa determinante da velocidade da reação é a etapa mais lenta do mecanismo de uma reação e controla a velocidade da reação global (ATKINS e PAULA, 2013). Assim, a velocidade de polimerização reduz a Equação (23). Isso ocorre porque uma reação nunca pode ser produzida com velocidade maior do que a velocidade da etapa mais lenta. Nesse caso, o monômero M_2 é mais rapidamente inserido na cadeia, enquanto monômero M_1 é lentamente consumido e, portanto, sua concentração é fator determinante na velocidade da reação e, por consequência, da massa molar do polifenilfosfonato. Nesse caso, quanto menor for a razão entre as concentrações dos monômeros M_2 por M_1 , maior será a massa molar, pois isso está diretamente ligada a uma maior concentração do DHBF, fator determinante na velocidade da reação.

As análises de FTIR, RMN e MS confirmam a síntese do polímero, mesmo que com baixa massa molar. No espectro de FTIR, as bandas referentes as ligações P-Cl presentes no monômero DCFF não se encontram presentes no gráfico, bem como não há uma intensidade característica das bandas da ligação O-H do DHBF, enquanto as bandas referentes as ligações P-O-C_{aromático} que surgem durante o processo de ligação encontram-se presentes no espectro. Os sinais obtidos no RMN

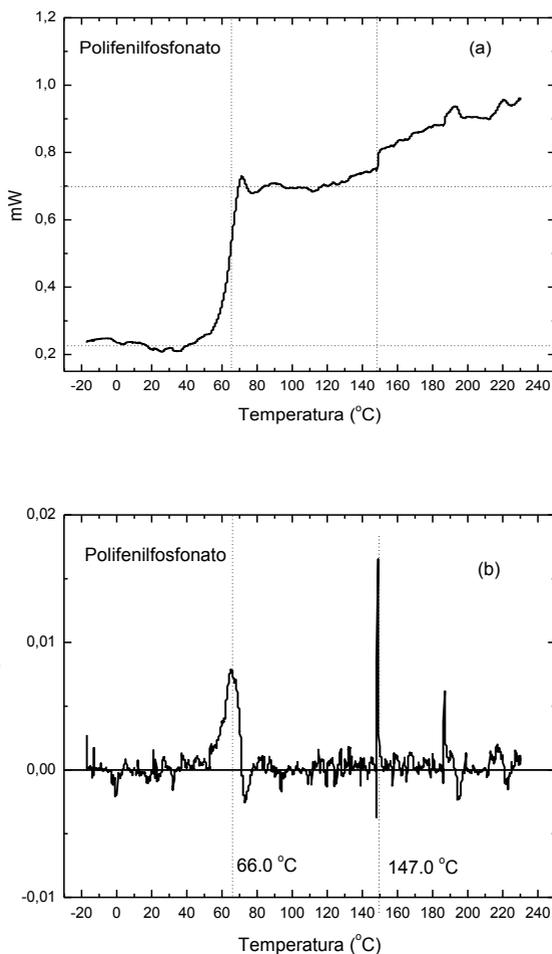
de ^{31}P também são característicos de um polifenilfosfonato e o padrão de picos no espectro de MALDI-TOF confirma a polimerização e formação de um polímero, mesmo que nesse momento inicial apresente baixa massa molar. Nestas condições, o método de síntese do polifenilfosfonato a partir do DCFE e DHPF, bem como a tese de possível obtenção de polímero contendo fósforo na cadeia principal é consolidado, o que permitiu a continuidade dos estudos para caracterização térmica do material, otimização da síntese a fim de se obter melhores massas molares e os ensaios referentes a propriedades retardantes de chama.

4.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O polímero polifenilfosfonato proposto é formado por moléculas contendo grupos aromáticos e, assim, espera-se que a sua estrutura seja amorfa. A Figura 36(a) mostra o termograma obtido por DSC e a Figura 36(b) o respectivo diagrama diferencial de primeira ordem.

O termograma indica apenas transições vítreas para o polifenilfosfonato no intervalo de temperaturas entre 50 °C a 70 °C. Acima da temperatura de 140 °C o termograma indica processos de decomposição térmica das moléculas de baixa massa molecular e das moléculas residuais oriundas das reações incompletas de síntese.

Figura 36 – (a) Termograma de DSC para o polifenilfosfonato e (b) diagrama diferencial de primeira ordem para o sinal obtido no termograma.



Fonte: o autor.

O termograma é típico de um composto amorfo e não apresenta sinais de transformações de fase. O diagrama diferencial de primeira ordem evidencia que a temperatura média associada às transições vítreas do polímero polifenilfosfonato é de 66,0 °C.

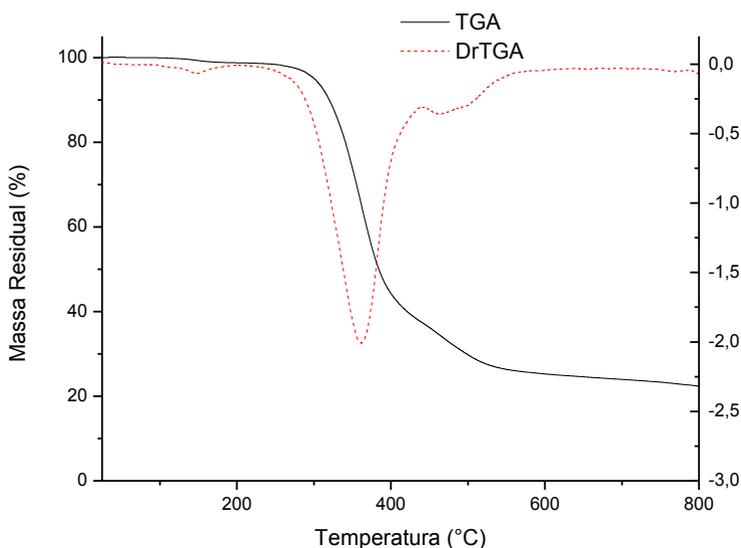
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 37 mostra o resultado da TGA para o polifenilfosfonato. As análises indicam a perda de massa do polímero em função da temperatura. Os resultados indicam a perda de pequenas quantidades de massa com a temperatura de 148 °C, que está associada provavelmente à decomposição das impurezas residuais do processo de síntese, e início de perdas de massa em quantidade significativa a partir da temperatura 222 °C. Estes resultados estão em acordo com as reações de decomposições previstas pelos termogramas das análises de DSC.

Os termogramas indicam a excelente estabilidade térmica para o polímero fosforado até temperaturas próximas a 222 °C. A partir desta temperatura ocorre a degradação do polímero. O início da degradação térmica ocorre próximo de 350 °C, sendo um bom valor para atuar como agente retardante de chama em materiais poliméricos.

Uma segunda temperatura de degradação é observada em torno de 450 °C. Provavelmente nesse ponto ocorra uma ciclização dos anéis aromáticos, conforme apresentado no Esquema 5.

Figura 37 – Resultado TGA para o polifenilfosfonato, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10,0 °C/min.



Fonte: o autor.

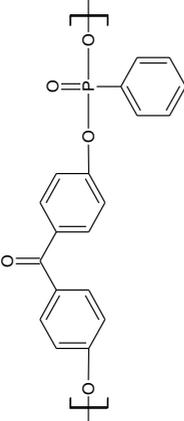
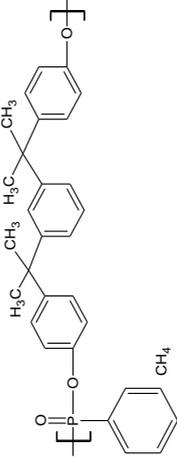
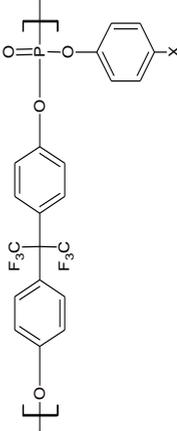
Os termogramas mostram também a presença de quantidades significativas de resíduos após a decomposição térmica do polímero, correspondendo a 24,0% em massa. Esta característica é muito importante para a aplicação deste polímero como aditivo retardador de chamas em uma matriz polimérica. Nestas aplicações, os resíduos oriundos da decomposição térmica podem favorecer o efeito intumescente na matriz polimérica, gerando uma barreira física e isolando as moléculas de oxigênio do polímero (HÓROLD, 2014).

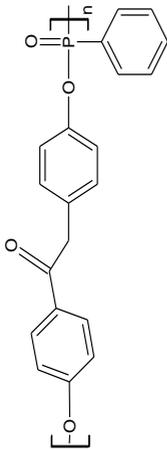
Os compostos fosforados têm sido amplamente aplicados como retardantes de chama pela presença de fósforo na sua estrutura (LAOULTID et al., 2009). A presença de unidades de compostos fosforados na estrutura do polímero promove a formação de camadas inibidoras sobre as superfícies de materiais poliméricos em combustão, diminuindo a quantidade de calor liberado na combustão e inibindo o contato do oxigênio com o restante do material polimérico. Os mecanismos que atuam predominantemente neste processo dependem das características estruturais da matriz polimérica e da estrutura do composto fosforado (MAITI, BANERJEE e PALIT, 1993).

De modo geral, pode se afirmar que o resíduo mássico da degradação do polifenilfosfonato está diretamente relacionado à composição mássica de fósforo na amostra (WANG, XU e SHI, 2009). Durante a reação de combustão, ocorre a formação de uma camada inibidora carbonácea devido a uma pirólise não oxidativa. A decomposição do polifosfonato libera radicais $PO\bullet$, $P\bullet$ e P_2 capazes de capturar radicais $H\bullet$, $\bullet O\bullet$ e $HO\bullet$, o que explica a alta massa residual do polímero em atmosfera inerte, mesmo em temperaturas elevadas (CHENG e WANG, 2010). A perda de massa mostrou-se significativa e a quantidade mássica do resíduo no produto está de acordo com outros materiais similares desenvolvidos e aplicados como retardantes de chama de polímeros.

