



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

JULIANI CONTI MARTINS DOMINGUINI

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TEMPO E
CONCENTRAÇÃO DOS INICIADORES NA MASSA MOLAR
DE UM POLIFENILFOSFONATO**

**FLORIANÓPOLIS
2018**



Juliani Conti Martins Domingui

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TEMPO E
CONCENTRAÇÃO DOS INICIADORES NA MASSA MOLAR
DE UM POLIFENILFOSFONATO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares.

Coorientadores: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella e Prof. Dr. Lucas Domingui.

**FLORIANÓPOLIS
2018**

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

Dominguini, Juliani Conti Martins

Influência dos Parâmetros Tempo e Concentração dos Iniciadores na Massa Molar de um Polifenilfosfonato / Juliani Conti Martins Dominguini ; Orientadora, Cintia Soares ; coorientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador, Lucas Dominguini.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. polímero fosforado. 3. policondensação interfacial. 4. Iniciadores. 5. massa molar. I. Soares, Cintia. II. Riella, Humberto Gracher. III. Dominguini, Lucas. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Juliani Conti Martins Domingui

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TEMPO E
CONCENTRAÇÃO DOS INICIADORES NA MASSA MOLAR
DE UM POLIFENILFOSFONATO**

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

Florianópolis, 31 de Agosto de 2018.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Prof. Dr. Lucas Domingui

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Michael Peterson

Prof.^a Dr.^a Carmine Inês Acker

À minha família!

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais, Maria Albertina Conti Martins e Edson Martins, pelo amor e incentivo. Ao meu irmão Elton Luis Martins, pelo apoio e confiança.

Ao professor, amigo e esposo, Lucas Domingui, pela ajuda, apoio e compreensão.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares pela dedicação e contribuição nesta caminhada.

Aos meus coorientadores Prof. Dr. Humberto Gracher Riella e Prof. Dr. Lucas Domingui pelos ensinamentos.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA).

Ao Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), campus Criciúma, pela disponibilização do laboratório para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME), especialmente a Dra. Martina Blank, pela realização dos ensaios de MALDI-TOF.

A Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pela disponibilização do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) e o Laboratório de Valoração de Resíduos - LabValora, pela disponibilidade de realizar as análises de FTIR e TGA.

Ao ProMat – Tecnologia em Materiais, grupo de pesquisa do IFSC, principalmente a bolsista Vitória Grabielli Miliolli que tanto me auxiliou nas sínteses

As minhas amigas Cristina Peruchi e Grazielle Vefago Boaventura Possenti, pela amizade, apoio e auxílio técnico para que este trabalho fosse desenvolvido.

E todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”
Albert Einstein

RESUMO

O polímero é um material muito utilizado em diversos setores, devido a sua variada possibilidade de aplicação. Uma das características inerentes aos materiais poliméricos é a alta inflamabilidade. O polímero composto por cadeias de carbono pode entrar em combustão rapidamente, propagando-se e liberando calor. Para que viabilize a utilização em determinadas aplicações que exijam segurança quanto à possibilidade de combustão, se faz necessário que apresente propriedades retardantes de chama. O retardante de chama faz com que aumente o tempo que um material polimérico leva para iniciar o seu processo de combustão ou torna a propagação da chama mais lenta. Entre os retardantes de chama promissores estão os compostos organofosforados. Esses materiais podem ser incorporados diretamente na cadeia do polímero. Esses polímeros contendo fósforo são o objeto de pesquisa desse trabalho, onde sintetizou-se um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona a partir de uma policondensação interfacial e se analisou a influência dos iniciadores e o tempo de reação sob a massa molar final do polímero. Para tal, utilizou-se planejamento experimental, na qual analisou-se as influências das concentrações dos iniciadores na massa molar. Para caracterização do polímero fosforado, foram utilizadas as análises de MALDI-TOF, FTIR e FTIR acoplado ao TGA. Os resultados mostram que para uma maior concentração de NaOH eleva-se o valor de massa molar do polifenilfosfonato. Também observou-se que o tempo de síntese de 4 horas é suficiente para que se alcance um tamanho de moléculas máximo. Ao final, obteve-se massas molares da ordem de 6 a 7 mil g/mol. Para analisar a eficiência do material enquanto retardante de chama aplicou-se em poliestireno. O resultado comprova o aumento do efeito retardante de chama com o aumento da concentração mássica de polifenilfosfonato.

Palavras-Chave: Polímero fosforado, policondensação interfacial, polifenilfosfonato, iniciadores, massa molar.

ABSTRACT

The polymer is a material widely used in many sectors, due to its varied possibility of application. One of the inherent characteristics of the polymeric material is high flammability. The polymer composed of carbon chains can enter into combustion quickly, spreading releasing heat. In order to enable the use in certain applications that demand security as the possibility of combustion, is necessarily present flame retardant properties. The flame retardant increases the time a polymer material takes to ignite or slows the flame propagation. Between those promising flame retardants, there are the organophosphorus compounds. These materials may be incorporated directly into the polymer chain. These polymers containing phosphorus are the objective of research of this work, where it was synthesized a polyphenylphosphonate containing 4,4'-dihydroxybenzophenone stem from an interfacial polycondensation and was analyzed the influence of initiators and the reaction time under a molar mass of the polymer. For that, experimental planning was used, which analyzes the influences of the concentrations of the initiators in the molar mass. For characterization of the phosphorous polymer, was uses the analyzes of MALDI-TOF, FTIR coupled to the TGA. The results show that for a higher NaOH concentration rises the molar mass value of the polyphenylphosphonate. It has also been observed that the synthesis time of four hours is sufficient to reach a maximum molecule size. In the end, molar masses of the order of 7 thousand g/mol were obtained. To analyze the efficiency of the material as a flame retardant it was applied in a polystyrene. The result proves the increase of flame retardant effect with the increase of polyphenylphosphonate mass concentration.

Keywords: Phosphorous polymer, interfacial polycondensation, polyphenylphosphonate, initiators, molar mass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Segmentos do mercado de plástico no Brasil em 2016.	25
Figura 2 – Curva normal de distribuição da massa molecular de polímero.	29
Figura 3 – Comonômeros utilizados para a síntese de derivados do estireno contendo fósforo como radical.	33
Figura 4 – Estrutura orgânica do floroglucinol tri-tiofosfonado (P_3SP) contendo fósforo ligado a espinha dorsal.	34
Figura 5 – Representação esquemática de uma síntese de um derivado de fósforo utilizando a reação de Kabachnik-Fields.	36
Figura 6–Representação esquemática de uma síntese de produção de AC_2NP_2	36
Figura 7 – Representação esquemática de modificação química do poli (álcool vinílico) com BIC.	37
Figura 8 – Representação esquemática da síntese do polímero contendo fósforo na cadeia.	38
Figura 9 – Representação esquemática da reação global de obtenção do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona.	41
Figura 10–Representação esquemática de substituição aniônica do íon cloreto do CBTF pelo íon hidróxido do hidróxido de sódio.	42
Figura 11 – Representação esquemática da reação de desprotonação do DHBF pelo NaOH em presença de CBTF.	43
Figura 12 – Representação esquemática do mecanismo de formação do monômero fenilfosfonato de dibenzofenona.	43
Figura 13 – Estrutura do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona.	44
Figura 14 – Reator em agitação e conectado a um banho termostático a uma temperatura de 4 °C.	50
Figura 15 – Reator contendo o polímero fosforado após 4 h de agitação.	51
Figura 16 – Polímero fosforado, em forma de lama, logo após a síntese.	57
Figura 17 – Aspecto do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona após processo de evaporação dos solventes.	58
Figura 18 – Previsão de massa molar em função da concentração de CBTF (mol/L) e NaOH (mol/L).	60
Figura 19 – Diagrama de Pareto com 95% de confiabilidade.	60
Figura 20 – Previsão de massa molar versus massa molar obtida experimentalmente.	62

Figura 21 – Espectros de massa obtidos por Maldi-Tof para os tempos de síntese de:(a) 0,5h;(b) 1,0h; (c) 2,0h;(d) 3,0h(e) 4,0h(1000 a 10000 Da)	63
Figura 22 – Espectro de FTIR obtido no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} do polifenilfosfonato sintetizado com a concentração dos iniciadores de 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH e 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CBTF na temperatura de 4 $^{\circ}\text{C}$	68
Figura 23– Espectro de FTIR no intervalo de 1750 a 500 cm^{-1} para o polifenilfosfonato.	69
Figura 24– Espectro de massa para o polifenilfosfonato obtido por um espectrômetro MALDI-TOF.	70
Figura25 – Possíveis estruturas para o polímero sintetizado, conforme espectro de massas obtido por Maldi-Tof.	70
Figura26 – Termograma do polifenilfosfonato, em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	71
Figura 27 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier dos gases oriundos da degradação térmica do polifenilfosfonato, em função da temperatura.....	72
Figura 28 – Detalhamento do espectro de FTIR nas temperaturas de maior valor de DTA.	73
Figura 29 – Resultados de TGA para o filme PS/PFF em atmosfera oxidativa (ar) e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese do polímero fosforado.	49
Tabela 2 – Planejamento experimental do tipo n^k para análise da influência da concentração dos iniciadores na massa molar de um polifenilfosfonato.	52
Tabela 3 – Composições mássica do filme de PS aditivado com o polifenilfosfonato para análise de capacidade retardante de chama.	55
Tabela 4 – Massa molar do polifenilfosfonato obtida para cada ensaio realizado baseado no planejamento experimental do tipo n^k para análise da influência da concentração dos iniciadores.	59
Tabela 5 – Influência do fator concentração dos iniciadores NaOH e CBTF na massa molar do polifenilfosfonato por análise de variância. .	59
Tabela 6 – Possíveis estruturas para o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona e suas respectivas massas molares.	66
Tabela 7 – Massas molares obtidas no estudo cinético de crescimento da cadeia do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico
BHDB – 4,4'-bishidroxidooxibenzoína
BTF (OH) – Hidróxido de benziltrifenilfosfônio
CBTF – Cloreto de benzil-trifenilfosfônio
CEBIME – Centro de Biologia Molecular Estrutural
DCFF – Dicloreto de fenilfosfônio
DCM – Diclorometano
DHB – Ácido 2,5-dihidroxibenzóico
DHBF – 4,4'-dihidroxibenzofenona
DMAP – 4-(dimetilamino) piridina
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
FTIR – Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia
IDT – Universidade do Extremo Sul Catarinense
LaMat – Laboratório de Materiais
LOI – Limitação de oxigênio
MALDI-TOF – Ionização por dessorção a laser assistido por matriz, tempo de voo
Mi – Massa molar igual
Mn – Massa molar numérica média
MS - Espectroscopia de massa
Mw - Massa molar ponderal média
NMP – 1-metil-2-pirrolidinona
PCFC – Calorímetro de fluxo de combustão de pirólise
PE – Polietileno
PEG – Polietilenoglicol
PFF – polifenilfosfonato
P-FR – Polímero reativo fosforado.
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PVA – Poli (álcool vinílico)
PX – Mistura de fosfato
RMN – Espectrometria de ressonância magnética nuclear
Tg – Transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
THF – Tetraidrofurano
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 JUSTIFICATIVA.....	25
1.2.1 Objetivo Geral	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 POLÍMEROS	29
2.2 RETARDANTES DE CHAMA.....	31
2.2.1 Polímeros Contendo Fósforo	32
2.2.2 Polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona.....	41
2.3 REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO	45
2.3.1 Influência da Concentração do Iniciador e do Tempo na Reação	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 REAGENTES	49
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.2.1 Otimização da concentração dos iniciadores da síntese de polimerização.....	50
3.2.2 Otimização do tempo na síntese.....	53
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO	53
3.3.1 Espectrometria de ionização por dessorção a laser assistida por matriz - tempo de voo (MALDI-TOF).....	53
3.3.2 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
3.4 ESTUDO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO	54
3.4.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) acoplado com Análise Termogravimétrica (TGA). 54	
3.5 APLICAÇÃO DO MATERIAL OTIMIZADO E ANÁLISE DE SEU POTENCIAL PODER RETARDANTE DE CHAMA EM POLIESTIRENO.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 SÍNTESE.....	57
4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS INICIADORES DA SÍNTESE NA MASSA MOLAR DO POLIFENILFOSFONATO.....	58
4.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SÍNTESE NA MASSA MOLAR DO POLIFENILFOSFONATO	62
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO	67
4.4.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	67

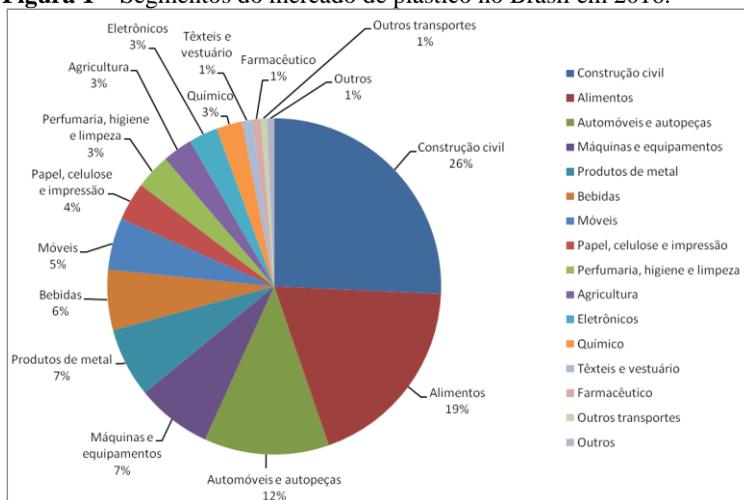
4.4.2Espectrometria de ionização por dessorção a laser assistida por matriz -tempo de voo (MALDI-TOF)	69
4.5 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIFENILFOSFONATO	71
REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

Em 2015, o Brasil empregou 322.679 colaboradores entre as 12.539 empresas no setor de transformação plástica. A linha de segmentos do mercado de plástico no Brasil, em 2016, está apresentada na Figura 1 segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). Destaca-se o segmento de construção civil, setor esse que mais utiliza plástico, representando quase um terço de todo o consumo no país.

Figura 1 – Segmentos do mercado de plástico no Brasil em 2016.



Fonte: ABIPLAST (2016).

Os materiais plásticos são utilizados em grande escala em diversas áreas da indústria e é comum observar que as peças, inicialmente produzidas com outros materiais, como por exemplo, metal, vidro ou madeira, vem sendo substituídas por outras de plásticos ao longo dos anos (PASSATORE, 2013).