A Tabela 10 relaciona os resultados obtidos com o polifenilfosfonato, sintetizado neste trabalho, com outros materiais fosforados obtidos em outros trabalhos científicos. Observando os dados, é possível identificar que a maioria dos estudos de moléculas similares aponta para resíduos mássicos entre 20% e 30%, para materiais que contém entre 6% e 9% em massa de fósforo.

Tabela 10 – Relação entre percentual de fósforo na estrutura e massa residual em uma determinada temperatura do polifenilfosfonato e comparação com outros materiais fosforados. (Continua...)

Estrutura	% P	T (°C)	Resíduo (%)	Referência
	8,8	700	24,2	Este trabalho
	6,4	600	27,0	(ILIESCU et al., 2011)
	6,55	700	20-30	(LIAW e WANG, 1996)

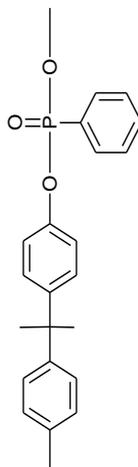


(CHEN, WANG e 2010;
RANGANATHAN et al., 2008)

52,0

800

8,88

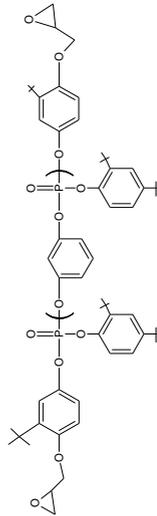


(RANGANATHAN et al.;
2006)

23

800

8,86

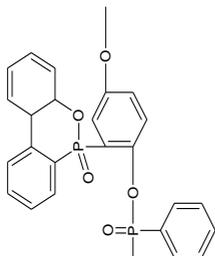


(JENG et al., 2002)

17,2

850

5,23



13,9

700

40,9

(WEI et al., 2011)

Fonte: o autor.

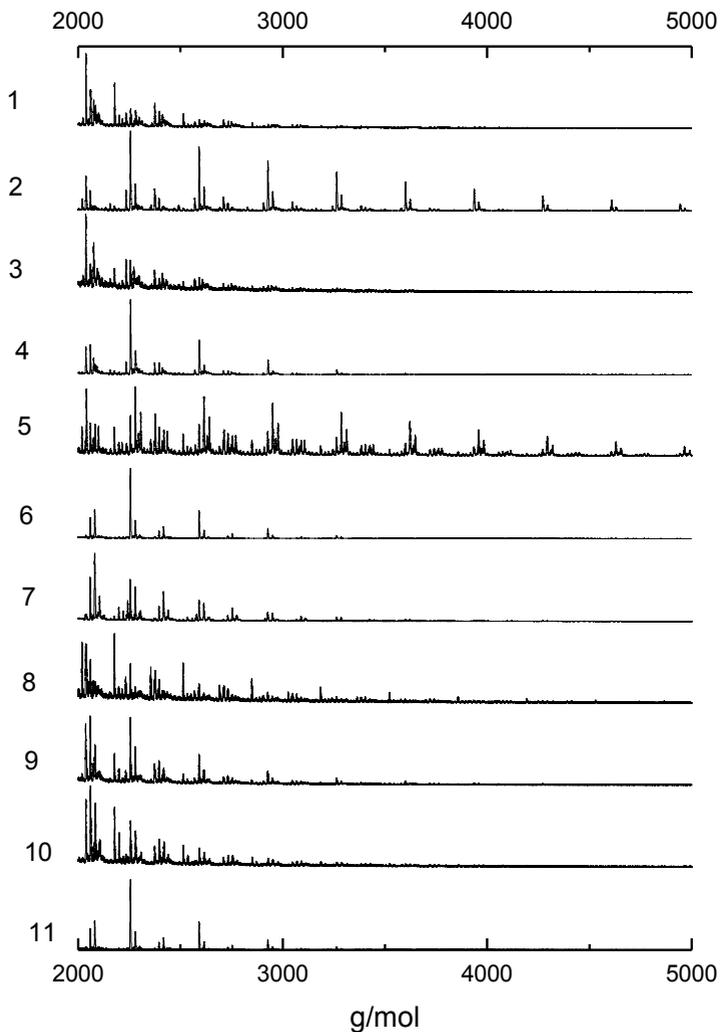
O resultado de resíduo obtido é coerente com a proposta de ação retardante de chama para um polímero contendo fósforo na sua cadeia dorsal, o que indica a continuidade dos estudos apresentados abaixo.

4.3 EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA MASSA MOLECULAR DO POLIFENILFOSFANATO

A partir de experimentos organizados por um planejamento experimental foi possível avaliar o efeito de parâmetros de síntese no valor da massa molar do polímero. Os parâmetros avaliados foram a temperatura de reação (T_R) e a razão das concentrações molares dos reagentes 4,4'-dihidroxibenzofenona (M_1) e dicloreto de fenilfosfônio (M_2) ($R=M_2/M_1$) e a resposta mensurada foram os valores de massa molar.

Os resultados das análises das massas molares para cada condição de síntese estão apresentados na Figura 38. É perceptível que as amostras das condições de síntese 2 e 5 apresentaram maior massa molar, considerando que seus espectros de massa vão além de 5000 g/mol, enquanto as demais apresentaram valores inferiores.

Figura 38 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato obtido por um espectrômetro MALDI-TOF para as condições de síntese definidas pelo planejamento experimental.



Fonte: o autor.

A Tabela 11 apresenta a matriz de planejamento experimental com os respectivos valores de máxima massa molar para os polímeros, com picos no espectro de massas de intensidade mínima de 1000.

Tabela 11 – Massa molar do polifenilfosfonato obtido por espectroscopia de massas MALDI-TOF, para intensidade mínima de 1000.

Experimento	Temperatura - T_R (°C)	Razão molar entre os monômeros DHBF (M_1) e DCFE (M_2) ($R=M_2/M_1$)	Máxima massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)
1	10,0	1,50	2.710
2	10,0	0,67	4.944
3	40,0	1,50	2.272
4	40,0	0,67	3.264
5	4,0	1,00	4.628
6	25,0	0,59	3.264
7	46,0	1,00	3.286
8	25,0	1,70	2.514
9 (C)*	25,0	1,00	2.928
10 (C)*	25,0	1,00	2.514
11 (C)*	25,0	1,00	3.260

* Ponto Central (C)

Fonte: o autor.

Percebe-se pelos dados que os maiores valores foram obtidos nos experimentos 2 e 5. Nesses casos, a temperatura de reação apresenta valores que tendem ao mínimo estipulado e razão molar tende de valores médios para valores mínimos. Com isso, os resultados indicam que tanto a diminuição da temperatura de reação (T_R), quanto a diminuição da razão molar entre os monômeros M_2 e M_1 (R) afetam de forma positiva na máxima massa molar obtida.

A significância das variações dos valores de máxima massa molar foi verificada com a análise de variância (ANOVA), realizada com o auxílio do software Statística®, conforme Tabela 12. A ANOVA demonstrou que a temperatura e a razão molar entre os monômeros influenciam de forma significativa no valor de máxima massa molar, com confiabilidade estatística de 95% para um modelo de correlação quadrático.

Tabela 12 – Influência dos fatores temperatura de reação e razão molar dos monômeros M_1 e M_2 na massa molar do polifenilfosfonato por análise de variância.

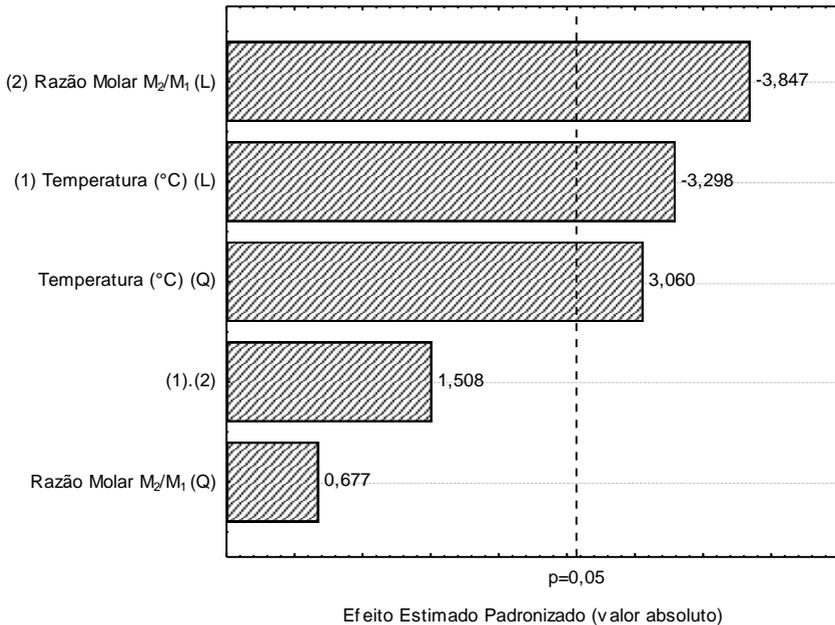
Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
(1) Temperatura (°C) (L)*	1746977	1	1746977	10,879	0,021
Temperatura (°C) (Q)*	1504124	1	1504124	9,366	0,028
(2) Razão Molar M_1/M_2 (L)*	2376654	1	2376654	14,800	0,012
Razão Molar M_1/M_2 (Q)	73660	1	73660	0,458	0,521
(1)·(2)	365511	1	365511	0,127	0,191
Erro	802899	5	160580		
Total	7202963	10			

(L): linear; (Q): quadrático; * Fatores estatisticamente significativos.

Fonte: o autor.

A Figura 39 mostra o diagrama de Pareto resultante da análise estatística com limite de confiabilidade de 95 % ($p < 0,05$). Fica evidente que os efeitos linear e quadrático da temperatura e o efeito linear da razão molar são estatisticamente significativos nos valores de máxima massa molar. Os resultados indicam também que o efeito linear de ambos os fatores é negativo, enquanto apenas o efeito quadrático da temperatura é positivo.

Figura 39 – Diagrama de Pareto, com 95 % de confiabilidade.



Fonte: o autor.

A Tabela 13 apresenta os valores de efeitos estimados para os fatores temperatura e razão molar entre os monômeros e os respectivos coeficientes para o modelo estatístico. Os resultados confirmam que o efeito linear da temperatura, bem como o efeito linear da razão molar R, é negativo, enquanto seu efeito quadrático da temperatura é positivo.

Tabela 13 – Efeitos estimados e coeficientes para o modelo estatístico do planejamento fatorial 2², tipo estrela, considerando como variáveis a temperatura de síntese e a razão molar entre os monômeros DCFF e o DHBF.

Fonte de Variação	Desvio Padrão		Coeficiente	Erro do Coeficiente
	Efeito	Erro Puro		
Média	2729,52	240,39	2729,52	240,39
(1) Temperatura (°C) (L)	-948,63	287,60	-474,31	143,80
Temperatura (°C) (Q)	1040,40	339,94	520,19	169,97
(2) Razão Molar M ₁ /M ₂ (L)	-1167,18	303,39	-583,59	151,69
Razão Molar M ₁ /M ₂ (Q)	258,12	381,11	129,06	190,55
(1)·(2)	598,39	396,62	299,19	198,31

(L): linear; (Q): quadrático.

Fonte: o autor.

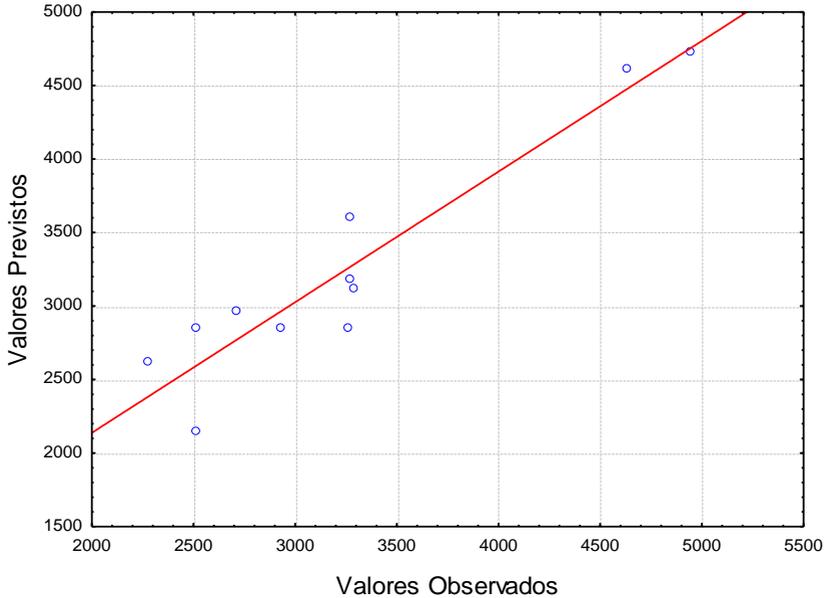
A Equação (24) apresenta o modelo estatístico codificado que relaciona os fatores significativos para amassa molar em função da temperatura de reação (T_R) e da razão molar entre os monômeros (R):

$$\text{Máxima Massa Molar} = 9575,831 - 220,349 \cdot T + 2,72 \cdot T^2 - 5733,337 \cdot R. \quad (24)$$

Vale ressaltar que os termos quadráticos do fator R e a interação entre os dois fatores não estão descritos na Equação (24), por não apresentarem significância estatística, conforme diagrama de Pareto (Figura 39).

A Figura 40 mostra o diagrama de valores preditos e observados com a aplicação do modelo. O diagrama mostra um bom ajuste do modelo quadrático, com pouca dispersão. O valor do coeficiente de correlação obtido com este modelo é de R² = 0,93, considerado estatisticamente um bom valor.

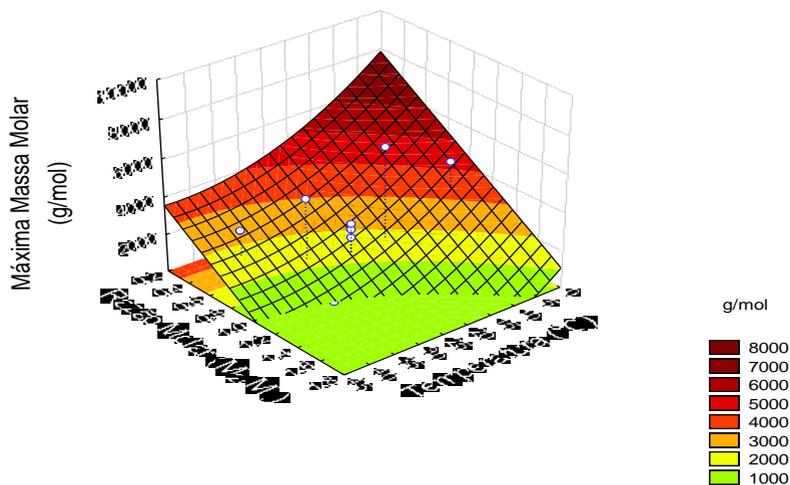
Figura 40 – Diagrama de valores preditos e observados para a síntese do polifenilfosfonato.



Fonte: o autor.

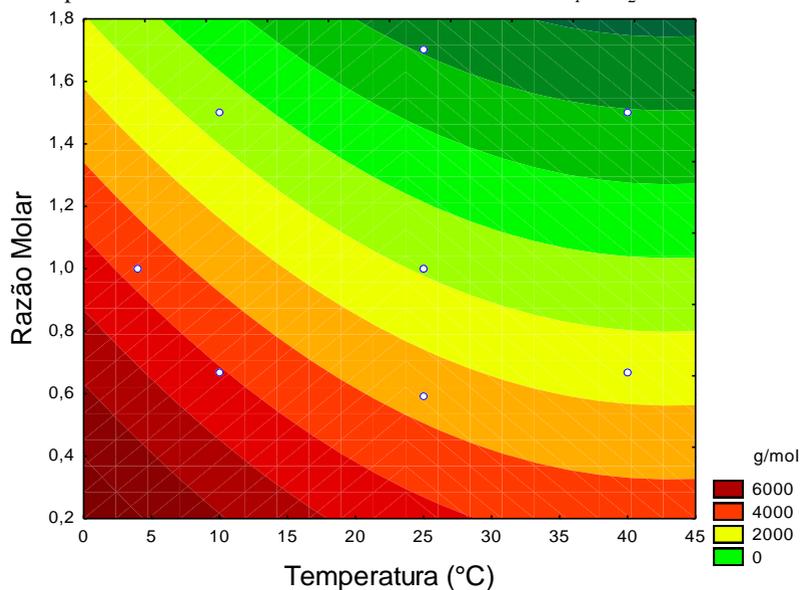
A Figura 41 apresenta a superfície de respostas para o modelo estatístico obtido, enquanto a Figura 42 mostra a previsão de resposta, em curvas de níveis, para os valores de máxima massa molar, em função da temperatura e da razão entre as concentrações molares dos monômeros de partida.

Figura 41 – Previsão de massa molar em função da temperatura de reação (T_R) e razão entre as concentrações molares dos monômeros (R).



Fonte: o autor.

Figura 42 – Perfil de resposta da massa molar do polifenilfosfonato em função da temperatura de síntese e razão entre os monômeros M_1 e M_2 .



Fonte: o autor.

O modelo indica que com o aumento da razão R a máxima massa molar do polímero diminui linearmente. Assim, quanto maior a concentração de DHBF (M_1), menor o valor de R e maior será a máxima massa molar.

A influência da concentração dos reagentes no modelo estatístico é coerente com interpretação resultante do espectro de MALDI-TOF apresentado na Figura 35. Considerando que a Equação (23) descreve a velocidade de polimerização, a concentração do monômero DHBF (M_1) influencia na velocidade de polimerização majoritariamente em relação a concentração do monômero DCFE (M_2). Assim, quanto maior for a concentração de M_2 e, por consequência, menor for a razão M_2/M_1 , maior serão as massas molares obtidas no polifenilfosfonato. Com isso, justifica-se a influência da concentração dos reagentes na massa molar do polímero. Isto é possível ser observado na Tabela 11, comparando os pares de experimentos realizados em mesma condição de temperatura e variando apenas a concentração dos monômeros (pares de experimentos 1 e 2, 3 e 4).

Em relação à influência da temperatura na máxima massa molar do polímero, tem-se como regra geral que o aumento da temperatura aumenta a velocidade de uma reação, pois há um aumento da quantidade de moléculas com energia suficiente para superar a barreira da energia de ativação (KOTZ, TREICHEL e WEAVER; 2012). Porém, comparando os resultados dos pares de experimentos realizados em mesma condição de razão M_2/M_1 e variando apenas a temperatura de reação (pares de experimentos 1 e 3, 2 e 4) da Tabela 11, os resultados mostram divergência em relação a essa questão, uma vez que para mesmas condições R , são obtidas maiores massas molares para T_R menores.