Segundo Piatti (2005), as propriedades peculiares aos polímeros estão relacionadas principalmente a sua alta massa molar. Quanto maiores as cadeias (macromoléculas), melhor serão as propriedades mecânicas do polímero. Assim, com cadeias formadas pelo

forte encadeamento e por serem longas, justifica sua resistência mecânica, o que possibilita que sejam utilizados na confecção de muitos objetos.

O polímero é utilizado em diversos setores, devido suas variadas possibilidades de aplicações, bem como sua variada estrutura química e, por consequência, propriedades físicas. Uma das características inerentes aos materiais poliméricos que causa um determinado grau de preocupação é sua alta inflamabilidade.

Os polímeros têm composição química baseada em cadeias de carbono, assim, sua combustão pode ser rápida, propagando-se e liberando muito calor. O processo de queima de polímeros orgânicos ocorre em cinco principais etapas: aquecimento, evolução do gás, ignição, propagação da chama e extinção (RANGANATHAN et al., 2008). Desta forma, para que se viabilize a sua utilização em algumas aplicações que exijam segurança quanto a possibilidade de combustão, se faz necessário que esse polímero apresente propriedades retardantes de chama, oferecendo maior segurança. Uma boa alternativa de desacelerar este processo é com o uso de retardantes de chama, na condição de aditivo polimérico. O retardante de chama faz com que aumente o tempo que um material polimérico leva para iniciar o seu processo de combustão ou torna a propagação da chama mais lenta, depois que já se iniciou a combustão, atuando diretamente na cinética de reação (DE PAOLI, 2017).

Atualmente o mercado de retardantes de chama é dominado por halogenados, derivados principalmente do bromo e do cloro (RAFFAN-MONTOYA et al., 2018). Esses materiais, apesar de apresentarem bons resultados como retardantes de chama, expõem fumos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana durante a sua degradação. Assim, alternativas a esse grupo de retardantes vêm sendo estudadas nos últimos anos.

Uma linha de pesquisa atual na academia sobre retardantes de chama baseia-se na utilização de polímeros contendo fósforo na cadeia principal. Um desses trabalhos foi realizado por Domingui (2015) em sua tese de doutorado. O autor sintetizou um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com propriedades capazes de promover a retardância de chama em polímeros. O autor aplicou o polímero sintetizado e caracterizado em polietileno (PE) e conseguiu prolongar o tempo de combustão, comprovando o efeito retardante de chama do polímero fosforado. Esses materiais são sintetizados por copolimerização interfacial, fazendo com que o polímero contenha fósforo na espinha dorsal. Nesse tipo de reação são utilizadas duas fases, uma orgânica para o bisfenol e uma aquosa para o sal de fosfônio. São utilizados como solventes o diclorometano e a água, respectivamente. A reação entre os

monômeros é desencadeada a partir de um iniciador na fase orgânica e um na fase aquosa.

Até o momento somente estudos referentes à influência da concentração desses monômeros na massa molar do polifenilfosfonato foram realizados (DOMINGUINI, 2015). Porém, o trabalho aponta que não foram realizados estudos sobre a cinética de reação, no que tange alguns parâmetros de síntese como, por exemplo, a concentração dos iniciadores, o tempo de síntese e sua interferência na massa molar do polímero. Durante a síntese de polimerização, onde há o crescimento da cadeia, tem-se o momento de propagação e, em determinado momento, o centro ativo se estabiliza e desaparece, definindo o tamanho da cadeia.

Considerando a relevância dos retardantes de chama a base de fósforo como uma alternativa para a indústria, o presente trabalho visa dar continuidade nos estudos de síntese de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-hidroxibenzofenona, analisando a influência do tempo de síntese e da concentração dos iniciadores na massa molar do polímero.

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar a influência de parâmetros de síntese na massa molar de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com efeito retardante de chama.

1.2.2 Objetivos Específicos

- avaliar se a concentração dos iniciadores influencia na massa molar de um polifenilfosfonato;
- avaliar se o tempo de síntese influencia na massa molar de um polifenilfosfonato;
- aplicar o polifenilfosfonato em polímero e analisar o efeito retardante de chama;
- definir os parâmetros para a melhor obtenção de massa molar do polímero.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

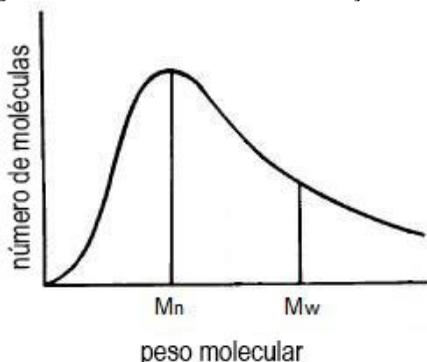
2.1 POLÍMEROS

Polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros. Muitas propriedades físicas dos polímeros são dependentes do tamanho da molécula, caracterizada por sua massa molar. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar, é de se esperar grande variação em suas propriedades (CANEVAROLO JR., 2002).

Uma das razões da grande resistência mecânica dos polímeros, o que possibilita que sejam utilizados na confecção de muitos objetos, tais como móveis, peças automotivas e peças para construção civil, é o fato dos polímeros serem constituídos de moléculas formadas pelo encadeamento de milhares de átomos. Com isso, se tornam moléculas longas e, assim, as cadeias se entrelaçam formando um emaranhado que interage fortemente (PASSATORE, 2013).

O crescimento da cadeia se dá durante a polimerização, onde a propagação, em certo momento, permite que o centro ativo se estabilize e desapareça, ocorrendo o término da polimerização e, assim, se definindo o tamanho da cadeia. A estabilização ocorre de maneira independente e diferenciada para cada cadeia, gerando cadeias poliméricas com comprimentos diferentes variando em torno de uma média, sendo necessário o conhecimento da massa molar do polímero (CANEVAROLO JR., 2002; MANRICH, 2013). A Figura 2 apresenta uma curva de distribuição normal da massa molecular de um polímero.

Figura 2 – Curva normal de distribuição da massa molecular de polímero.



Fonte: CANEVAROLO JR. (2002).

Após a polimerização, existe uma quantidade (i) de cadeias com massas molares iguais (M_i). Dentre essas massas molares, tem-se a massa molar numérica média (M_n) e a massa molar ponderal média (M_w). A M_n leva em consideração o número de cadeias com a mesma massa molar. Na massa molar ponderal média tem-se que cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média (MANRICH, 2013).

Para Cassemiro (2013), durante a síntese são as ramificações que desempenham papel crucial na melhoria da massa molar, na solubilidade e na processabilidade dos polímeros conjugados, impactando nas suas propriedades.

Para Canevarolo Jr. (2002), a necessidade do polímero apresentar massas molares bem definidas está interligada com a necessidade na aplicação. À medida que a massa molar aumenta, as cadeias formam um número maior de entrelaçamentos, aumentando a viscosidade. No processo de injeção, por exemplo, o polímero é fundido seguido de enchimento de um molde através de um pequeno orifício. Neste caso, se a viscosidade for elevada, este processo torna-se muito difícil. É necessário que o polímero tenha uma massa molar suficiente para que as suas propriedades mecânicas sejam boas.

A utilização de aglutinantes de látex acrílico, por exemplo, melhora significativamente a coalescência das partículas, resultando em melhorias como, por exemplo, maior resistência a água (MACHOTOVA et al., 2017). A possibilidade de processamento do polímero está interligada com as propriedades que este se encontra. A variação da massa molar é um fator que contribui para determinar as condições finais para o processamento.

Do ponto de vista das características tecnológicas, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Os termoplásticos podem ser fundidos e solidificados várias vezes, sem que ocorra quase nenhuma ou até mesmo nenhuma variação nas suas propriedades básicas. Por outro lado, os termofixos, por apresentarem ligações cruzadas após sofrer o processo de cura, não podem ser fundidos, pois haverá a degradação de sua estrutura química (MANRICH, 2013).

Segundo Passatore (2013), as propriedades especiais particulares aos polímeros são consequências, principalmente, de sua alta massa molecular. A importância de se conhecer a estrutura dos polímeros está ligada ao fato de que as propriedades físico-químicas e mecânicas podem variar de acordo com a organização das macromoléculas e com isso influenciam no resultado do processamento na indústria de transformação. Na injeção ou na extrusão, por exemplo, o processo é afetado devido à reorganização das macromoléculas. Quanto maiores as

macromoléculas e, conseqüentemente, maior a massa molar, melhores suas propriedades mecânicas.

São propriedades como resistência mecânica e estabilidade frente a substâncias químicas que irão determinar como o polímero vai ser utilizado. É comum na indústria de polímeros a adição de substâncias denominadas aditivos, que conferem propriedades especiais à resina polimérica.

Dentre os diversos aditivos utilizados na indústria polimérica estão os retardantes de chama, que serão melhor detalhados a seguir.

2.2 RETARDANTES DE CHAMA

Segundo Dumitrascu e Howell (2011), quando se trata de polímeros, o método mais comum para conferir resistência ao fogo é utilizando aditivos retardantes de chama. Estes proporcionam um aumento no tempo que um material polimérico leva para iniciar o seu processo de combustão ou tornam a propagação da chama mais lenta depois que já se iniciou a combustão (DE PAOLI, 2017).

Dentre os retardantes de chama, existem os inorgânicos, que são adicionados na formulação e atuam como barreira (exemplo: alumina tri-hidratada, hidróxido de magnésio, SbO_3 e compostos de boro). Porém, estes materiais quando adicionados aos polímeros apresentam baixa miscibilidade, uma vez que apresentam caráter inorgânico, promovendo mudanças indesejáveis nas propriedades físicas e mecânicas do polímero (DUMITRASCU; HOWELL, 2011). Existem os orgânicos não reativos, que não são incorporados à cadeia do polímero (compostos de fósforo, cloro ou bromo), sendo que essas moléculas atuam na fase vapor, por mecanismos de radicais livres, para interromper reações oxidativas e, assim, limitar a combustão. Porém, devido a essa característica, ocasiona a bio-acumulação no meio ambiente e causa preocupações referentes à liberação de gases tóxicos à saúde humana (RANGANATHAN et al., 2008).

Segundo De Paoli (2017), umas das alternativas mais promissoras para a substituição dos retardantes de chama halogenados são os compostos organofosforados, que podem ser incorporados diretamente a cadeia do polímero.

2.2.1 Polímeros Contendo Fósforo

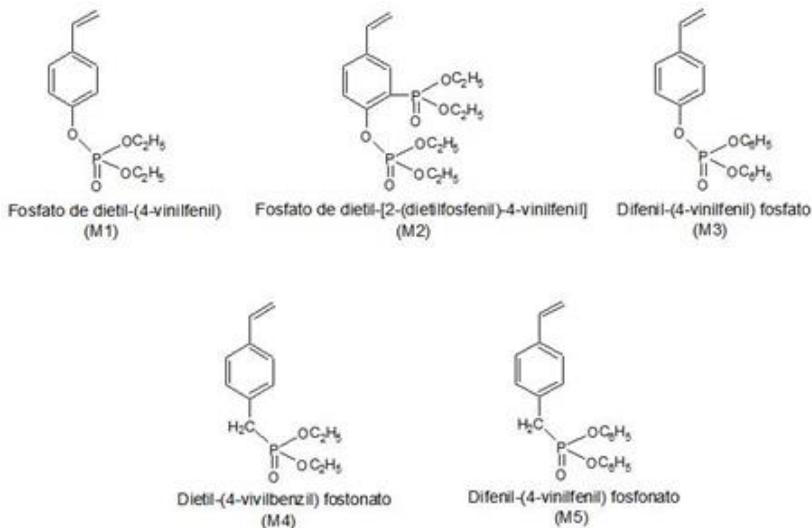
A incorporação de fósforo na cadeia polimérica produz efeitos retardantes de chama. Segundo Tai et al. (2012), os retardantes de chama contendo fósforo podem operar na fase condensada ou em fase vapor e, às vezes, agir em ambas as fases. Na fase vapor, eles atuam por um mecanismo radical para interromper a reação exotérmica e para suprimir a combustão. Na fase condensada, eles promovem a formação de uma camada carbonizada sobre a superfície do polímero, que atua como uma barreira, protegendo-o do calor e do ar.

Polímeros contendo fósforo podem ser obtidos de duas formas: enxertados na cadeia polimérica por meio da troca de um substituinte por um radical contendo fósforo (modificação química da estrutura do polímero) ou pela utilização de um monômero contendo fósforo (síntese direta de um polímero).

Diversos autores prepararam estruturas poliméricas contendo fósforos pelos métodos acima citados a fim de utilizar e avaliar seu comportamento quanto à capacidade de retardância de chama (LENS; SUN; KAGUMBA, 2017; RANGANATHAN et al., 2008; WANG; HUANG; HU, 2013; MÉNARD et al., 2015).

Com a finalidade de obter polímeros contendo fósforo como radical, Dumitrascu e Howell (2011) conduziram a síntese de monômeros reativos contendo altos níveis de fósforo que foram incorporados na estrutura do poliestireno (PS). Cinco comonômeros foram utilizados em diferentes proporções (5, 10 e 20%) em copolimerização radical com estireno. Na Figura 3 os monômeros sintetizados e utilizados na polimerização com estireno estão apresentados.

Figura 3 – Comonômeros utilizados para a síntese de derivados do estireno contendo fósforo como radical.



Fonte: adaptado de DUMITRASCU; HOWELL, (2011).

O efeito da incorporação das unidades de comonômero no poliestireno revelou resultados significantes no aumento do índice de limitação de oxigênio (LOI). O índice de limitação de oxigênio representa a taxa mínima de oxigênio na composição da base de N_2/O_2 para a combustão. São comumente utilizados para investigar a inflamabilidade de polímeros. Um comparativo da estabilidade térmica dos copolímeros foi realizado por Dumitrascu e Howell (2011) e mostrou que a incorporação do comonômero favoreceu o retardamento da chama para o copolímero.

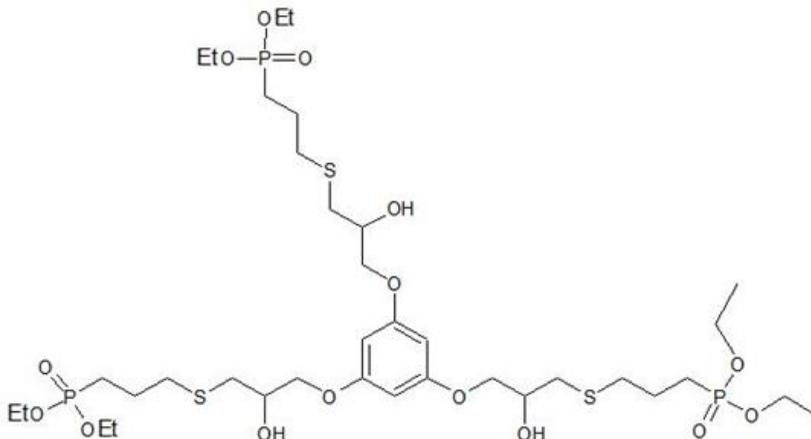
A análise térmica dos copolímeros foi realizada pelos autores Dumitrascu e Howell (2011) utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC). A temperatura de transição vítrea (T_g) de cada copolímero foi obtida a partir dos termogramas DSC. À medida que a incorporação dos comonômeros foi aumentada, menor foi o valor da T_g . O polímero passou de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuíam maior mobilidade. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra. Ou seja,

o aumento de grupos pendentes no estireno causa uma desordem na matriz polimérica, reduzindo a temperatura de transição vítrea.