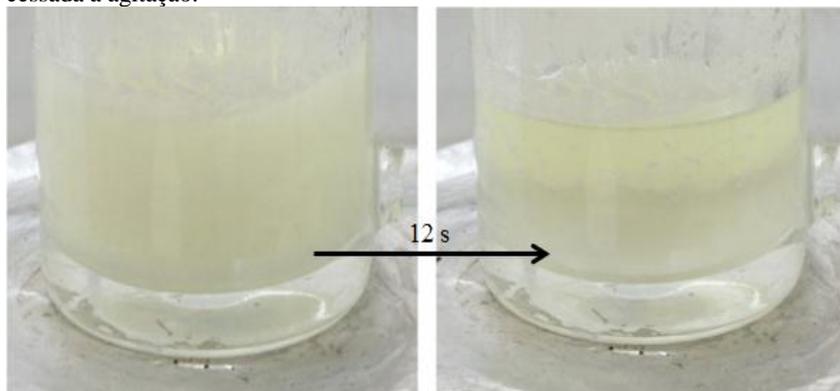
Uma possível explicação para esse fenômeno pode estar associado com o arranjo físico entre as fases aquosas e orgânica durante a polimerização. Na polimerização por condensação, dois monômeros quaisquer presentes na mistura reacional podem se unir a qualquer instante e o crescimento do polímero não ficará restrito as cadeias em formação (ATKINS e PAULA, 2013). A policondensação interfacial ocorre por meio de um processo em solução, onde cada um dos monômeros encontra-se dissolvido em um solvente e o produto final é solúvel em um desses dois solventes, necessitando de precipitação e sendo removido do reator na forma de uma “lama” (CANEVAROLO Jr., 2002).

O solvente do monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona é o diclometano, enquanto o solvente do dicloreto de fenilfosfônio é a água.

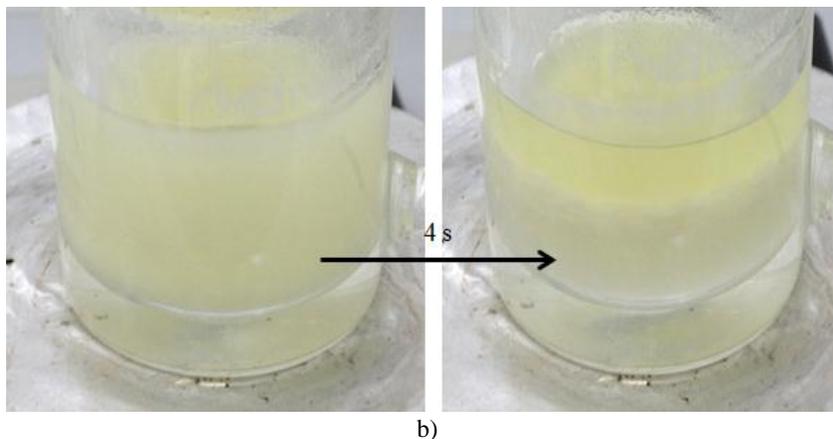
A transferência de massa entre as duas fases requer um agente de transferência de fase. O solvente orgânico possui temperatura de ebulição em aproximadamente 45 °C. Com isso, quanto maior for à temperatura de reação, maior será a pressão de vapor desse reagente. Mesmo ocorrendo em um sistema de refluxo, sua alta agitação molecular dificulta um bom contato entre as fases orgânica e inorgânica. Isso acarreta uma diminuição da transferência de massa entre as fases.

Para melhor visualizar essa questão, a Figura 43 mostra o estado físico do sistema cessada a agitação. Percebe-se que para temperaturas menores há a formação de um sistema com pequenas gotículas apolares imersas em gotículas polares, obtendo-se, assim, uma emulsão. Quanto menor for esse tamanho de gotícula, maior será a área superficial de contato entre as fases e, portanto, maior será a transferência de massa. Consequentemente, maiores massas molares serão obtidas.

Figura 43 – Comportamento do arranjo físico do processo de polimerização na temperatura de síntese de (a) 4°C e (b) 46° C, respectivamente, depois de cessada a agitação.



(a)



Fonte: o autor.

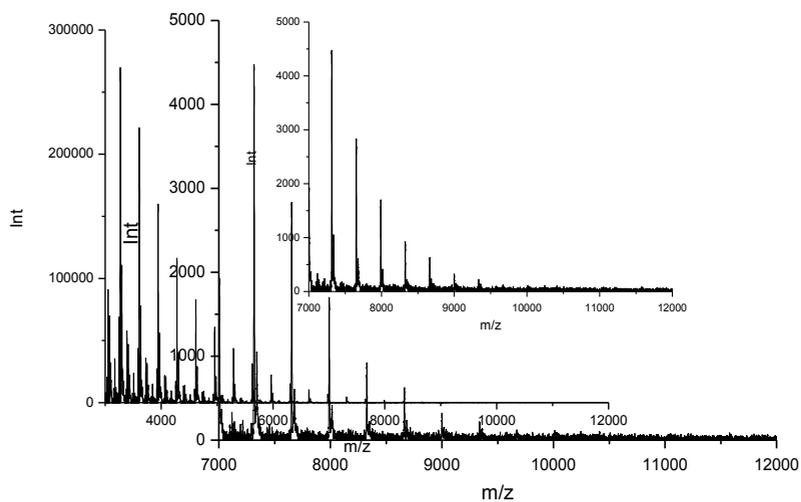
Observa-se que nos primeiros segundos após cessada a agitação e com temperatura de 46 °C, o sistema apresenta duas fases distintas, enquanto que com 4 °C a distinção entre as fases ocorre com o triplo do tempo. Portanto, em baixas temperaturas as fases orgânicas e aquosas tem maior miscibilidade e favorecem o aumento da taxa de transferência de massa, resultando em maiores massas molares.

Por outro lado, a massa molar tem dependência quadrática com a temperatura, o que implica em um ponto de mínimo para a massa molar na região de 40 a 50 °C, porém com um provável aumento da massa molar para temperaturas superiores. Porém, esse modelo apresenta limitações em relação às condições físicas de síntese. Com pressão atmosférica não é possível realizar a síntese com temperaturas superiores a 50 °C ou abaixo de 3 °C, pois o solvente diclorometano entrará em ebulição ou o solvente aquoso se solidificará. Dessa forma, o modelo quadrático de previsão da máxima massa molar é válido somente para o intervalo temperatura 3 °C < T_R < 50 °C. O modelo mostra que a maior massa molar é obtida com condições de menor temperatura e menor razão de D_{HBF}/D_{CF}F (M_2/M_1), como justificado anteriormente.

Para os experimentos 2 e 5 foi possível realizar no espectrômetro de massas MALDI-TOF uma investigação de valores de massa molar para uma curva de padronização entre 3 mil e 20 mil g·mol⁻¹. Nessas condições, os resultados mais expressivos encontrados, com menores valores de temperatura e menores valores de razão molar, são de massas molares da ordem de 10000 g/mol. As Figuras 44 e 45 apresentam os

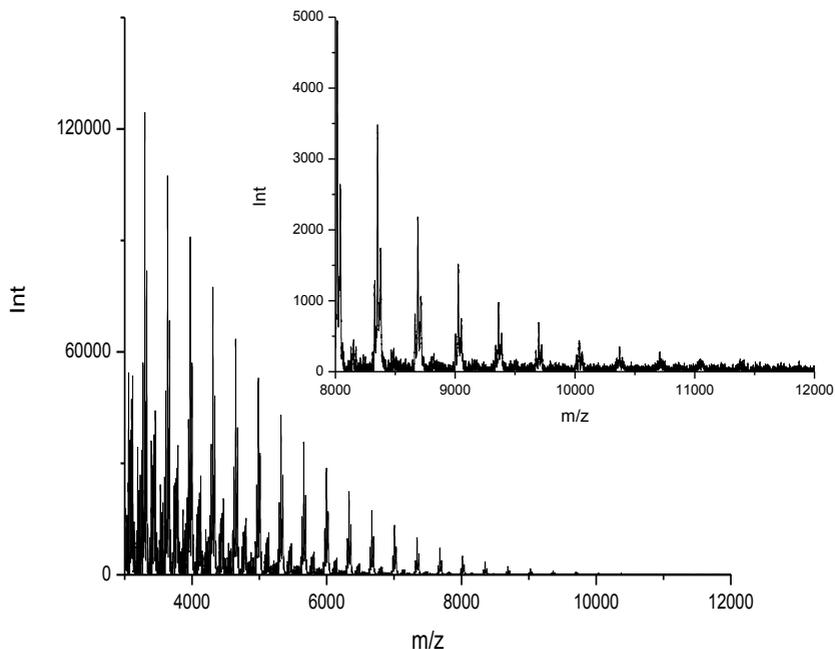
espectros de massa obtidos por MALDI-TOF para os dois melhores pontos do planejamento experimental (pontos 2 e 5).

Figura 44 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato, sintetizado a uma T_R de 10 °C, com razão molar (R) de 0,67 obtido em um espectrômetro MALDI-TOF.



Fonte: o autor.

Figura 45 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato, sintetizado a uma T_R 4 °C, com razão molar (R) de 1,00, obtido em um espectrômetro MALDI-TOF.



Fonte: o autor.

Nesses espectros é possível observar o padrão de massa molar, bem como os valores de massa molar máximo obtido. Nesse contexto, foram obtidas massas molares de ordem $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para as demais amostras não foi possível encontrar um padrão de massa molar. Os espectros para curva padronização entre 3 mil e 20 mil $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ apresentaram apenas ruídos. Dessa forma, juntamente com as caracterizações anteriormente apresentadas fica evidente a obtenção de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, com massa molar da ordem de $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEBD ADITIVADOS COM POLIFENILFOSFONATO

O processo de obtenção de quantidades maiores de polifenilfosfonato a fim de aplicação em PEBD para análise das propriedades retardantes de chama seguiu os resultados do planejamento experimental. Maiores massas molares foram obtidas em temperaturas abaixo de 10 °C e razão molar entre os monômeros de 1,0:1,5 de DCFF:DHBF. Definiu-se como parâmetro de síntese dessa etapa os valores de T_R de 4 °C e R de 0,67. Com esses parâmetros preparou-se o polifenilfosfonato para aditivação.

O processo de obtenção do masterbatch de PEBD aditivado com polifenilfosfonato (PEBD/PFF) foi conduzido com dificuldades, uma vez que o polifenilfosfonato apresenta transição vítrea próxima à temperatura de processamento, tornando-se fluido, o que dificultou a homogeneização com o PEBD. Não foi possível obter uma mistura homogênea entre o PEBD e o PFF com apenas um ciclo de extrusão, requerendo dois processamentos subsequentes. Inicialmente estimada para operar a temperatura em torno de 155 °C e 50 rpm em um único processamento, a fluidez do polifenilfosfonato demandou a diminuição da temperatura de processamento para valores próximos de 135 °C e aumento da velocidade para 100 rpm. Com isso, o aditivo permaneceu um tempo menor no interior da extrusora e teve os efeitos da fluidez devido a alta temperatura minimizados o suficiente para processamento.

Esta etapa demonstrou ser necessário outros estudos aprofundados quanto as condições de processamento de materiais poliméricos aditivados por polifenilfosfonato. A Figura 46 apresenta o masterbatch obtido para as amostras de PEBD, PEBD/PFF (7,5%) e PEBD/PFF (15%) após três ciclos de processamento.

Figura 46 – Masterbatch do (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%) e (c) PEBD/PFF (15%).

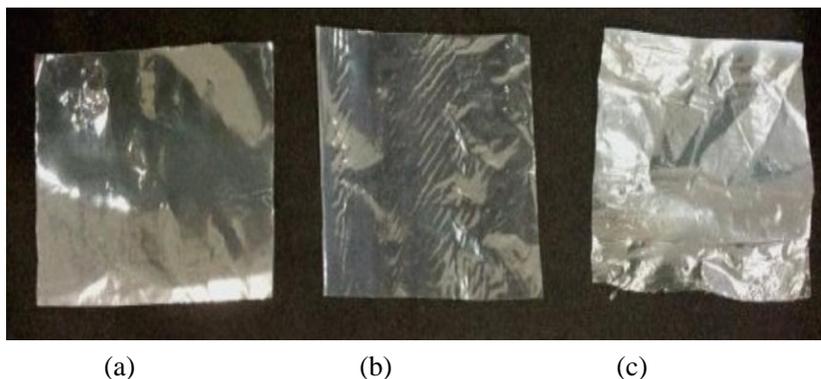


Fonte: o autor.

Com a adição de PFF ao PEBD a mistura passa a apresentar uma coloração amarelada, característica do composto fosforado.

Na obtenção dos filmes de PEBD/PFF, devido a alta fluidez do aditivo, não foi possível obter filmes homogêneos. Da mesma forma, observou-se a necessidade da realização de novos trabalhos envolvendo o processo de obtenção de filmes de PEBD/PFF por extrusão. A Figura 47 mostra imagens dos filmes obtidos com diferentes concentrações de PFF.

Figura 47 – Filmes do (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%) e (c) PEBD/PFF (15%).



(a)

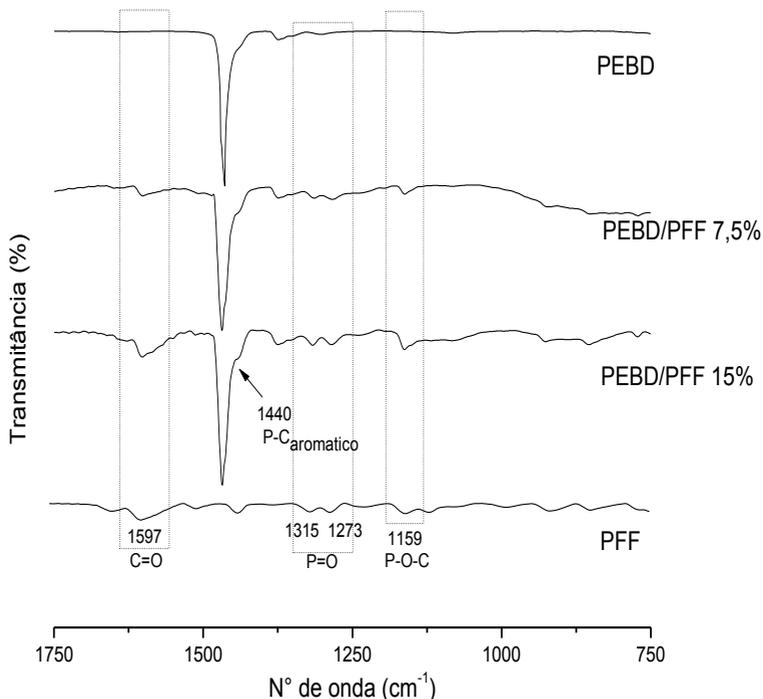
(b)

(c)

Fonte: o autor.

A Figura 48 mostra o espectro de FTIR obtido para os filmes de PEBD, PEBD/PFF (7,5%) e PEBD/PFF (15%). Os espectros são apresentados em detalhes no intervalo de 1750 a 750 cm^{-1} , região em que se espera a presença de bandas características ao aditivo PFF.

Figura 48 – Espectro de FTIR dos filmes de (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%), (c) PEBD/PFF (15%) e (d) PFF.



Fonte: o autor.

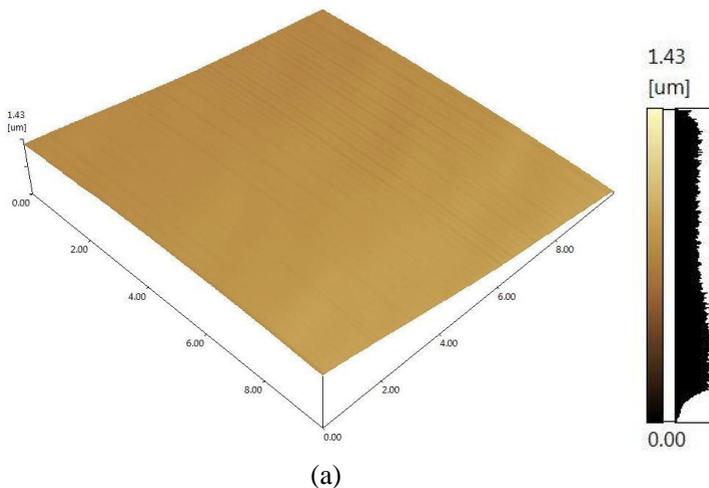
A análise dos espectros de FTIR indicam a presença de bandas características do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona (PFF), como a banda da carbonila em 1597 cm⁻¹ (ELLZEY et al., 2006), inexistente no PEBD, o ombro em 1440 cm⁻¹ referente a ligação P-C_{aromático} (SEMENZATO et al., 2009) e as bandas relativas à ligação P=O em 1315 e 1273 cm⁻¹ (JENG et al., 2002; RANGANATHAN et al., 2007; RANGANATHAN et al., 2006). Também indicam a banda em 1159 cm⁻¹ referente a ligação do tipo P-O-C (TAO et al., 2011).

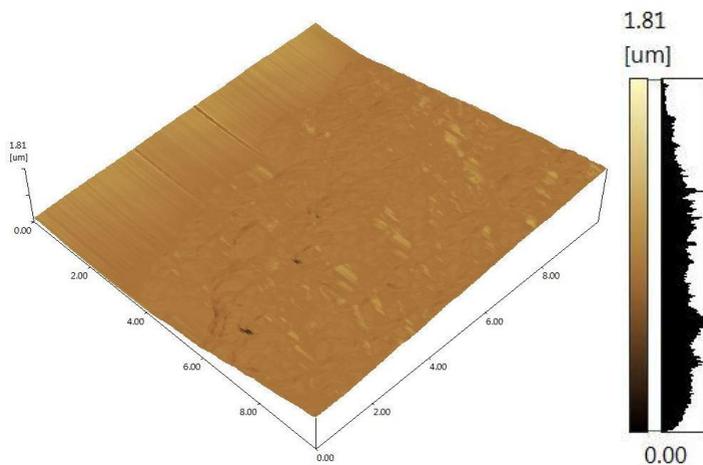
Estes resultados comprovam que o aditivo PFF não sofreu decomposição nem interagiu quimicamente com o polímero PEBD durante as etapas de processamento.

4.5 ANÁLISE DA DISPERSÃO DO POLIFENILFOSFONATO NOS FILMES

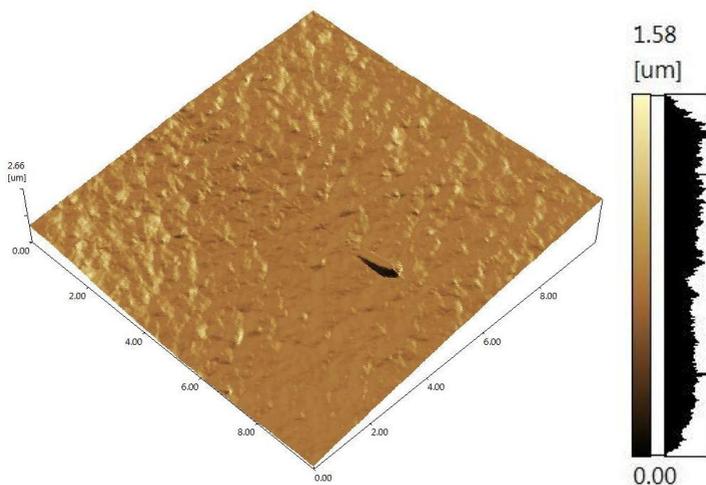
A Figura 49 mostra as microscopias dos filmes obtidos por microscopia de força atômica (MFA) no tamanho de $10 \times 10 \mu\text{m}$. É possível perceber um acréscimo da quantidade de depleções nos filmes com o aumento do percentual de polifenilfosfonato. A rugosidade das Figuras 49(b) e 49(c) são maiores que as rugosidades da Figura 49(a). Na Figura 49(a) as imagens da superfície do filme de PEBD puro não apresentam depleções significativas, pois não ocorreu a extração do aditivo. Os demais filmes obtidos com PEBD aditivados com o PFF apresentam superfícies com diferentes relevos de acordo com o percentual do aditivo adicionado.