Outros autores estudaram possibilidades de aditivção do polímero com organofosforados ou mesmo na síntese de um polímero contendo fósforo na espinha dorsal. É o caso de Ménard et al. (2015), que apresentam organofosforados como boas alternativas para combinação de ação (carbonização da fase condensada/eliminação de radicais na fase gasosa) e efeitos retardantes de chama. Além disso, a sua estrutura química pode ser utilizada para se adequar à matriz polimérica em que eles são incorporados. Os autores realizaram a síntese de novos aditivos e reativos, reconhecidos pelo autor como P-FR, ambos contendo fósforo. Referente à abordagem reativa, esta baseou-se em unir covalentemente a matriz e o composto.

O primeiro passo da síntese consistiu na epoxidação do floroglucinol. Após, as funções de epóxi enxertadas foram parcialmente ou totalmente abertas por um tiol, utilizando um grupo fosfonato para obter um P-FR reativo e um P-FR aditivo, respectivamente. A Figura 4 apresenta a molécula contendo fósforo na cadeia.

Figura 4 – Estrutura orgânica do floroglucinol tri-tiofosfonado (P₃SP) contendo fósforo ligado a espinha dorsal.



Fonte: MÉNARD et al., 2015.

O efeito do P-FR depende de vários parâmetros como, por exemplo, estado de oxidação dos átomos de fósforo e ação na fase condensada. A quantidade de carbono presente na superfície não alimenta a combustão e reduz a liberação de calor, diminuindo a propagação do

fogo. Além disso, a superfície formada pode proteger o material, atuando como uma barreira para o fluxo de calor e fluxo de gás.

Os autores Ménard et al. (2015) mostram que o P-FR aditivo se volatiliza no início da decomposição. Para o P-FR reativo, ao contrário, a maioria do fósforo permaneceu na fase condensada quando foi covalentemente ligado a espinha dorsal do polímero. A síntese do P-FR reativo transforma a ligação P-H em ligação P-C, que é termicamente mais estável. Após a síntese do composto, os autores estudaram esses compostos organofosforados na forma aditiva e reativa, inserindo em uma matriz epóxi, cada uma dentro de sua abordagem de aplicação e suas funções.

Benin, Gardelle e Morgan (2014) utilizaram poliuretanos na presença de compostos fosforados através de métodos de mistura e copolimerização de solventes e estes foram então analisados para determinar se o composto contendo fósforo ainda estava presente no produto final. Os autores estudaram o uso do calorímetro de fluxo de combustão de pirólise (PCFC) para avaliar se os materiais sintetizados de fosfonato afetam na liberação de calor em um poliuretano. A preparação da amostra foi realizada em dois processos. O primeiro processo foi uma polimerização *in situ*, onde o poliuretano foi sintetizado com o composto fosforado com monômeros de poliuretano. Através desta técnica é possível que os materiais sintetizados possam ser inseridos na espinha dorsal do polímero, isso se tiver os grupos funcionais que permitem a reação com o isocianato ou diol a partir dos monômeros de poliuretano. Seguindo o método sintético utilizado, se o composto fosforado não reagir com o polímero, ou se tiver baixa propensão para reagir, ele não vai se inserir ao polímero, gerando um produto final que não apresenta efeitos sobre a liberação de calor.

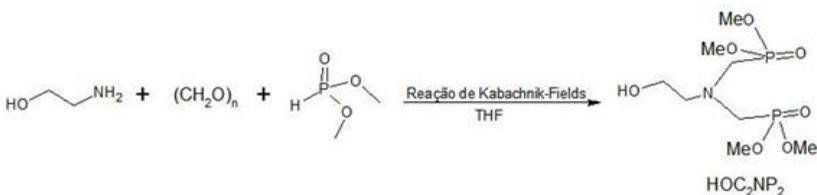
O segundo processo utilizado para preparar o poliuretano com o composto contendo fósforo foi realizado com um meio de mistura de solventes. O poliuretano é primeiramente sintetizado na ausência do composto fosforado e enquanto esse polímero está em solução, o composto é introduzido no balão, agitado por algum tempo e depois o solvente é removido.

A decomposição térmica do poliuretano puro, sem a presença do composto fosforado, foi realizada pelos autores Benin, Gardelle e Morgan (2014) utilizando análise termogravimétrica (TGA). Nesta análise, os autores apresentam que o mecanismo de degradação ocorre em duas etapas principais. Sendo a primeira entre 335°C e 470°C, onde ocorre a maior taxa de degradação e a segunda etapa em 800°C, onde o rendimento de carbonização total atinge 9%.

Na análise de PCFC realizada pelos autores, os resultados apresentaram fortes efeitos na redução da liberação de calor após a reação de policondensação com o poliuretano. O composto fosforado influenciou na curva de liberação de calor, apresentando um efeito sobre a decomposição do poliuretano.

Os autores Tai et al. (2012) utilizaram poliestireno (PS) como matriz polimérica do composto contendo fósforo AC_2NP_2 , sintetizado pela reação de Kabachnik-Fields e apresentado na Figura 5. O composto pode atuar como um mecanismo retardante de chama em fase condensada quando na presença de oxigênio.

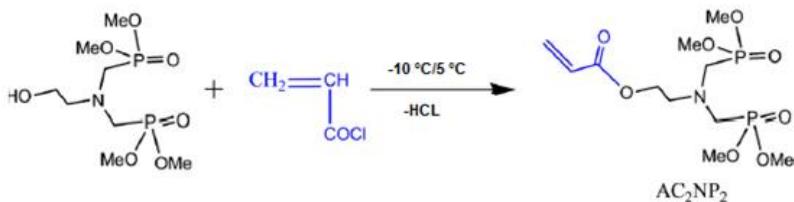
Figura 5 – Representação esquemática de uma síntese de um derivado de fósforo utilizando a reação de Kabachnik-Fields.



Fonte: adaptado de TAI et al. (2012).

Após a reação de Kabachnik-Fields, com as etapas de solubilização e secagem do solvente, obteve-se o AC_2NP_2 , conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6–Representação esquemática de uma síntese de produção de AC_2NP_2 .



Fonte: adaptado de TAI et al. (2012).

A estratégia dos autores foi utilizar compostos que sejam reativos em termos de modificação química dos homopolímeros pré-

formados ou copolimerização de monômeros. Isso implica em introduzir unidades funcionais na espinha dorsal do polímero.

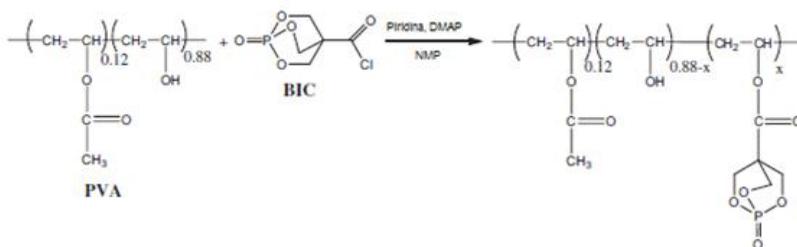
Os autores realizaram a síntese de um comonômero com o elemento ignífugo e depois o incorporaram em diferentes concentrações no PS via polimerização em solução.

A análise de FTIR mostrou que o AC_2NP_2 foi incorporado na espinha dorsal do PS e os copolímeros exibidos apresentaram inflamabilidade muito mais baixa. Nessas análises foi possível identificar as bandas características presentes nos compostos HOC_2NP_2 e AC_2NP_2 .

Os espectros de FTIR do poliestireno puro e dos copolímeros contendo PS e AC_2NP_2 mostraram que a banda de absorção de 1500 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} são atribuídas à vibração dos anéis aromáticos. Também pode ser observado que a absorção em $3060\text{-}3015\text{ cm}^{-1}$ corresponderam ao C–H de anéis aromáticos. Para os copolímeros, várias absorções de bandas apareceram. Faixas fortes em 1730 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} são atribuídos à vibração de estiramento de C–O e P–O. Enquanto a absorção em 1254 cm^{-1} é atribuída à P=O. Esses resultados sugerem que o teor de fósforo, a partir do composto AC_2NP_2 , foi introduzido com sucesso na cadeia do PS.

Para os autores Saucă, Giamberini e Reina (2013), a ideia de obter polímeros contendo fósforo foi obtida por modificação química do poli (álcool vinílico) (PVA) através da reação com um reagente contendo fósforo. A base de fósforo introduzida foi 1-oxo-2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo [2.2.2] octano (BIC), conforme apresentado na Figura 7. Os autores também utilizaram piridina, 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) e 1-metil-2-pirrolidinona (NMP).

Figura 7 – Representação esquemática de modificação química do poli (álcool vinílico) com BIC.



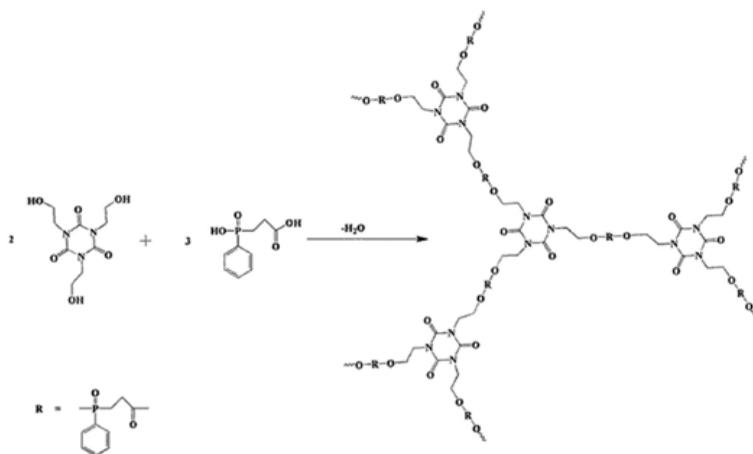
Fonte: adaptado de SAUCĂ; GIAMBERINI; REINA (2013).

Essa ideia de utilizar compostos reativos é valorizada pelos autores. Os compostos reativos podem ser incorporados covalentemente

ao sistema polimérico, na espinha dorsal, o que permite a eles transmitir permanentemente a propriedade de ignifugação.

Duanet al. (2016) apresentaram um novo polímero ramificado contendo fósforo através da síntese de reação de esterificação de isocianurato de tris (2-hidroxiethyl) e 2-ácido carboxiethyl (fenil) fosfínico adicionado em polipropileno (PP) juntamente com polifosfato de amônio. Na Figura 8 a síntese do novo polímero contendo fósforo na espinha dorsal é apresentada.

Figura 8 – Representação esquemática da síntese do polímero contendo fósforo na cadeia.



Fonte: DUAN et al., (2016).

Os testes de queima vertical (UL-94) e índice de limitação de oxigênio (LOI) dos compósitos de polipropileno foram realizados a fim de avaliar suas propriedades retardante de chama. Pode-se ver que o polipropileno tem uma LOI muito baixa, próxima a 17%. Quando sintetizado 80% de polipropileno com 20% de polifosfato de amônio ou 80% de polipropileno com 20% de polímero hiperramificado contendo fósforo, os autores só conseguiram atingir uma LOI de 22%, indicando uma eficiência limitada de retardante de chama quando aplicado a polifosfato de amônio ou polímero hiperramificado contendo fósforo. No entanto, com a combinação de polifosfato de amônio e polímero hiperramificado contendo fósforo, a LOI aumenta. Para 80% de polipropileno com 15% de polifosfato de amônio e 5% de polímero hiperramificado contendo fósforo há um aumento do LOI para 28%. Um aumento adicional para 30% do LOI pode ser obtido para 80% de

polipropileno com 10% de polifosfato de amônio e 10% de polímero hiperramificado contendo fósforo, indicando que um apropriado índice de polifosfato de amônio e polímero hiperramificado contendo fósforo é capaz de agir de forma mais eficiente da retardação das chamas.

No teste de queima UL-94, o PP apresentou o fenômeno de gotejamento. Com polifosfato de amônio ou polímero hiperramificado contendo fósforo introduzido no compósito, ainda há o comportamento severo de gotejamento. No entanto, a combinação de polifosfato de amônio e polímero hiperramificado contendo fósforo mostrou forte extinção e pode ser classificado como V-0. Os resultados indicam que o sistema polifosfato de amônio/polímero hiperramificado contendo fósforo exibe efeito sinérgico significativo.

Segundo Wang, Huang e Hu (2013), uma mistura de fosfato (PX) foi preparada pela reação de ácido fosfórico e fosfato de pentaeritritolbíclico (PEPA, 1-oxo-1-fosfato-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]-4-hidroximetil octano). Posteriormente, PX é copolimerizado com PEG200 para formar uma nova solução contendo polímero fosforado (apresentado por PX-co-PEG).

A utilização de compostos de fósforo quando inseridos na matriz polimérica pode interferir nas suas propriedades mecânicas. Com o objetivo de utilizar esses compostos na matriz, porém sem interferir nas propriedades, os autores estudaram superar as deficiências acima mencionadas utilizando baixo teor molecular de fósforo. O efeito ignífugo dos polímeros depende da quantidade, da posição dos átomos de P presentes na cadeia do polímero e da natureza e estrutura do polímero. Os autores observaram que os polímeros contendo fósforo em estruturas cíclicas mostraram retardamento de chama melhorado e boa estabilidade termo-oxidativa.

O polietilenoglicol (PEG) foi introduzido na estrutura polimérica a fim de melhorar sua solubilidade em água e etanol. O ácido fosfórico foi usado para reagir com PEPA para sintetizar um tipo de fosfato. PX então foi copolimerizado com PEG200 para alcançar o composto oligômero com duas moléculas de PX e três moléculas de PEG.

Os resultados experimentais do teste de proteção contra incêndio indicaram que depois de aplicado o PX-co-PEG o tempo foi significativamente estendido de 84 s para 954 s. A estabilidade térmica de PX e de PX-co-PEG e da mistura de PX e PEG200 (na razão molar 1:1) foram investigadas. Conforme análise nas curvas TGA, é possível observar que o mecanismo de decomposição de PEPA ocorre em quatro estágios. A primeira etapa em 50-174°C, onde as principais mudanças foram consideradas como do P-O-C pelo mecanismo do íon de carbono,

destruindo a estrutura bicíclica. Para a mistura PX/PEG não houve um ponto significativo na TGA que se para o primeiro e o segundo estágios. Devido à decomposição de alguma parte de PEG200 a cerca de 200°C nesta mistura, a decomposição de PX nesta fase foi sobreposta.

Para Ranganathan et al. (2008), a preocupação com a saúde humana associada com os retardantes de chama contendo bromo é o que motiva os pesquisadores a desenvolverem pesquisa com polímeros resistentes ao fogo, porém isentos de halogênios. Os retardadores de chama não halogenados atuam na fase condensada, formando uma camada sobre a superfície do material, funcionando como uma barreira térmica e inibindo a degradação do material. Neste contexto, os autores Ranganathan et al. (2008) realizaram o estudo através de pirólise cromatográfica em gás e espectrometria de massa da decomposição térmica de 4,4'-bishidroxidooxibenzoína (BHDB)-poliarilatos, polifosfonatos e o poli(arilato-co-fosfonato). A BHDB-polifosfonato apresentou três etapas de decomposição, iniciada pela degradação de unidades de desoxibenzoína seguida pela decomposição das unidades fenilfosfonatos. Os autores confirmaram que a presença de fósforo induziu um efeito sinérgico com isoftalato rico em oxigênio e unidades de desoxibenzoína. Isso elevou a produção de resíduos carbonáceos quando submetidos a combustão da ordem de 58%.

Segundo Lens, Sun e Kagumba (2017), os fosfonatos possuem a capacidade de atuar como retardadores de chama, substituindo os halogenados. Eles inibem a ignição, retardam a propagação do fogo, reduzem a produção de fumaça que pode ser tóxica e levar a morte. Mais de 60% das formulações de plásticos retardantes de chama possuem aditivos contendo halogênio. Porém, volta-se a preocupação dos efeitos com o meio ambiente e com a saúde humana devido à toxicidade. Os retardadores de chama podem ser copolimerizados e inseridos na cadeia principal, conseguindo manter as propriedades mecânicas e térmicas do polímero. Desta forma, variando-se as condições de reação (tempo, temperatura e iniciador) é possível obter polímeros de alta massa molar.

Os autores Liang, Neisius e Gaan (2013) afirmaram que polímeros contendo fósforo são considerados eficientes retardadores de chama, pois podem exprimir tanto a fase retardante da fase condensada quanto à fase gasosa; por este motivo a importância em estudá-los. Esse mesmo resultado foi obtido pelos diversos autores acima citados.

Nesse contexto, Domingui (2015) realizou a síntese de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, bem como realizou sua aplicação como agente retardante de chamas. Da mesma forma como os demais autores, o seu polímero contendo fósforo

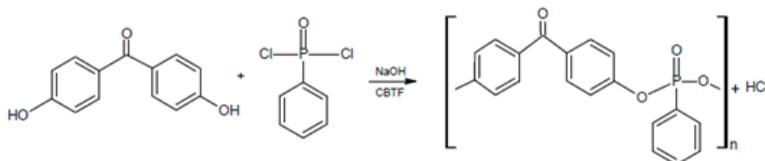
apresentou a capacidade de agir como retardante de chama. Considerando que esse trabalho originou esse estudo, o tópico abaixo melhor descreve o processo de obtenção desse polímero fosforado.

2.2.2 Polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona

No trabalho de Domingui (2015) o autor investigou o potencial de um polímero sintetizado a partir de um monômero fosforado que fornece, após uma polimerização por policondensação interfacial, um polímero contendo fósforo na espinha dorsal do mesmo. Posteriormente, o autor promoveu a adição desse polímero fosforado em uma matriz polimérica de polietileno, realizando a sua avaliação sobre a capacidade de retardar a chama. Entre as caracterizações realizadas e o teste de flamabilidade, conforme norma UL-94 ficou validada a síntese de obtenção de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, bem como sua capacidade de retardante de chama.

A síntese do polímero contendo fósforo foi realizada em um reator de vidro encamisado e ocorreu em duas etapas. A primeira consistiu em adicionar os iniciadores da reação, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e cloreto de benzil-trifenilfosfônio (CBTF), dissolvido em diclorometano (DCM), com concentração de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Após 30 min em agitação a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ foi realizada a segunda etapa, que seguiu com a adição dos monômeros 4,4'-dihidroxibenzofenona (DHBF) em concentração de $0,46 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dissolvido em (DCM) e dicloreto de fenilfosfônio (DCFF) (7,16 mmol), conforme recebido do fornecedor. A solução foi mantida em agitação durante 4 h e sob condição de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. A reação global proposta pelo autor está apresentada na Figura 9 que apresenta a obtenção do polifenilfosfonato a partir do DCFF e o DHBF.

Figura 9 – Representação esquemática da reação global de obtenção do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona

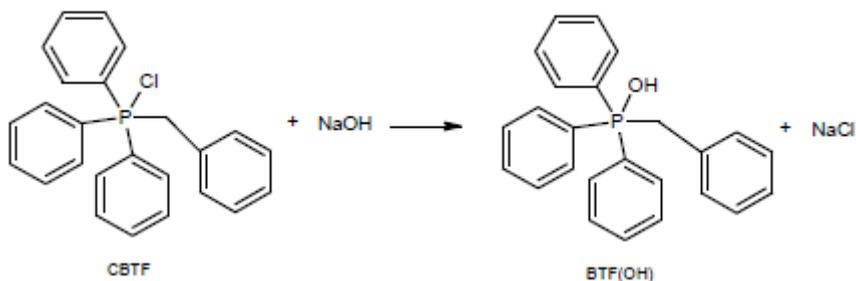


Fonte: Domingui, 2015.

O produto desta síntese foi um polímero em forma de lama, característica da polimerização interfacial, precipitado com hexano e seco em estufa com temperatura controlada entre 50 ± 1 °C.

Referente ao estudo do mecanismo da polimerização, o autor propõe que na primeira etapa da reação, apresentada na Figura 10, ocorre a substituição aniônica do íon cloreto pertencente ao CBTF pelo íon hidróxido a partir da reação com o hidróxido de sódio. 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. 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. Desta primeira etapa de reação os produtos gerados são cloreto de sódio e hidróxido de benziltrifenilfosfônio (BTF(OH)). O BTF(OH) favorece a transferência interfacial de espécies entre as fases através da diminuição da tensão superficial.

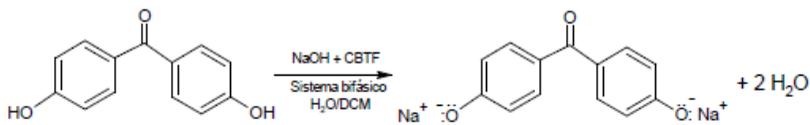
Figura 10 – Representação esquemática de substituição aniônica do íon cloreto do CBTF pelo íon hidróxido do hidróxido de sódio.



Fonte: Domingui, 2015.

Na segunda etapa da síntese, é proposta a solubilização do DHBF em DCM e sua adição à solução contendo CBTF e NaOH. Quando o íon BTF^+ 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. Quando presente na solução orgânica, o íon OH promove a desprotonação do DHBF, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Representação esquemática da reação de desprotonação do DHBF pelo NaOH em presença de CBTF.

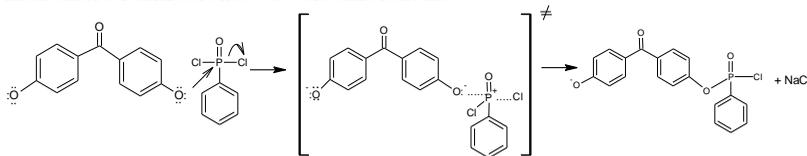


Fonte: Domingui, 2015.

O cátion Na^+ presente na fase aquosa atua como contra-íon, garantindo novamente a neutralidade entre as cargas. DHBF transforma-se em um ânion, passando a ser solúvel na fase aquosa. Concomitante a esta reação, é feita a 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 eletrodeficitário e susceptível a receber elétrons. O íon produzido na etapa de desprotonação atua como reagente nucleofílico, atacando o fósforo presente no DCFF. A Figura 12 apresenta o mecanismo de formação do monômero fenilfosfonato de dibenzofenona.

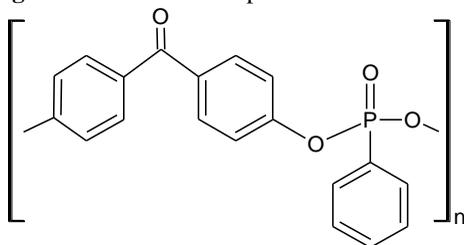
Figura 12 – Representação esquemática do mecanismo de formação do monômero fenilfosfonato de dibenzofenona.



Fonte: Domingui, 2015.

O monômero contém duas partes, uma delas vem do DHBF desprotonado, definida como M_1 , e outra oriunda do DCFF, definida como M_2 . Com dois sítios ativos, o DHBF desprotonado ataca o fósforo eletropositivo do DCFF, formando primeiramente um intermediário e, na sequência, o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Estrutura do polifenilfosfonato contendo 4,4' dihidroxibenzofenona.



Fonte: Domingui, 2015.

O autor realizou a caracterização do polifenilfosfonato a fim de avaliar a presença do 4,4'-dihidroxibenzofenona. Foram realizados os ensaios de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de ionização por dessorção a laser assistido por matriz, tempo de voo (MALDI-TOF), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

Neste estudo também foi avaliado o efeito de parâmetros de síntese na massa molar. Domingui (2015) utilizou a metodologia de planejamento experimental do tipo estrela 2^2 para estabelecer as condições experimentais. Considerando como parâmetro variável a temperatura e a razão molar entre os dois monômeros de partida, o autor concluiu que as massas molares sofrem influência. O ponto central da temperatura de reação para o planejamento experimental foi considerado de 25 °C, para temperatura mínima considerou-se 4°C e para temperatura máxima 46°C. A razão entre as concentrações do monômero DHBf (M_1) e o monômero DCFF (M_2) foi um segundo fator indicado com possível influência na massa molar do polifenilfosfonato. O ponto central foi a relação 1,0:1,0 e como máximo e mínimo foi considerada uma diferença de 50% na concentração de um dos monômeros no solvente. O tempo de reação foi de 4 h e para cada experimento variando temperatura e concentração dos monômeros foi realizada a análise de Maldi-Tof nos polímeros e obtidos os resultados de massa molar.

Os resultados apontam que a melhor situação foi obtida com uma temperatura de 4 °C e uma razão molar de 1,5:1,0 em relação aos monômeros DHBf/DCFF. Essa melhor condição foi utilizada para sintetizar o polifenilfosfonato utilizado para aditivar o polietileno, onde o mesmo foi dosado inicialmente com 20% em massa de polifenilfosfonato e homogeneizado por extrusão por duas vezes. O *masterbatch* obtido foi extrudado pelo processo balão para a produção dos filmes e

posteriormente submetido a testes de caracterização e de flamabilidade. Os resultados comprovaram a capacidade retardante de chama do material.

Mesmo com a obtenção de um resultado positivo, é possível verificar que o autor não realizou a avaliação das variáveis concentrações dos iniciadores e tempo de reação para obtenção do polifenilfosfonato. Por isso, é sugerido pelo autor essa avaliação.

2.3 REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO

A reação de policondensação é observada quando ocorre um processo de polimerização, que envolve uma reação química entre moléculas multifuncionais de monômero. A polimerização só ocorre se as moléculas que estiverem reagindo forem bifuncionais (MACHADO, 2004). Em uma reação por etapas, as cadeias em crescimento podem reagir umas com as outras para formar cadeias ainda mais longas.

Segundo Dominguini (2015), a síntese de um polímero a partir de dicloreto de fenilfosfônio e seus precursores pode ser realizada por copolimerização via policondensação interfacial, sendo que essa reação pode estar relacionada com o arranjo físico entre as fases aquosas e orgânicas durante a polimerização.

Para Behera e Suresh (2017), a policondensação interfacial é uma polimerização de crescimento em etapas entre dois monômeros dissolvidos em duas fases imiscíveis. Mano, Dias e Oliveira (2004) afirmam que essa reação ocorre por meio de uma 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.

Behera e Suresh (2017) utilizaram a técnica de policondensação para realizar a síntese de filmes para aplicações na osmose reversa. A dessalinização baseada em membrana é dominada por membranas com películas finas à base de poliamida aromática, onde a camada funcional (poliamida) é produzida pela interface da reação de policondensação entre o monômero de amina e um monômero de cloreto de iodo. O desempenho das camadas da membrana é determinado pelas condições sob as quais a camada é produzida, ou seja, condições sob as quais a reação de PI é realizada. Os autores afirmam que estudos anteriores das membranas mostraram que características importantes da membrana, tais como cristalinidade do polímero e massa molar, dependem da cinética de reação.

A policondensação foi estudada por Dhumal, Wagh e Suresh (2008), que buscaram avançar na compreensão dos mecanismos de reação, separação de fases e formação do filme, assim como entender porque as propriedades do filme são influenciadas pelas condições de preparação. A policondensação interfacial possibilita a rápida obtenção de polímeros sob condições normais de temperatura e pressão. A reação envolve uma polimerização por crescimento em etapas entre dois monômeros, cada um dissolvido em um par de fases imiscíveis, sendo que a reação ocorre na interface de duas fases imiscíveis. As propriedades, como massa molar, polidispersidade e cristalinidade afetam características importantes do polímero como, por exemplo, propriedades mecânicas, viscosidade, facilidade de processamento e permeabilidade (ILIESCU et al., 2011).

Segundo Yamamoto, Kawaguchi e Takahashi (2016), dentre os fatores que podem influenciar na polimerização estão o tempo de reação e a concentração do iniciador, sendo que podem causar alterações de massa molar e estrutura química. Domingui (2015) realizou a síntese de policondensação interfacial e comprovou que é possível obter polímero contendo fósforo em sua cadeia principal. Após a síntese o polímero foi retirado do reator em forma de “lama”, sendo necessária a sua purificação e secagem por evaporação dos solventes em estufa, restando ainda a necessidade de verificar como os fatores indicados por Yamamoto, Kawaguchi e Takahashi (2016) podem influenciar na massa molar do polímero fosforado.