Figura 49 – Micrografias obtidas por força atômica dos filmes de (a) PEBD, (b) PEBD/PFF (7,5%) e (c) PEBD/PFF (15%) após a extração do PFF por tetrahydrofurano.





(b)



(c)

Fonte: o autor.

As imagens das superfícies indicam que a presença de depleções surge após a remoção do PFF e estas são causadas pela remoção do aditivo do filme de PEBD. Estas depleções estão distribuídas uniformemente na superfície, o que permite inferir que a distribuição do aditivo PFF foi uniforme no filme de PEBD. O perfil de rugosidade comprova que a distribuição das depleções, associadas diretamente com

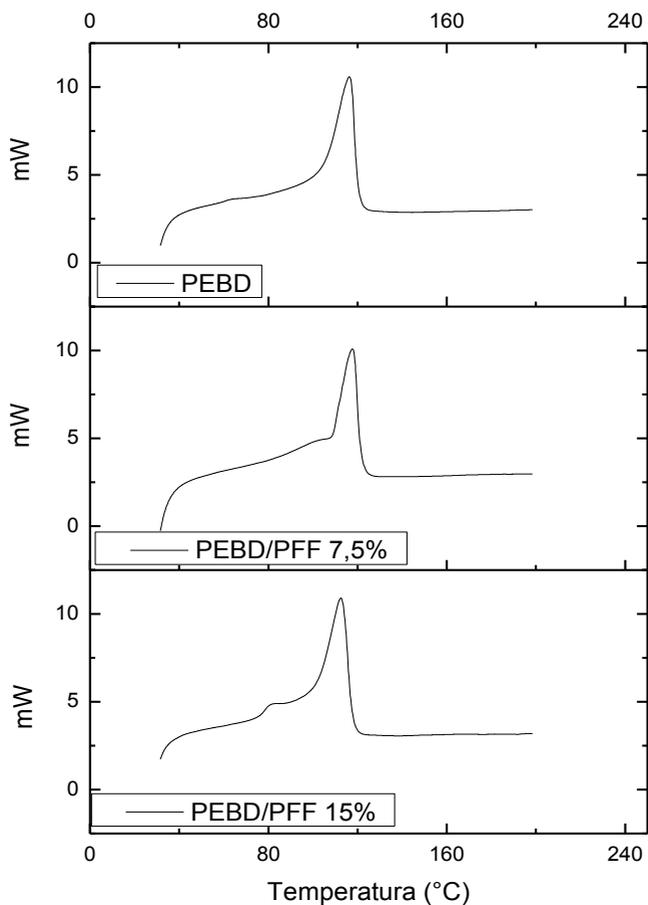
as moléculas de PFF, é uniforme. Isso evidencia a boa dispersão do aditivo no filme polimérico.

4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE PEBD ADITIVADOS COM PFF

4.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do *Masterbatch*

A Figura 51 apresenta o termograma de DSC para os filmes de PEBD, PEBD/PFF (7,5%) e PEBD/PFF (15%). O termograma obtido para o PEBD mostra um pico de fusão próximo a temperatura de 110 °C. No termograma do PEBD/PFF(15%) é possível observar a mudança da linha base próximo a temperatura de 70 °C. Comparando os termogramas com o termograma do polifenilfosfonato, apresentado na Figura 38, é possível afirmar que esta mudança refere-se à transição vítrea do PFF. Este resultado reforça a tese de que o filme produzido é uma mistura física entre o PEBD e o PFF.

Figura 50 – Termograma de 7,5% e PEBD/PFF 15%, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. DSC para os filmes de PEBD, PEBD/PFF



Fonte: o autor.

A Tabela 14 apresenta dados referentes às transições térmicas obtidas por DSC.

Tabela 14 – Transições térmicas obtidas por calorimetria diferencial de varredura, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetro	Amostra		
	PEBD	PEBD/PFF (7,5%)	PEBD/PFF (15,0%)
Temperatura no pico de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	113,5	113,0	112,2
ΔH de fusão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	82,7	90,5	103,5

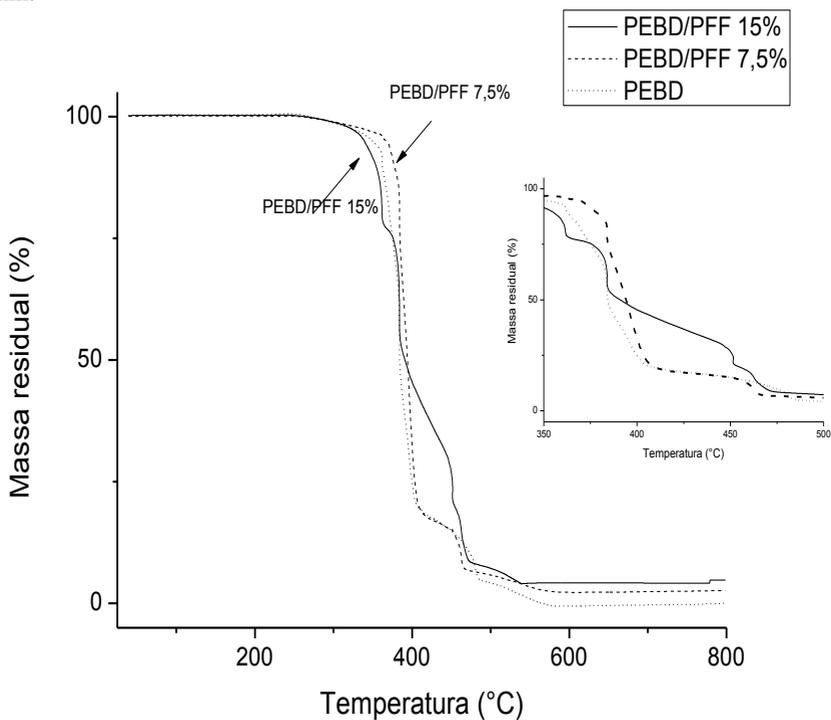
Fonte: o autor.

Percebe-se que há um aumento na entalpia de fusão dos filmes quando da adição do polifenilfosfonato. Isso evidencia um aumento no grau de cristalinidade do PEBD quando da presença do polímero fosforado, uma vez que o aumento do ΔH_f é oriundo da necessidade de uma maior quantidade de energia para fundir a fase cristalina (CANEVAROLO Jr, 2010). O aumento da cristalinidade deverá ser melhor avaliado em trabalhos futuros a fim e se melhor compreender a influência do polifenilfosfonato na organização das cadeias poliméricas do PEBD.

4.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 51 apresenta o resultado da análise termogravimétrica do filme de PEBD, PEBD/PFF (7,5%) e PEBD/PFF (15%) em atmosfera oxidante (ar).

Figura 51 – Resultado de TGA para os filmes de PEBD, PEBD/PFF 7,5% e PEBD/PFF 15% em atmosfera oxidativa (ar) e taxa de aquecimento de 10,0 °C/min.



Fonte: o autor.

A Tabela 15 apresenta dados relativos ao termograma apresentado na Figura 51.

Tabela 15 – Dados do termograma de TGA das amostras de filmes, obtidas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.

Parâmetro	Amostra		
	PEBD	PEBD/PFF (7,5%)	PEBD/PFF (15,0%)
1ª Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
média da perda de massa	379,5	368,3	355,2
Perda de massa (%)	81,2	13,3	23,6
2ª Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
média da perda de massa	414,0	392,4	383,9
Perda de massa (%)	1,8	70,1	42,4
3ª Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
média da perda de massa	469,2	458,1	448,8
Perda de massa (%)	13,4	10,1	14,5
4ª Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
média da perda de massa	534,8	529,4	463,2
Perda de massa (%)	4,8	4,3	12,0
5ª Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
média da perda de massa	-	-	531,8
Perda de massa (%)	-	-	6,1
Teor residual a 800 $^{\circ}\text{C}$ (%)	0,3	2,6	4,1

Fonte: o autor.

Os resultados mostram que o PEBD inicia sua degradação acentuada a partir de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, tendo seu pico máximo de degradação em $379,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse fenômeno está associado, principalmente, à quebra das ligações C-H e corresponde a uma degradação de 81,2% de sua massa.

Para os filmes de PEBD/PFF (7,5%), o primeiro pico da degradação térmica ocorre em temperatura de $368,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; porém esse pico corresponde a uma degradação de apenas 13,3% da massa total. O principal pico de degradação ocorre a $392,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma degradação de 70,1% da massa. Nesse contexto, o filme de PEBD/PFF (7,5%) apresenta uma degradação de aproximadamente 83,4% nos dois primeiros picos, muito próximo a degradação do filme de PEBD nos

dois primeiros picos (83,0%). Isso é perceptível na Figura 51, onde, a partir de uma massa residual de aproximadamente 75%, o PEBD/PFF (7,5%) passa a ter o mesmo comportamento de degradação que o PEBD.

Para o filme de PEBD/PFF (15%) a degradação térmica do PFF inicia em temperatura inferior ao PEBD, sendo o primeiro pico de degradação em 355,2 °C, para uma perda de massa de 23,6%. Isso está de acordo com termograma obtido para o PFF, apresentado na Figura 37, onde a degradação do aditivo inicia-se em 222 °C. O fato da degradação térmica do polifenilfosfonato iniciar em temperaturas inferiores a PEBD é uma característica importante para a sua aplicação como um agente retardante de chama para o PEBD. O agente retardante de chamas necessita iniciar a sua degradação em temperaturas inferiores para que possa interferir nos mecanismos de combustão da matriz polimérica, quando do início desta.