2.3.1 Influência da Concentração do Iniciador e do Tempo na Reação

Os iniciadores são reagentes utilizados durante a reação de polimerização. Possuem esse nome, pois são os que iniciam a síntese e têm como função realizar a ligação química com os demais reagentes e monômeros utilizados na síntese de polimerização. Para os autores, Machado (2004) e Moreira et al. (2003), quando expostos a uma condição favorável de energia de ativação, o iniciador se decompõe, tornando-se mais eficiente, fazendo com que uma grande quantidade de radical livre seja formada, favorecendo o aumento da velocidade da reação. Porém, com essa quantidade de radical livre no meio, as cadeias poliméricas formadas são mais curtas, formando polímeros com menor massa molar devido à competição pelo monômero, sendo que o fator que diretamente influencia na taxa de iniciação é a concentração do iniciador (LU et al., 2018).

A fim de estudar a influência do tipo de iniciadores nas polimerizações, Guimarães (2010) verificou que o tipo de iniciador afeta significativamente o desempenho da reação.

Segundo os autores, Abarca (2010) e Yamamoto, Kawaguchi e Takahashi (2016), a concentração do iniciador no meio reacional influencia na massa molar e na distribuição do tamanho de partículas do polímero e os autores afirmam que é essencial a adequação deste parâmetro para obtenção do produto de forma desejada.

Yamamoto, Kawaguchi e Takahashi (2016) realizaram a síntese de polimerização via emulsão utilizando iniciador solúvel em óleo (2,2-azobis (2-metilpropionitrila) e outro iniciador solúvel em água (4,4-azobis (ácido 4-cianoaléico)). Ele comprova que à medida que a concentração do iniciador solúvel em água aumenta, ocorre o aumento do tamanho das partículas.

Para Dhumal e Suresh (2010), a policondensação interfacial, com sua característica multifásica e o envolvimento de fatores como taxas e processos de equilíbrio, traz desafios à capacidade de alcançar as propriedades desejadas do polímero. A policondensação interfacial oferece a possibilidade de produção rápida de polímeros com alta massa molar e sob condições normais de temperatura e pressão. Os autores descrevem as técnicas analíticas para conhecer o mecanismo do processo. A massa molar (comprimento da cadeia) também é importante na determinação da cristalização.

Dominguini (2015), ao realizar a síntese do polifenilfosfonato contendo fósforo na matriz polimérica, teve cuidado em analisar a interferência da temperatura de reação e a proporção da concentração dos monômeros utilizados na reação. Porém, para otimização do polifenilfosfonato, também se faz necessário a avaliação da concentração dos iniciadores, objeto deste estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritos os reagentes utilizados para a obtenção do polifenilfosfonato e os métodos aplicados. Os procedimentos experimentais descrevem primeiramente o roteiro para obtenção do polímero fosforado com diferentes proporções de iniciadores e, na sequência, o procedimento da síntese variando o tempo de reação. Serão discutidos aspectos relativos à caracterização do polímero para validação da melhor combinação de iniciadores e tempo de reação.

3.1 REAGENTES

Para obtenção do polímero fosforado, foram utilizados os reagentes químicos conforme descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese do polímero fosforado.

Reagente	Sigla	Fórmula química	Aspecto físico	Pureza (%)	Massa molar (g/mol)
Acetato de etila	$C_4H_8O_2$	$C_4H_8O_2$	Líquido	99,0	88,10
Hidróxido de sódio	NaOH	NaOH	Micropérolas	99,0	39,99
Cloreto de benzil-trifenilfosfônio	CBTF	$C_{25}H_{22}ClP$	Pó	99,0	388,9
4,4'-dihidroxi-benzofenona	DHBF	$(HO-C_6H_4)_2CO$	Pó	99,0	214,2
Dicloreto de fenilfosfônio	DCFF	$C_6H_5Cl_2OP$	Líquido	90,0	194,9
Diclorometano	DCM	CH_2Cl_2	Líquido	99,5	84,93
Hexano	C_6H_{14}	C_6H_{14}	Líquido	99,0	86,18

Fonte: a autora (2018)

Todos os reagentes foram utilizados nas condições recebidas do fornecedor. Para a preparação das soluções aquosas utilizou-se água destilada.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a síntese do polifenilfosfonato, foram seguidas as duas etapas indicadas por Domingui (2015) nas melhores condições

apontadas pelo autor, variando-se, em um primeiro momento, a concentração dos iniciadores e, em um segundo momento, o tempo de reação.

3.2.1 Otimização da concentração dos iniciadores da síntese de polimerização

Durante a primeira etapa da síntese, os iniciadores da reação, hidróxido de sódio (NaOH) e o cloreto de benzil-trifenilfosfônio (CBTF), foram diluídos em água e diclorometano (DCM), respectivamente, e adicionados no reator. O mesmo se encontrava conectado a um banho termostático, a uma temperatura de 4 °C e em agitação. A Figura 14 apresenta o reator com os reagentes durante a primeira etapa.

Figura 14 – Reator em agitação e conectado a um banho termostático a uma temperatura de 4 °C.



Fonte: a autora (2018).

Após 30 ± 1 min de agitação foram adicionados os monômeros na mistura bifásica: M_1 , considerado o 4,4'-dihidroxibenzofenona (DHBF) e, em conjunto a esta solução, o monômero M_2 , o dicloreto de fenilfosfônio (DCFF). É possível verificar na Figura 15 o reator contendo o material da síntese, após 4 h de agitação.

Figura 15 – Reator contendo o polímero fosforado após 4 h de agitação.



Fonte: a autora (2018).

Utilizou-se planejamento fatorial n^k para se analisar a influência dessas concentrações na massa molar final do polifenilfosfonato. Foram variados dois parâmetros: concentração de NaOH e concentração de CBTF, em dois níveis, fornecendo um planejamento do tipo 2^2 , com um total de quatro experimentos, sendo o ponto central o valor utilizado por Domingui (2015) e realizado em triplicata.

Os valores de concentração dos iniciadores utilizados por Domingui (2015) foram 0,7 mol/L para o NaOH e 0,2 mol/L para o CBTF. Para a concentração de NaOH utilizou-se os seguintes valores de concentração: 0,4 mol/L e 1,0 mol/L. Para a concentração de CBTF os valores utilizados foram: 0,1 mol/L e 0,3 mol/L. A Tabela 2 mostra um resumo dos experimentos realizados.

Tabela 2 – Planejamento experimental do tipo n^k para análise da influência da concentração dos iniciadores na massa molar de um polifenilfosfonato.

Experimento	Concentração de NaOH (mol/L)	Concentração de CBTF (mol/L)
1	0,4	0,1
2	1,0	0,1
3	0,4	0,3
4	1,0	0,3
5 *	0,7	0,2
6 *	0,7	0,2
7 *	0,7	0,2

* Ponto Central (realizado em triplicata).

Fonte: a autora (2018).

A solução de NaOH foi preparada com água destilada nas concentrações indicadas na Tabela 2, enquanto a solução de CBTF foi preparada com o uso de DCM como solvente.

Inicialmente colocou-se uma alíquota de 10 mL de solução aquosa e 10 mL de solução orgânica no reator, mantendo-se a agitação por 30 ± 1 min e com temperatura de 4 °C. Na sequência, adicionou-se na mistura bifásica uma solução de 4,4'-dihidroxi-benzofenona (DHBF), dissolvido em DCM, e dicloreto de fenilfosfônio (DCFF) na proporção molar de 1,5:1,0 (DHBF/DCFF).

A solução bifásica foi mantida em agitação constante por 4 h e o polímero sintetizado foi precipitado com hexano a frio. O polímero foi lavado duas vezes com água e duas vezes com hexano para remoção de impurezas e levado à estufa para evaporação dos solventes, com temperatura controlada de 50 ± 1 °C.

Para analisar a significância das variações, utilizou-se análise de variância (ANOVA), com o auxílio do software Statistica®, para um grau de confiabilidade de 95%.

3.2.2 Otimização do tempo na síntese

A fim de se analisar a influência do tempo de síntese na massa molar do polifenilfosfonato, realizou-se um estudo cinético na qual utilizou-se as melhores condições obtidas por Dominguini (2015), aliadas as melhores condições obtidas pela otimização da concentração dos iniciadores. Assim, a síntese foi realizada com concentração de iniciadores de 1,0 mol/L para o NaOH, 0,1 mol/L para o CBTF e demais condições expressas na metodologia desse trabalho.

Foram estipulados os seguintes tempos: 0,5h, 1,0h, 2,0h, 3,0h e 4,0h. Para análise dos resultados utilizou-se a técnica de Maldi-Tof.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO

A caracterização do material teve por objetivo confirmar a obtenção do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona. Para tal, utilizou-se a técnica de FTIR para confirmação de repetição da síntese já realizada por Dominguini (2015). Também foi realizado o ensaio de Maldi-Tof para a melhor condição, a fim de se verificar a máxima massa molar possível. Para tal, realizou-se a síntese do material com as melhores condições obtidas por Dominguini (2015) associadas às melhores condições obtidas nesse trabalho.

3.3.1 Espectrometria de ionização por dessorção a laser assistida por matriz - tempo de voo (MALDI-TOF)

Com o objetivo de determinar a massa molar do polifenilfosfonato foram obtidos, no Centro de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) da UFSC, os espectros de massas (MS) por MALDI-TOF. As amostras do polímero foram inicialmente dissolvidas em tetrahidrofurano (THF). Em seguida, foi aplicado 1 µL da matriz 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) sobre a placa alvo MALDI (BrukerDaltonics), aguardando-se cristalizar (formar um filme) em temperatura ambiente. As amostras do polifenilfosfonato dissolvidas foram aplicadas na placa sobre a matriz de DHB. Após a preparação da placa contendo as amostras e a matriz na concentração de 1:1, a mesma foi inserida no espectrômetro de

massa MALDI-TOF da Bruker (AutoFlex III Smartbean). Para cada espectro de Maldi-TOF leu-se o valor máximo de massa molar obtido.

O reagente peptídeo (Bruker) foi utilizado para calibrar o espectrômetro para o intervalo de 600 a 4000 Da. Os espectros de MS foram obtidos no modo de reflexão de íon positivo com 60% de laser total.

Essa metodologia foi aplicada em todas as análises de MALDI-TOF, independente da finalidade, ou seja, no estudo da influência da concentração dos iniciadores ou no estudo cinético da reação.

3.3.2 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

No Laboratório de Materiais (LaMat) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) foi realizado o ensaio de FTIR em um espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige-21) no modo transmitância e no intervalo de número de onda entre 4000 e 250 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas circulares de KBr.

3.4 ESTUDO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO

Com o objetivo de descrever o mecanismo de degradação do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofena e melhor compreender sua ação como retardante de chama aplicou-se a técnica de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier acoplado com análise termogravimétrica (FTIR/TGA). A seguir descreve-se o método utilizado nessa técnica.

3.4.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) acoplado com Análise Termogravimétrica (TGA)

A presente técnica visa organizar, em um único ensaio, a análise termogravimétrica, que apresenta a decomposição mássica do polímero e, simultaneamente, a análise, por infravermelho, da composição química dos gases de saída.

A análise de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplado foi realizada utilizando um equipamento de análise térmica diferencial e termogravimétrica

(DTA/TGA, Netzsch, STA 449 F3 Jupiter) com atmosfera de ar sintético. Esse ensaio forneceu as curvas de DTA/TGA com possibilidade de análise dos gases liberados na etapa de aquecimento por leitura em FTIR (Bruker) acoplado. Aplicou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar de 40 mL/min.

3.5 APLICAÇÃO DO MATERIAL OTIMIZADO E ANÁLISE DE SEU POTENCIAL PODER RETARDANTE DE CHAMA EM POLIESTIRENO

Com a finalidade de continuar os testes realizados por Domingui (2015) relativo às propriedades retardantes de chama do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, propõe-se nesse trabalho aplicar o polifenilfosfonato em poliestireno.

Para aplicação do PFF no poliestireno foram utilizados béqueres de 50mL e, então, adicionadas as quantidades do retardante de chama e de poliestireno indicadas na Tabela 3. Para realizar a homogeneização entre os materiais, dissolveu-se o poliestireno e o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com 10mL de acetato de etila. O solvente foi evaporado naturalmente e obteve-se, assim, os filmes de PS e PFF. A Tabela 3 apresenta os valores de composição mássica dos corpos de provas preparados.

Tabela 3 – Composições mássica do filme de PS aditivado com o polifenilfosfonato para análise de capacidade retardante de chama.

Corpo de Prova	Poliestireno (g)	Polifenilfosfonato (g)	% mássico de PFF
0	2	0	0
1	1,9	0,1	5
2	1,7	0,3	15
3	1,6	0,4	20
4	1,4	0,6	30

Fonte: a autora (2018).

Para analisar as propriedades retardantes de chama foram recortados corpos de prova de dimensão 1 × 3 cm e realizada a combustão dos mesmos, observando-se mudanças no comportamento de combustão. A fim de se ter uma melhor visualização, os resultados foram comparados a amostra de PS sem aditivação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE

Após a síntese, o polímero obtido no reator foi precipitado com hexano em temperatura ambiente. Devido ao método utilizado, o polímero é retirado do reator na forma de lama, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Polímero fosforado, em forma de lama, logo após a síntese.



Fonte: a autora (2018).

Após ser seco em estufa, o polímero ganha um aspecto mais firme, com propriedades plásticas, conforme Figura 17.

Figura 17 – Aspecto do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona após processo de evaporação dos solventes.



Fonte: a autora (2018).

4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS INICIADORES DA SÍNTESE NA MASSA MOLAR DO POLIFENILFOSFONATO

O ensaio de MALDI-TOF mostrou a formação de um polifenilfosfonato, conforme esperado, a partir da policondensação entre o bisfenol DHBf e o DCFF. A Tabela 4 apresenta os valores de massa molar obtidos em cada condição experimental.

Tabela 4 – Massa molar do polifenilfosfonato obtida para cada ensaio realizado baseado no planejamento experimental do tipo n^k para análise da influência da concentração dos iniciadores.

Experimento	Concentração		Massa Molar (g/mol)
	NaOH (mol/L)	CBTF (mol/L)	
1	0,4	0,1	2.928
2	1,0	0,1	5.617
3	0,4	0,3	1.723
4	1,0	0,3	4.609
5 *	0,7	0,2	2.928
6 *	0,7	0,2	4.273
7 *	0,7	0,2	3.937

* Ponto Central

Fonte: a autora (2018).