É perceptível também que na faixa de massa residual entre 75% e 50%, a taxa de degradação do PEBD/PFF (15,0%) praticamente se iguala a taxa de degradação do PEBD. Porém, no intervalo de massa residual de 50% a 15 %, ocorre uma considerável retardância do fenômeno de degradação, em cerca de 60 °C.

Enquanto o filme de PEBD apresenta uma degradação de 83,0% a uma temperatura de 414°C, a massa residual do filme de PEBD/PFF (15,0%) nessa temperatura ainda é de aproximadamente 50%. Também é possível perceber que o filme de PEBD/PFF (15,0%) apresenta outros picos de degradação em temperaturas superiores ao PEBD. Com isso, fica evidente a ação retardante da degradação durante o processo de oxidação.

Ao final do processo, há a formação de aproximadamente 4 % de resíduo para o filme de PEBD/PFF (15,0%). Esse resíduo é oriundo de reações de ciclização dos anéis benzênicos, estando isso de acordo com o TGA de degradação do polifenilfosfonato, apresentado na Figura 37.

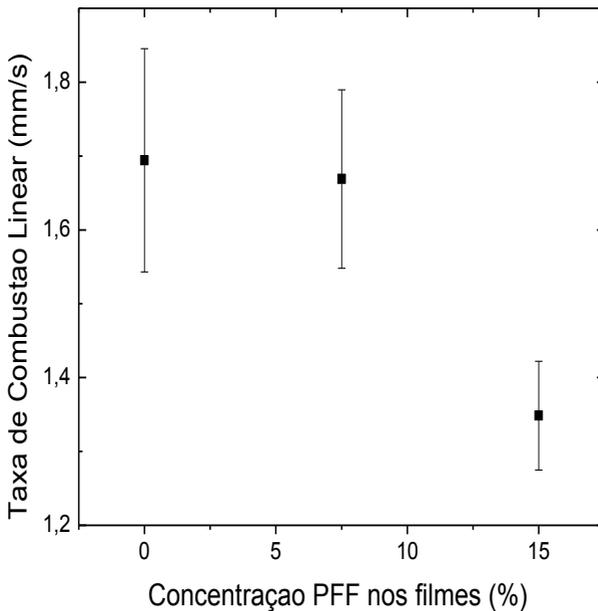
Alguns retardantes de chama contendo fósforos e aplicados em polietileno apresentaram resultados melhores, porém em concentrações mais elevadas. Hu, Li e Wang (2004) aplicaram polifosfato de amônio e conseguiram 90% de massa residual a 400 °C e 39% a 500 °C. Porém utilizaram uma concentração de 30% de aditivo. Da mesma forma Xie et al. (2006) conseguiram 17,4% de resíduo a 650°C, porém novamente para uma concentração de 30% de aditivo fosforado. Nesse contexto, o resultado obtido apresenta coerência, uma vez que utilizou-se 15,0% de aditivo fosforado no PEBD.

4.6.3 Ensaio de Flamabilidade dos Filmes de PEBD ADITIVADO COM PFF

A Figura 52 apresenta a taxa de combustão linear dos filmes de PEBD em função da concentração de PFF. É perceptível que para a concentração de 7,5% de PFF as mudanças de retardância de chamas não são significativas. Este comportamento era esperado considerando os resultados apresentados pelas análises de termogravimetria.

Para a concentração de 15% de PFF há uma perceptível redução da taxa de combustão linear dos filmes de PEBD. Esta diferença representa a redução de, aproximadamente, 20% da velocidade de combustão linear dos filmes de PEBD.

Figura 52 – Ensaio de combustão linear para os filmes de PEBD, PEBD/PFF(7,5%) e PEBD/PFF(15%), adaptado da norma UL-94.



Fonte: o autor.

Associando esse resultado com os resultados apresentados na Figura 51 referente ao termograma dos filmes produzidos, verifica-se uma potencial aplicação do polifenilfosfonato como agente retardante de chama. Anteriormente a isso, os resultados apresentados nesse trabalho

mostraram a síntese do polifenilfosfonato. As análises de FTIR e RMN mostraram o surgimento das bandas características do um polifenilfosfonato. O espectro de massas mostrou ser possível a obtenção de massas molares da ordem de $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sua caracterização térmica mostrou que o material apresenta potencial aplicação como agente retardante de chama, pois apresenta temperatura de decomposição próxima a temperatura de decomposição de diversos polímeros, além de produzir resíduos mássicos da ordem de 25% a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A aditivação em PEBD mostrou-se homogênea, com boa dispersão. As análises térmicas dos filmes aditivados comprovaram que, para uma adição de 15,0% de aditivo, foi possível um retardo no processo oxidativo do polietileno. Neste contexto, a síntese do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com vistas à aplicação como agente retardante de chamas em materiais poliméricos mostrou-se viável.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível a síntese de um polifenilfosfonato contendo o grupo 4,4'-dihidroxibenzofenona a partir de um sal fosfônico. A partir do processo de síntese por policondensação interfacial obteve-se um polímero contendo fósforo em sua cadeia principal.

As análises com as técnicas de FTIR, RMN e MALDI-TOF comprovaram a formação de um polifenilfosfonato, a partir de reações de policondensação envolvendo o bisfenol DHBF e o DCFF. Desta forma, a rota sintética apresentada como proposta para síntese foi validada a partir das caracterizações físico-químicas.

A etapa de otimização do processo de síntese mostrou que com a temperatura próxima a 4 °C e com razão molar dos monômeros DCFF/DHBF (M_2/M_1) próximas a 0,67 é possível obter os maiores valores de massa molar para o PFF. Nestas condições foi possível obter polifenilfosfonato com massa molar da ordem de 10000 g/mol em um processo de síntese de 4 horas.

As análises térmicas do PFF mostraram que o PFF tem boa estabilidade térmica até temperaturas próximas a 220 °C e elevado valor para a temperatura de transição vítrea próxima de 70 °C. O resíduo de carbono após o processo da sua decomposição térmica é de aproximadamente 25% em massa. Estas características conferem ao PFF ótimas características para ser aplicado como um agente retardante de chamas para materiais poliméricos.

A aplicação do polifenilfosfanato como agente retardante de chamas para PEBD mostrou-se viável. O PFF apresentou estabilidade térmica diante do processo de extrusão e de fácil dispersão na matriz polimérica.

Os ensaios de estabilidade térmica e de flamabilidade dos filmes de PEBD aditivados com PFF mostraram um aumento na temperatura de degradação dos filmes e a redução da taxa de combustão do PEBD, para concentração de PFF da ordem de 15%. Nesse contexto, o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona possui propriedades retardantes de chama, com uma redução de aproximadamente 25 % na taxa de combustão linear do filme.

6 TRABALHOS FUTUROS E PUBLICAÇÕES

Como continuidade do estudo, são sugeridas algumas linhas de estudos a fim de encontrar melhores respostas para os questionamentos surgidos desse trabalho:

Alguns desses itens serão explorados no projeto intitulado “Síntese e caracterização de um polímero com propriedades retardantes de chama a partir de compostos fenilfosfônicos”, aprovado na chamada pública Fapesc 01/2014 – Programa Universal, com duração entre 05/2015 a 04/2017, que recebeu um aporte financeiro de R\$ 56.200,00 da Fapesc e uma contrapartida no valor de R\$ 9600,00 do IFSC.

Além disso, um projeto focando a aplicação do polifenilfosfonato em outros materiais poliméricos foi aprovado no Edital de Fomento a Grupos de Pesquisa do IFSC, com um total de R\$ 26.400,00 em bolsas para alunos e taxa de bancada.

Com esses recursos, estão garantidos futuros estudos envolvendo as questões levantadas a partir desse estudo e que ainda estão sem resposta.

Até o momento, a linha de pesquisa sobre retardantes de chama, iniciada quando da entrada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, gerou as seguintes publicações:

DOMINGUINI, L.; MARTINELLO, K.; PETERSON, M.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Synthesis of polyphosphate polymer employing the Bisphenol (BHBF) and the Dichloride of Phenylphosphonic (PPDC): Evaluation of the thermal characteristics. **Journal of Materials Science**. Em avaliação.

DOMINGUINI, L.; MARTINELLO, K.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. . Seleção da matriz para determinação de massa molar de um polifenilfosfonato por MALDI-TOF MS. In: **XIV Latin American Symposium on Polymers**, 2014, Porto de Galinhas. XIV SLAP. São Paulo: ABPol, 2014. v. Único. p. 1-4.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; LEANDRO, F. P.; FIGUEIREDO, A. P.; MARTINELLO, K.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Influência da temperatura na massa molar de um polifenilfosfonato. In: **13º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2015, Natal. CBPol. São Paulo, ABPol, 2015, v. único. p. 1-4.

PIZZOLO, J. P.; MARTINS, J. C.; MARTINELLO, K.; POLLA, M. B.; DOMINGUINI, L.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. . Avaliação das propriedades retardantes de chama de compósitos PS-HDL. In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2012, Joinville. 20º CBECiMat. Joinville: Udesc, 2012. v. Único. p. 4261-4268.