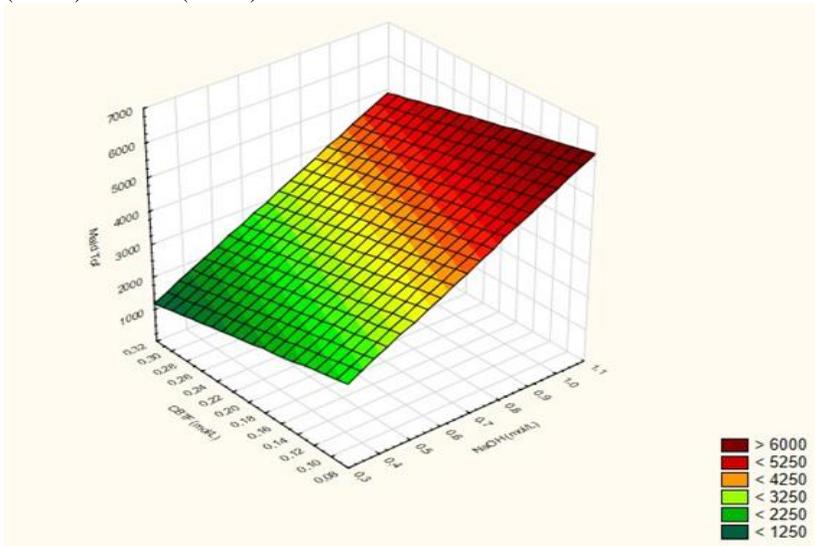
Tabela 5 – Influência do fator concentração dos iniciadores NaOH e CBTF na massa molar do polifenilfosfonato por análise de variância.

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
NaOH (mol/L)	7773153	1	7773153	23,79071	0,016472
CBTF (mol/L)	1224073	1	1224073	3,74643	0,148354
NaOH × CBTF	9699	1	9699	0,02969	0,874174
Erro	980192	3	326731		
Total	9987117	6			

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

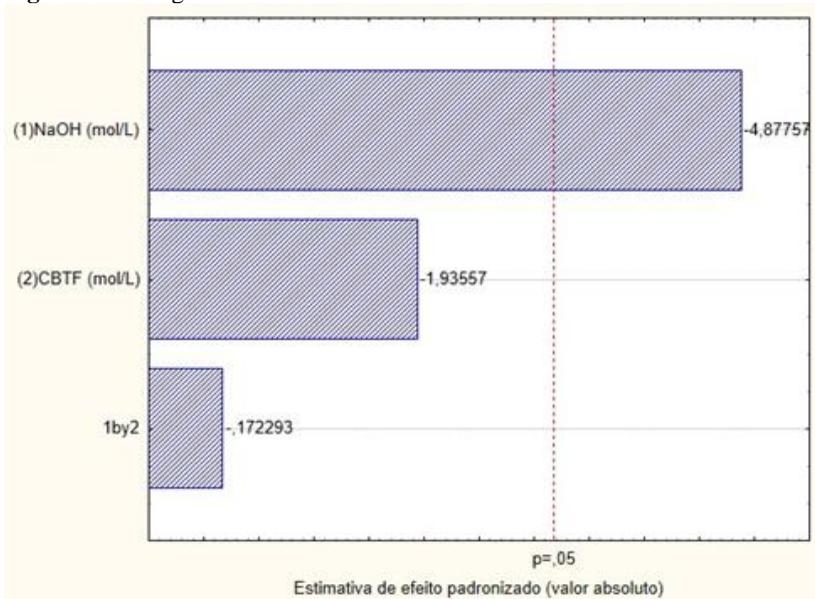
Fonte: a autora (2018).

Figura 18 – Previsão de massa molar em função da concentração de CBTF (mol/L) e NaOH (mol/L)



Fonte: a autora (2018).

Figura 19 – Diagrama de Pareto com 95% de confiabilidade



Fonte: a autora (2018).

A análise estatística dos resultados obtidos por meio do ensaio MALDI-TOF está mostrada nas Figuras 18, 19. 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 mostrado na Tabela 5.

A análise estatística mostrou que a concentração de NaOH influencia diretamente na massa molar do polifenilfosfonato, para uma significância de 95%, enquanto os demais fatores não influenciam no resultado.

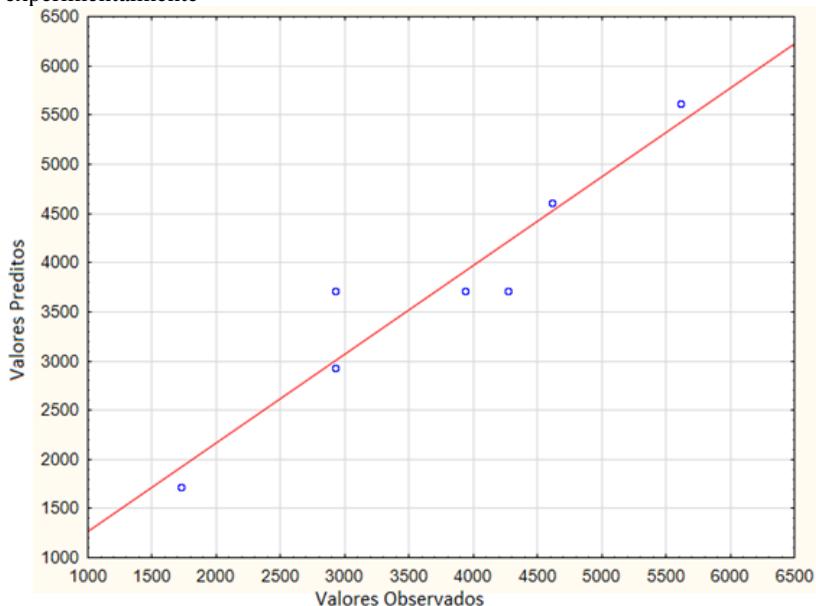
Isso vem ao encontro dos resultados apresentados por Domingui (2015). O autor afirma que o monômero DHBf é mais difícil de ser incorporado na cadeia. Logo, um aumento da concentração de NaOH favorece a reação de desprotonação do DHBf, conforme apresentado na Figura 11. Com isso, há uma maior disponibilidade de íons capazes de atacar o DCFF, conforme Figura 12.

A Figura 18 mostra a previsão de massa molar expressa em curvas de níveis. Os resultados de MALDI-TOF comprovam que quanto maior a concentração de NaOH e menor de CBTF, melhor é a obtenção da massa molar. Os resultados obtidos são massas molares da ordem de 6000 g/mol. Não foi possível observar valores de massas molares elevados, porém os resultados são positivos, pois indicam a relação entre a concentração dos iniciadores e a massa molar obtida.

A Figura 19 mostra o diagrama de Pareto resultante da análise estatística com limite de confiabilidade de 95% ($p < 1$). Nota-se que apenas a concentração de NaOH é estatisticamente significativa na síntese do polímero, confirmando a ANOVA. Isso é observado na Figura 18 quando a variação da concentração de CBTF não afeta de a massa molar do polifenilfosfonato.

A Figura 20 mostra o diagrama de valores preditos e observados com a aplicação do modelo.

Figura 20 – Previsão de massa molar versus massa molar obtida experimentalmente



Fonte: a autora (2018).

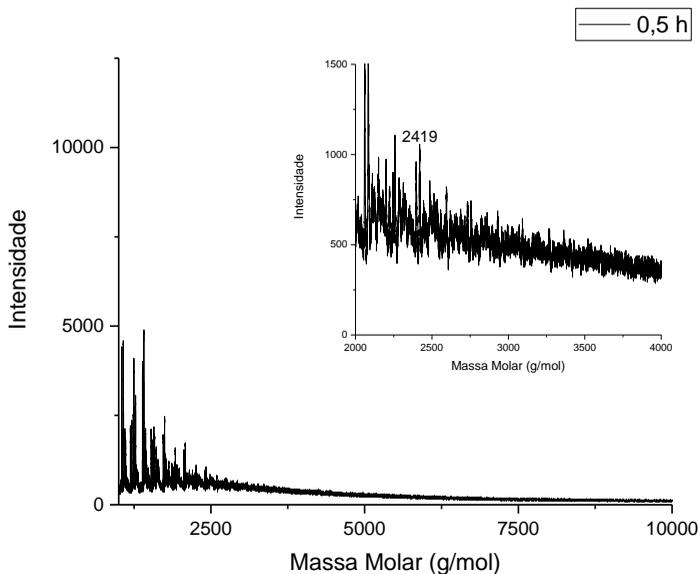
A Figura mostra um bom ajuste do modelo quadrático, com pouca dispersão. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível a síntese de um polifenilfosfonato contendo o grupo 4,4'-dihidroxibenzofenona a partir de um sal fosfônico. Partindo do processo de síntese por policondensação interfacial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

O processo de síntese mostrou que com a temperatura de 4°C e com razão molar dos iniciadores CBTF/NaOH 0,1:1,0 foi possível obter os maiores valores de massa molar para o PFF. Não há influência significativa da concentração do CBTF na massa molar do polifenilfosfonato. Com duração de 4 h, foi possível a obtenção do polifenilfosfonato com massa molar de ordem 6 a 7 mil g/mol.

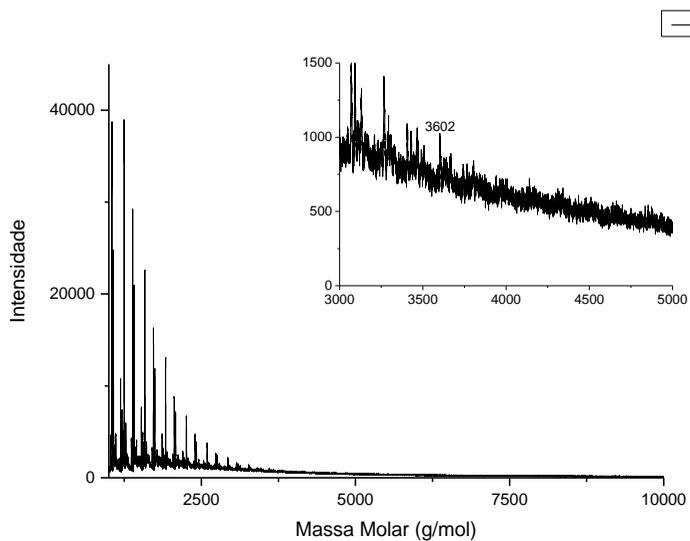
4.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SÍNTESE NA MASSA MOLAR DO POLIFENILFOSFONATO

A Figura 21 mostra os gráficos de Maldi-Tof para os seguintes tempos: 0,5h, 1,0h, 2,0h, 3,0h e 4,0h.

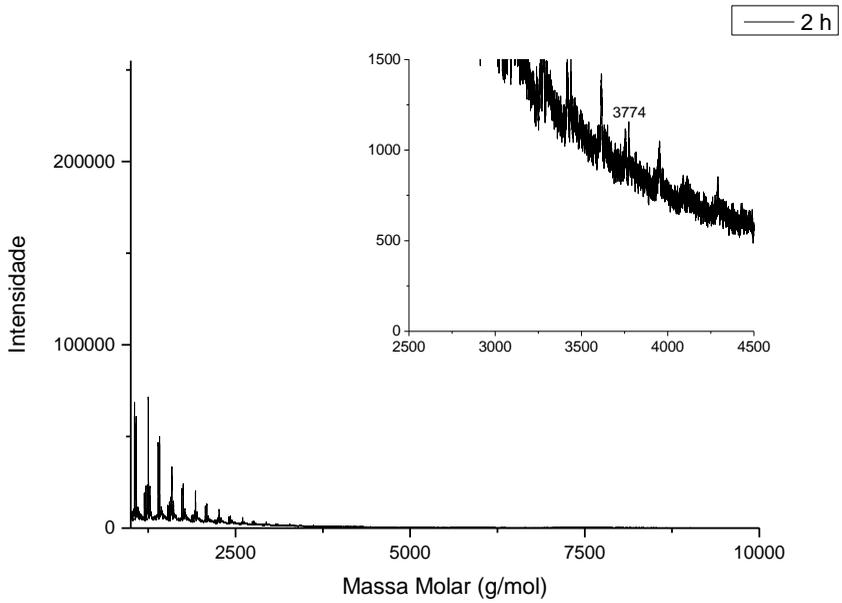
Figura 21 – Espectros de massa obtidos por MalDI-ToF para os tempos de síntese de: (a) 0,5h; (b) 1,0h; (c) 2,0h; (d) 3,0h e (e) 4,0h(1000 a 10000 Da)



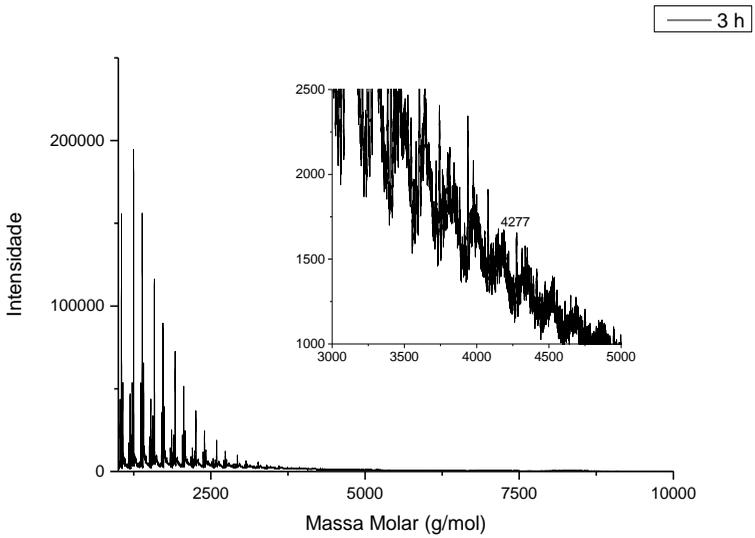
(a)



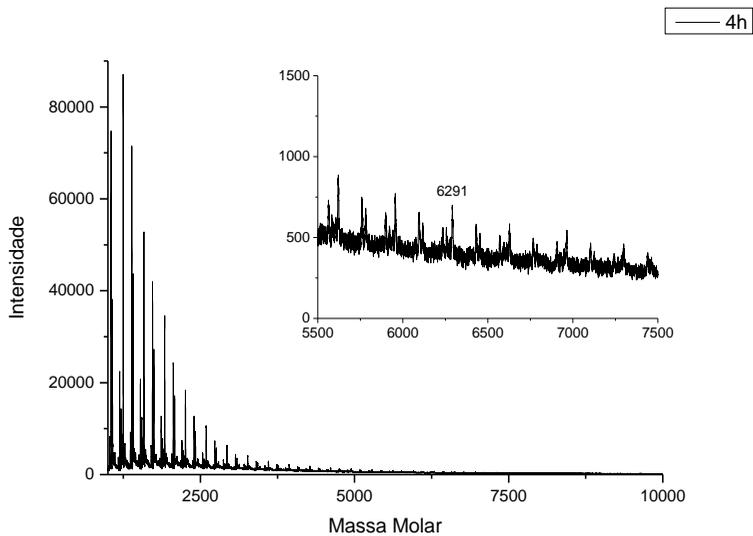
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: a autora (2018).

Analisando-se o comportamento da massa molar é possível perceber um aumento desta ao longo dos intervalos de tempo. Segundo Domingui (2015), três são as possíveis estruturas para esse polifenilfosfonato, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Possíveis estruturas para o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona e suas respectivas massas molares.

Configuração	Estrutura	Massa Molar (g/mol)
$(M_1M_2)_n$		$336 \cdot n + 18$
$M_2(M_1M_2)_n$		$336 \cdot n + 158$
$(M_1M_2)_nM_1$		$336 \cdot n + 214$

Fonte: adaptado de Domingui (2015).

A Tabela 7 mostra os valores de massa molar obtidos nos tempos avaliados, a possível configuração localizada e o número de repetições n dos monômeros.

Tabela 7 – Massas molares obtidas no estudo cinético de crescimento da cadeia do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona

Tempo (h)	Massa Molar (g/mol)	Configuração Provável	Valor de n
0,5	2.419	$(M_1M_2)_n$	7
1	3.602	$(M_1M_2)_nM_1$	10
2	3.774	$(M_1M_2)_n$	11
3	4.277	$(M_1M_2)_nM_1$	12
4	6.291	$(M_1M_2)_nM_1$	18

Fonte: a autora (2018).

Analisando os resultados, percebe-se que a configuração em que se inicia com o monômero DHBF e se termina com esse mesmo monômero se sobressai nos espectros de massa. Isso não significa que as outras configurações não ocorram, porém com menos intensidade. Essa é uma informação diferente da encontrada por Domingui (2015). Em seu trabalho o autor relata a dificuldade de inserção na cadeia polimérica do monômero DHBF.

Essa mudança de padrão tem sua explicação dada pelo aumento da concentração do iniciador NaOH obtido na otimização apresentada. O NaOH tem por objetivo promover a desprotonação do monômero DHBF, conforme indicado na Figura 11. O aumento de sua concentração favorece essa desprotonação e, por consequência, o seu ataque ao centro eletrodeficitário do DCFF, conforme Figura 12. Assim, uma maior ocorrência da configuração $(M_1M_2)_nM_1$ era esperada.

No que tange ao aumento da massa molar do polifenilfosfonato, há uma lógica de crescimento das cadeias poliméricas com o passar do tempo. Para um tempo de reação de 4 h é possível observar cadeias maiores, da ordem 6 a 7 mil g/mol.

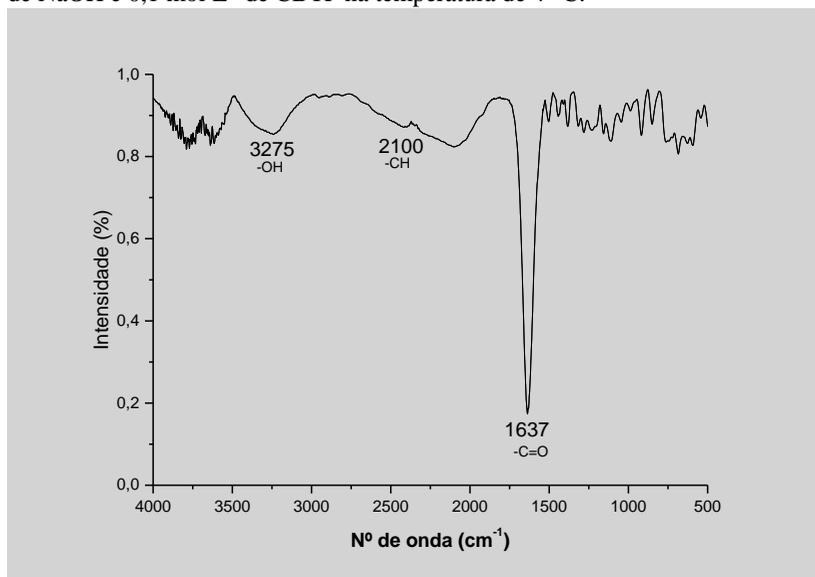
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO

4.4.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR foi obtido para identificar os picos presentes nas moléculas do produto da síntese de polimerização a fim de comprovar a formação do polifenilfosfonato.

As bandas características dos monômeros utilizados para síntese do polifenilfosfonato são conhecidas e estão identificadas na Figura 22.

Figura 22 – Espectro de FTIR obtido no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} do polifenilfosfonato sintetizado com a concentração dos iniciadores de 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH e 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CBTF na temperatura de 4 °C.

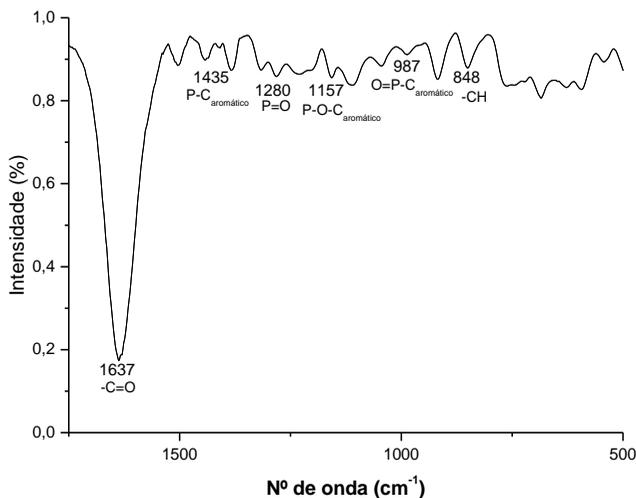


Fonte: a autora (2018).

O espectro apresenta as bandas características de modos vibracionais presentes num composto polifenilfosfonato. Os picos referentes aos reagentes utilizados na síntese também são verificados. A banda em 3275 cm^{-1} é característica dos grupos hidroxilas presentes nas extremidades das moléculas do polímero. As bandas próximas a 2100 cm^{-1} são características das ligações C-H.

A banda em 1637 cm^{-1} é característica da carbonila presente no bisfenol (DHBF). Essa é intensa devido a sua presença ao longo de toda a cadeia do polímero. Outras bandas são identificadas de acordo com os monômeros utilizados na síntese. A Figura 23 detalha os picos da região entre 1750 e 500 cm^{-1} .

Figura 23 – Espectro de FTIR no intervalo de 1750 a 500 cm^{-1} para o polifenilfosfonato.



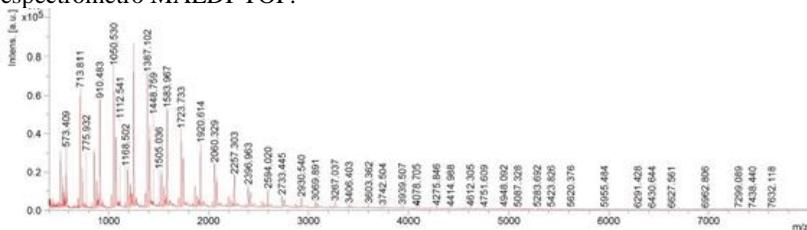
Fonte: a autora (2018).

É possível identificar bandas características das ligações P-C_{aromático} em 1435 cm^{-1} e bandas de 1280 cm^{-1} referente à ligação P=O (TAI et al., 2012). É possível, ainda, identificar a presença de uma banda em 1157 cm^{-1} que indica a formação da ligação P-O-C_{aromático}. A presença da banda em 987 cm^{-1} está associada com as ligações de O=P-C_{aromático} do polímero sintetizado. Em 848 cm^{-1} tem-se as bandas de ligação C-H presentes no polímero. Com isso, percebe-se que as ligações esperadas ocorreram, evidenciando a formação do polifenilfosfonato.

4.4.2 Espectrometria de ionização por dessorção a laser assistida por matriz -tempo de voo (MALDI-TOF)

A espectroscopia de massas foi repetida para a melhor condição a fim de se obter a confirmação da formação de um polímero. A amostra utilizada segue as condições apresentadas no início desse tópico e os resultados estão expressos da Figura 24.

Figura 24 – Espectro de massa para o polifenilfosfonato obtido por um espectrômetro MALDI-TOF.

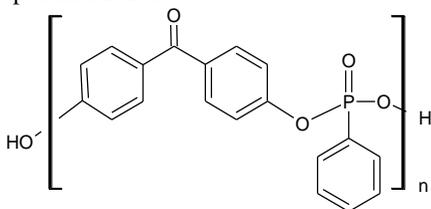


Fonte: a autora (2018).

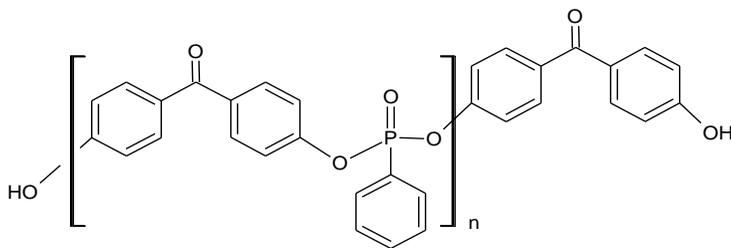
Observando-se os resultados, eles vêm ao encontro do espectro de massas apresentado na Figura 21 (e), na qual se obtêm massas da ordem de até 6 a 7 mil g/mol. A partir dos picos é possível identificar e confirmar a polimerização. Por exemplo, se analisarmos o pico em aproximadamente 4415 (m/z) este corresponde a uma molécula do tipo $(M_1M_2)_n$ com n igual a 13, representada na Figura 25(a), enquanto que em 336 g/mol acima está o pico 4751, da mesma estrutura molecular, com n igual a 14.

O pico em aproximadamente 4276 (m/z) corresponde a uma molécula do tipo $(M_1M_2)_nM_1$, representada pela Figura 25(b) e com n igual a 12, enquanto que em 336 g/mol acima estará a mesma molécula com n igual a 13, em 4612.

Figura25 – Possíveis estruturas para o polímero sintetizado, conforme espectro de massas obtido por Mald-Tof.



(a)



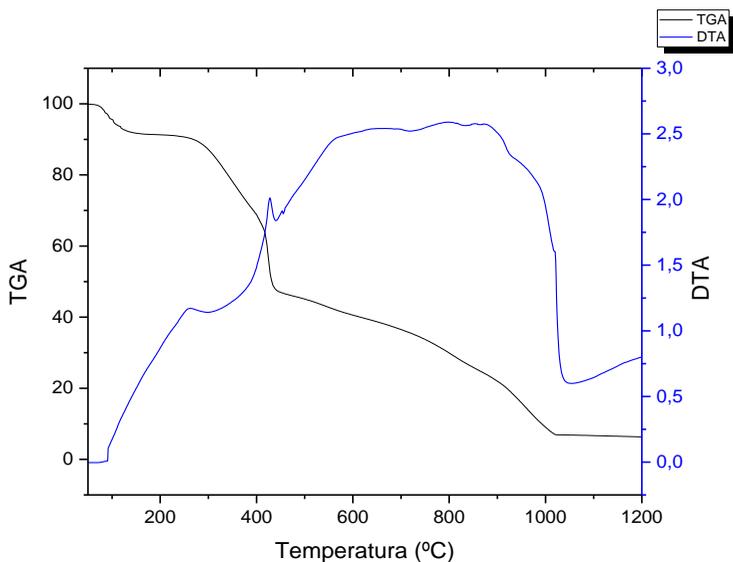
(b)

Fonte: a autora (2018).

Assim, conclui-se que o processo de otimização da síntese do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofena continuou a garantir a obtenção do material, com massas molares mais elevadas.

4.5 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIFENILFOSFONATO

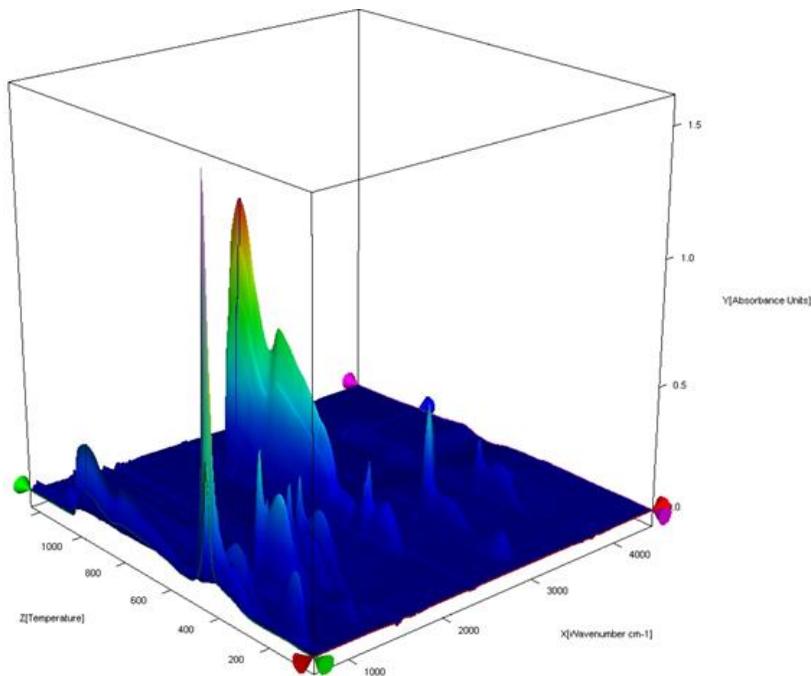
Figura 26 – Termograma do polifenilfosfonato, em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Fonte: a autora (2018).

Os resultados, no que tangem à degradação térmica do polímero fosforado, são similares aos obtidos por Domingui (2015). A Figura 27 apresenta o espectro de infravermelho obtido dos gases de saída ao longo da degradação do material fosforado.