MARTINELLO, K.; MARTINS, J. C.; POLLA, M. B.; DOMINGUINI, L.; FIORI, M. A.; RIELLA, H. G. . Incorporação de fibras naturais como mecanismo para redução da concentração de aditivos retardantes de chama em polipropileno. In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência do Materiais**, 2012, Joinville. 20º CBECiMat. Joinville: Udesc, 2012. v. Único. p. 4218-4218

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**. v. 2. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- BASU, D. et al. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 594-626, 2014.
- BOTAN, R.; NOGUEIRA, T. R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 34-38, 2011.
- BRAUN, U. et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. **Polymer**, v. 47, n. 26, p. 8495-8508, 2003.
- CAMINO, G.; COSTA, L.; LUDA, M. P. Overview of fire retardant mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, n. 33, v. 2, p. 131-154, 1991.
- _____. Mechanistic aspects of intumescent fire retardant systems. **Makromol Chemistry Symposium**, v. 74, p. 71-83, 1993.
- CANAUD, C.; VISCONDE, L.; NUNES, V. Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001.
- CANAVEROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. Ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- CHENG, L.; WANG, Y-Z. Aryl polyphosphonates: useful halogen-free flame retardants for polymers. **Materials**, v. 3, n. 10, p. 4746-4760, 2010.
- CONCEIÇÃO L. et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia: mecanismos e cinética**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

COVACI, A. et al. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior. **Environment International**, v. 37, n. 2, p. 532-556, 2011.

DAIMATSU, K. et al. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1433-1438, 2007.

DE PAOLI, M. A. **Principais tipos de aditivos para termoplásticos e suas funções: retardante de chama**. Disponível em: <http://lpcr.iqm.unicamp.br/arquivos/fretardantechama.pdf>. Acessado em 10 de fevereiro de 2011.

EBDON, J. R. et al. Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, n. 3, p. 267-277, 2000.

ELLZEY, K. A. et al. Deoxybenzoin-based polyarylates as halogen-free fire-resistant polymers. **Macromolecules**, v. 39, n. 10, p.3553-3558, 2006.

FAIRBANKS, M. **Aditivos retardam propagação da chama e as extinguem**. Disponível em: <http://www.petroleoenergia.com.br/petroleo/aditivos-retardam-a-propagacao-das-chamas-e-as-extinguem-2/>. Acessado em 31 de outubro de 2013. Publicado em 27 de novembro de 2012.

FÉLIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2010.

FREEDONIA Inc. World demand for flame retardants forecast to grow 5.4% per year till 2016. **Additives for polymers**, v. 2013, n. 6, p. 10-11, 2013.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M.. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 8, n. 1, p. 24-38, 1998.

GUI, H. et al. Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 6, p. 974-980, 2007.

HOANG, D.; KIM, J.; JANG, B. N. Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 11, p. 2042-2047, 2008.

HOANG, D.; KIM, J. Synthesis and applications of bicyclic phosphorus flame retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 36-42, 2008.

HÖROLD, S. Phosphorus-based and intumescent flame retardance. **Polymer Green Flame Retardants**. Elsevier, 2014, p. 221-254.

HORN, W.E. Inorganic hydroxides and hydroxycarbonates: their function and use as flame-retardant additives. In: GRAND A.F.; WILKIE, C.A. (orgs). **Fire retardancy of polymeric materials**. New York: Marcel Dekker, 2000, p. 285- 352.

HORROCKS, R. A.; PRICE, D. **Fire Retardant Materials**. Bolton: Crc Press, 2000.

HU, X. P.; LI, Y. L.; WANG, Y. Z. synergistic effect of the charring agent on the thermal and flame retardant properties of polyethylene. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 2, p. 208-2012, 2004.

ICL PRODUCTS. Industrial launches flame retardant for flexible polyurethane. **Additives for Polymers**, v. 11, p. 2-3, 2006

ILIESCU, S. et al. Green synthesis of polymers containing phosphorus in the main chain. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, n. 7, p. 647-651, 2011.

ILIESCU, S. et al. Synthesis of new phosphorus-containing (co)polyesters using solid-liquid phase transfer catalysis and product characterization. **Molecules**, v. 17, p. 9090-9103, 2012.

JENG, R-J. et al. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 4, p.683-693, 2002.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química geral e reações químicas**. v. 2. 6. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 63, n. 3, p.100-125, 2009.

LE BRAS, M. L. et al. **Fire retardancy of polymers: new applications of mineral fillers**. Cambridge, UK: Athenaem Press, 2005.

LEE, J. D. **Química inorgânica: não tão concisa**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2006.

LIAW, D-J.; CHEN, P-S. Synthesis of fluorine-containing polyphosphonates: low temperature solution polycondensation of bisphenol AF and phenylphosphonic dichloride. **Polymer**, v. 36, n. 23, p. 4491-4495, 1995.

LIAW, D-J.; WANG, D-W. Synthesis of fluorine-containing polyphosphates: low-temperature solution polycondensation of bisphenol AF and aryl phosphorodichloridates. **Reactive & Functional Polymers**, v. 30, n. 1-3, p. 309-315, 1996.

LU, S.; HAMERTON, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 8, p.1661-1712, 2002.

LYON, R. E. Nonhalogen fire-resistant plastics for aircraft interiors. **The National Technical Information Service (NTIS)**, Virginia, p. 1-33, 2008.

MAITI, S.; BANERJEE, S.; PALIT, S.K. Phosphorus-containing polymers. **Progress Polymers Science**, v. 18, n. 2, p. 227-261, 1993.

MATOS, C.; BARRETO, L.; GIMENEZ, I. Influência da Brucita ($Mg(OH)_2$) preparada a partir da Carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) na decomposição térmica de PMMA. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 2002.

MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. **Fire properties of polymer composite materials**. Ontario (Canadá): Springer, 2006.

PAL, G.; MACSKASY, H. **Plastics: their behavior in fires**. New York: Elsevier, 1991.

PARAMÉS, J.; BRITO, J. de. **Adições nanoparticuladas para materiais de construção ignífugos**. Lisboa: Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura, 2010.

PEREIRA, J. C. B. **Estudo físico-químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição animal**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2007.

PESTANA, C. R. et al. Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilas polibromadas como retardantes de chama. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, n. 2, p. 41-48, 2008.

RANGANATHAN, T. et al. Synthesis and characterization of halogen-free antflammable polyphosphonates containing 4,4'-Bishydroxydeoxybenzoin. **Macromolecules**, Massachusetts, v. 39, n. 18, p. 5974-5975, 2006.

RANGANATHAN, T. et al. Poly(arylate-phosphonate) copolymers with deoxybenzoin in the backbone: synthesis, characterization, and thermal properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, n. 45, v. 20, p.4573-4580, 2007.

RANGANATHAN, T. et al. Thermal degradation of deoxybenzoin polymers studied by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 6, p. 1059-1066, 2008.

ROSSER, W. A.; IMAMI, S. H.; WISE, H. The quenching of premixed flames by volatile inhibitors. **Combustion and Flame**, n. 10, v. 3, p. 287-194, 1966.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel:** metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas. Dissertação (Mestrado) - Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SEMENZATO, Simone et al. A novel phosphorus polyurethane FOAM/montmorillonitenano composite: Preparation, characterization and thermal behaviour. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1-2, p.35-42, 2009.

SHANMUGANATHAN, C.; ELLISON J. Layered double hydroxides: an emerging class of flame retardants. **Polymer Green Retardant**. Elsevier, 2014, p. 675-707.

SILVA, S. **Estudo das propriedades mecânicas e de reacção ao fogo de nanocompósitos poliméricos.** Dissertação de Mestrado. Mestrado Integrado em Engenharia Química. Universidade do Porto. Porto, 2010.

SIQUEIRA, B. G.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 89-93, 2001.

SONG, G. et al. Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide. **Energy**, v. 35, n. 5, p. 2179-2183, 2010.

TAO, J. L. K. et al. A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p.1248-1254, 2011.

UL. Underwriters Laboratories Inc. **UL-94:** Tests for flammability of plastic materials for parts in devices. Washington, 2006.

VEEN, I. V. D.; De BOER, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, n. 88, v. 10, p. 1119-1153, 2012.

WANG, B. et al. Recent advances for microencapsulation of flame retardant. **Polymer Degradation and Stability**, n. 113, v. 3, p. 96-109, 2015.

WANG, G-A.; WANG, C-C.; CHEN, C-Y. The flame-retardant material-1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2683-2690, 2006.

WANG, H.; XU, S.; SHI, W. Photopolymerization behaviors of hyperbranched polyphosphonate acrylate and properties of the UV cured film. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 4, p. 417-424, 2009.

WANG, L-S; WANG, X-L; YAN, G-L. Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, n. 1, p.127-130, 2000.

WANG, H.; et al. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP/DPER/MEL coating. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p.1937-1947, 2007.

WANG, Q.; SHI, W. Photopolymerization and thermal behaviors of acrylated benzenephosphonates/epoxy acrylate as flame retardant resins. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 10, 2261-2269, 2006.

WANG, Z.; HAN, E.; KE, W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n.1, p. 29-37, 2005.

WEI, L-L.et al. Effect of a phosphorus-containing flame retardant on the thermal properties and ease of ignition of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 9, p.1557-1561, 2011.

XIE, F. et al. A novel intumescent flame-retardant polyethylene system. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 5, p. 247-253, 2006.

YANG, J.; LIANG, J. Z.; TANG, C. Y. Studies on melt flow properties during capillary extrusion of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ flame retardant composites. **Polymer Testing**, v. 28, n. 8, p. 907-911, 2009.

YANG, S. et al. Preparation and flame retardancy of an intumescent flame-retardant epoxy resin system constructed by multiple flame-retardant compositions containing phosphorus and nitrogen heterocycle. **Polymer Degradation and Stability**, v. 119, n. 9, p. 251-259, 2015.

ZAMMARANO, M. et al. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. **Polymer**, v. 46, n. 22, p. 9314-9328, 2005.

ZHANG, S.; HORROCKS, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress In Polymer Science**, v. 28, n. 11, p.1517-1538, 2003.