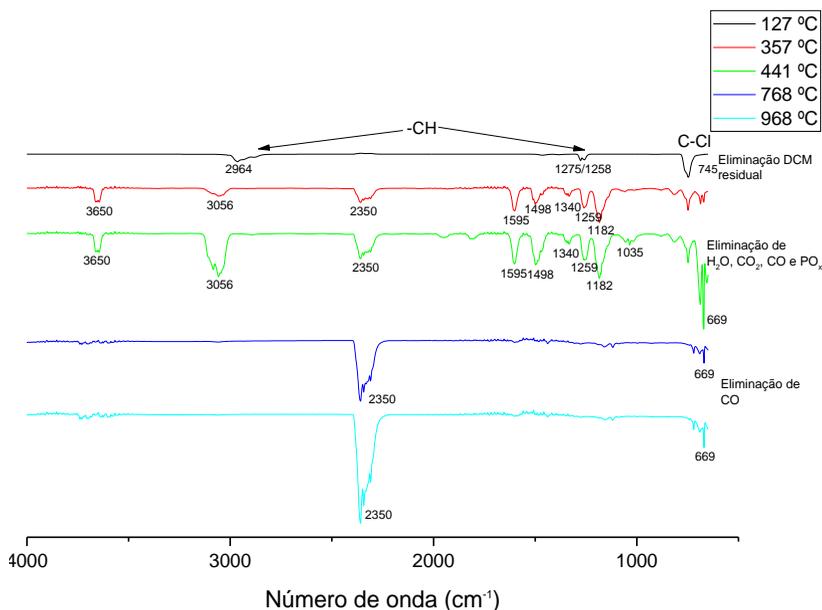
Figura27 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier dos gases oriundos da degradação térmica do polifenilfosfonato, em função da temperatura.



Fonte: a autora (2018).

A Figura 28, por sua vez, apresenta os espectros de infravermelho obtidos a partir dos gases de saída da degradação térmica para os pontos onde houve maior taxa de degradação do material fosforado, conforme DTA da Figura 26. As temperaturas onde se analisou a composição dos gases foram a 127, 357, 441, 768 e 968 °C.

Figura 28 – Detalhamento do espectro de FTIR nas temperaturas de maior valor de DTA.



Fonte: a autora (2018).

Analisando-se as Figuras 26, 27 e 28, percebe-se que a primeira degradação térmica do polímero fosforado ocorre por volta de 127 °C. O espectro de FTIR dos gases de saída apontam bandas em 2964, 1275, 1258 e 745 cm⁻¹. As três primeiras bandas são características do estiramento e dobramento das ligações C-H, respectivamente, enquanto a banda em torno de 745 cm⁻¹ é característica de ligação C-Cl. Isso indica que nesse primeiro estágio de degradação térmica tem-se a eliminação de diclorometano residual da reação (ALLAH et al., 2009). Assim, ainda não ocorre nesse momento uma degradação térmica, apenas eliminação de solvente residual.

A segunda maior taxa de degradação ocorre entre 300 e 450 °C. Trata-se da maior faixa de degradação. Nesse intervalo há dois picos de degradação: o primeiro a 357 °C e o segundo a 441 °C. Nesse intervalo, os gráficos de FTIR dos gases de saída são similares. Em 3650 cm⁻¹ percebe-se a deformação axial simétrica da ligação -OH, em 3756 cm⁻¹ a deformação axial assimétrica da mesma ligação, enquanto que em 1596

cm^{-1} tem-se a deformação angular simétrica no plano. Essas bandas são características da água, indicando eliminação da mesma ao aquecer.

As bandas em 1340 e 665 cm^{-1} são características do gás carbônico no que tange à deformação axial assimétrica, à deformação axial simétrica e à deformação angular simétrica no plano, respectivamente. A banda em 2350 cm^{-1} também pode indicar a liberação de monóxido de carbono.

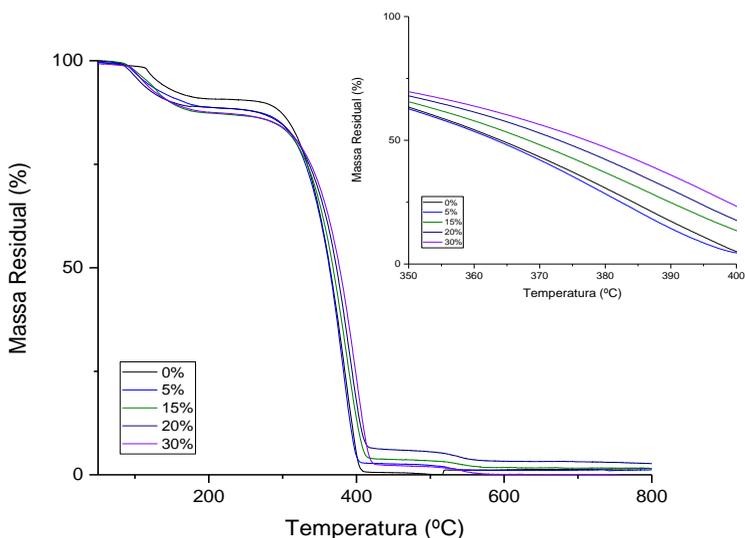
Nessa mesma faixa de degradação é possível observar as bandas características do estiramento $\text{P}=\text{O}$ em 1259 cm^{-1} , em 1182 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} , oriundas da degradação do fósforo e liberação de P_2O_5 .

Nas duas faixas de degradação seguintes, 768 e 968°C , são observadas apenas bandas características de CO . Ao final, uma massa residual é obtida, indicado a formação de cinza incombustível, também esperada para o processo, evidenciando o efeito intumescente do material durante a degradação térmica.

4.6 EFEITO RETARDANTE DE CHAMA DO POLIFENILFOSFONATO EM POLIESTIRENO

A Figura 29 apresenta o resultado da análise termogravimétrica do filme de PS/PFF em atmosfera oxidante (ar).

Figura 29 – Resultados de TGA para o filme PS/PFF em atmosfera oxidativa (ar) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Os resultados mostram que existe uma primeira curva de perda de massa próximo a 90,3 °C. Este pode estar relacionado a presença de resíduos de solventes presente na amostra, consequente do processo de solubilização em acetato de etila. Na segunda curva de perda de massa, o filme de PS puro, solubilizado sem adição do retardante de chama, inicia sua degradação acentuada a partir de 285,2 °C, tendo seu pico máximo de degradação em 315,1 °C. Esse fenômeno está associado, principalmente, à quebra das ligações C-H e corresponde a uma degradação de 84,1 % de sua massa. Para os filmes de PS/PFF (5 %) o primeiro pico da degradação térmica ocorre em temperatura de 292,3 °C. Esse pico corresponde a uma degradação de apenas 13,7% da massa total. O principal pico de degradação ocorre a 323,4 °C, com uma degradação de 78,2 % da massa. Nesse contexto, o filme de PS/PFF (5%) apresenta uma degradação próxima a degradação do filme de PS puro (78,2 %).

Para o filme de PS/PFF (15% e 20 %) a degradação térmica do PFF inicia em temperatura inferior ao PS, sendo o primeiro pico de degradação em 278,2 °C, para uma perda de massa de 13,9 %. Para o filme de PS/PFF (30 %) a degradação térmica do PFF inicia em temperatura inferior ao PS, sendo o primeiro pico de degradação em 267,5 °C, para uma perda de massa de 13,7 %.

É possível identificar que na faixa de massa residual entre 75% e 25 %, a taxa de degradação do PS/PFF (5 % e 15,0%) praticamente se iguala a taxa de degradação do PS. Porém, no intervalo de massa residual de 50% a 0 %, ocorre uma considerável retardância do fenômeno de degradação, para o filme contendo 30% de PFF em massa.

Ao final do processo, há a formação de aproximadamente 2,5 % de resíduo para o filme de PS/PFF (30 %). Esse resíduo é oriundo de reações de ciclização dos anéis benzênicos (DOMINGUINI, 2015).

Os autores Benin, Gardelle e Morgan (2014) e Dumitrascu e Howell (2011) utilizam da análise termogravimétrica para avaliar a retardância de chama incorporados em matriz polimérica. Dumitrascu e Howell (2011) sintetizaram monômeros reativos contendo altos níveis de fósforo que foram incorporados na estrutura do poliestireno e comprovam a partir da análise térmica, que a incorporação do comonômero favorece o retardamento da chama para o copolímero.

Nesse contexto, o resultado obtido apresenta coerência, uma vez que utilizou-se concentrações diferentes de aditivo fosforado no PS e o mesmo apresentou curvas crescentes, o que demonstra a retardância de chama.

5 CONCLUSÕES

Considerando as informações levantadas nesse trabalho, é possível concluir que a síntese do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona foi repetida com sucesso a partir dos parâmetros apresentados por Dominguini (2015), informações essas comprovadas pelos ensaios de FTIR e espectroscopia de massas por Maldi-Tof.

Durante o processo de otimização da concentração dos iniciadores percebeu-se que um aumento da concentração do NaOH melhora os resultados de massa molar, enquanto a concentração do CBTF não influencia na massa molar do polímero. Isso ocorre porque um aumento da disponibilidade de OH^- facilita o processo de desprotonação do monômero DHBF, permitindo o ataque nucleofílico ao monômero DCFF.

No que tange a otimização do tempo de síntese, verificou-se um crescente valor de massa molar do polifenilfosfonato, no intervalo de 0,5 a 4 h, sendo possível a obtenção de massas molares da ordem de 6 a 7 mil g/mol, segundo os espectros de massa obtidos por Maldi-Tof.

A análise dos gases de saída da decomposição térmica do polifenilfosfonato permitiu estudar o processo de decomposição do mesmo. Os resultados mostraram que durante o processo de degradação oxidativa há eliminação de diclorometano residual da síntese do material, além da formação de água, CO_2 e P_2O_5 .

Por fim, a aplicação do polifenilfosfonato em poliestireno em concentrações diferentes, comprova a partir da análise térmica, que quanto maior a concentração do PFF incorporado na matriz polimérica (30 %), maior é o retardamento de chama.

REFERÊNCIAS

ABARCA, Silvia Adriana Collins. **Obtenção de poliestireno expansível com retardância à chama via produção in situ**. 2010. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Associação Brasileira da Indústria do Plástico**: linha de seguimentos do mercado de plástico no Brasil. 2018. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/>>. Acesso em: 06 nov. 2017.

ALLAH, Z Abd et al. FTIR and QCL diagnostics of the decomposition of volatile organic compounds in an atmospheric pressure dielectric packed bed plasma reactor. **Journal Of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 157, p.012001-012210, 1 mar. 2009. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/157/1/012001>.

BEHERA, Subhalaxmi; SURESH, AkkihebbalK.. Kinetics of interfacial polycondensation reactions – Development of a new method and its validation. **Polymer**, [s.l.], v. 127, p.28-44, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.026>.

BENIN, Vladimir; GARDELLE, Bastien; MORGAN, Alexander B.. Heat release of polyurethanes containing potential flame retardants based on boron and phosphorus chemistries. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 106, p.108-121, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.004>.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico pra tecnológicos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 280 p.

CASSEMIRO, Sandra de Melo. **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos**. 2013. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

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 02 de outubro de 2017.

DHUMAL, Sunil S.; SURESH, A.k.. Understanding interfacial polycondensation: Experiments on polyurea system and comparison with theory. **Polymer**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.1176-1190, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.004>.

DHUMAL, S; WAGH, S; A SURESH,. Interfacial polycondensation— Modeling of kinetics and film properties. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 325, n. 2, p.758-771, 1 dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.002>.

DOMINGUINI, Lucas. **Síntese e caracterização de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com potencial aplicação como agente retardante de chamas em materiais poliméricos.** 2015. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DUAN, Lijin et al. Hyperbranched phosphorus/nitrogen-containing polymer in combination with ammonium polyphosphate as a novel flame retardant system for polypropylene. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 134, p.179-185, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.004>.

DUMITRASCU, Adina; HOWELL, Bob A.. Flame-retarding vinyl polymers using phosphorus-functionalized styrene monomers. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 96, n. 3, p.342-349, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.023>.

GUIMARÃES, Pedro Ivo C.. Estudo da Influência dos Iniciadores na Polimerização da 2-Fenil-2-Oxazolina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p.224-229, 2000.

ILIESCU, Smaranda et al. Green synthesis of polymers containing phosphorus in the main chain. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 14, n.

7-8, p.647-651, jul. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2010.07.002>.

LENS, Jan-pleun; SUN, Xiudong; KAGUMBA, Lawino. Polymeric flame retardants for reinforced thermoplastic and thermoset resins. **Reinforced Plastics**, [s.l.], p.1-4, dez. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.repl.2017.11.016>.

LIANG, Shuyu; NEISIUS, N. Matthias; GAAN, Sabyasachi. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 76, n. 11, p.1642-1665, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.07.014>.

LU, Zhili et al. Molar mass and temperature dependence of rheological properties of polymethylmethacrylate melt. **Materials Letters**, [s.l.], v. 221, p.62-65, jun. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.077>.

MACHADO, Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi. **Polimerização Via Radical Livre para Polímeros Lineares e Ramificados usando Iniciadores Mono e Difuncional**. 2004. 186 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MACHOTOVA, Jana et al. Property study of structured self-crosslinking acrylic latex binder: Effect of molar mass and particle design. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 111, p.258-266, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.004>.

MANO, Eloisa Biasoto; DIAS, Marcos Lopes; OLIVEIRA, Clara Marize Firemand. **Química Experimental de Polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher, 2004. 327 p.

MANRICH, Silvio. **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2013. 485 p.

MÉNARD, Raphaël et al. Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets comparison of additive and reactive approaches. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 120,

p.300-312, out. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.015>.

MOREIRA, José C. et al. Influência da Temperatura, da Massa Molar e da Distribuição de Massa Molar na Tensão Superficial de PS, PP e PE: Experimento e Teoria. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 13, n. 1, p.45-53, 2003.

PIATTI, Tania Maria; RODRIGUES, Reinaldo Augusto Ferreira. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió: Edufal, 2005. 51 p.

RAFFAN-MONTOYA, Fernando et al. Screening flame retardants using milligram-scale flame calorimetry. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 151, p.12-24, maio 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.018>.

SAUCĂ, Silvana; GIAMBERINI, Marta; REINA, José Antonio. Flame retardant phosphorous-containing polymers obtained by chemically modifying poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 98, n. 1, p.453-463, jan. 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.045>.

RANGANATHAN, T. et al. Thermal degradation of deoxybenzoin polymers studied by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 93, n. 6, p.1059-1066, jun. 2008. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.021>.

TAI, Qilong et al. Novel styrene polymers functionalized with phosphorus–nitrogen containing molecules: Synthesis and properties. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 134, n. 1, p.163-169, maio 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.046>.

WANG, Guojian; HUANG, Yan; HU, Xiang. Synthesis of a novel phosphorus-containing polymer and its application in amino intumescent fire resistant coating. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 76, n. 1, p.188-193, jan. 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.005>.

YAMAMOTO, Tetsuya; KAWAGUCHI, Kan; TAKAHASHI, Yuya. Particle size control in the soap-free emulsion polymerization of styrene by an oil-soluble initiator with a weakly acidic water-soluble initiator. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 502, p.1-5, ago. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.048>.

YOKOZAWA, Tsutomu; YOKOYAMA, Akihiro. Chain-growth polycondensation: The living polymerization process in polycondensation. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.147-172, jan. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.001>.