

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MODIFICAÇÃO DE PARTÍCULAS INORGÂNICAS COM
COMPOSTOS ORGANO FOSFORADOS PARA A APLICAÇÃO COMO
ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA EM SISTEMAS
POLIMÉRICOS.**

Claudia Bauer Visentini

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, setembro de 2014.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MODIFICAÇÃO DE PARTÍCULAS INORGÂNICAS COM
COMPOSTOS ORGANO FOSFORADOS PARA A APLICAÇÃO COMO
ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA EM SISTEMAS
POLIMÉRICOS.**

Claudia Bauer Visentini

Dissertação realizada sob a orientação da Prof. Dr. Raquel Santos Mauler e co-orientação da Dr. Susana Alcira Liberman, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, setembro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais pelo amor, dedicação e educação que me forneceram ao longo da minha vida. Aos amigos e colegas do laboratório K-212, pela amizade, camaradagem, pelas risadas, enfim, por fazer do meu ambiente de trabalho um lugar leve e descontraído. Também quero agradecer às minhas amigas e ex-colegas de graduação Bibi e Dessa pela amizade, pelo apoio e pelo tempo que passamos juntas tomando uma cerveja, desabafando e aconselhando umas às outras. Agradeço aos meus irmãos Mateus e Henrique por fazerem parte da minha vida, por me amarem e torcerem por mim, assim como eu os amo e torço por eles. Agradeço ao meu namorado Pedro, pelo suporte, compreensão, pelo carinho quando precisei, por me admirar e acreditar em mim, mas principalmente por não se colocar acima dos meus sonhos.

Agradeço à Braskem S.A. pelo material fornecido e ao senhor Mauro Alfredo Soto Oviedo pelo apoio à pesquisa. Por fim, agradeço à minha orientadora Dr. Raquel Mauler pela orientação e ensinamentos, e principalmente pelo respeito e confiança no meu trabalho.

Um Muito Obrigado a todas as pessoas que fazem do meu mundo, um mundo mais justo, mais honesto, mais feliz, mais generoso, mais educado e menos solitário...

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E OS SISTEMAS DE RETARDÂNCIA À CHAMA.	3
2.2 COMPOSTOS RETARDANTES DE CHAMA FOSFORADOS	7
2.3 OMMT.....	12
2.4 HDT	14
2.5 SÍLICA GEL.....	15
2.6 NANOCOMPÓSITOS E OS COMPOSTOS FOSFORADOS	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1 MATERIAIS	21
3.2 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS	21
3.3 ESTEQUIOMETRIA DAS MODIFICAÇÕES	22
3.3.1 HDT	22
3.3.2 OMMT	24
3.3.3 SiO ₂ gel	25
3.4 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	27
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	33
4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO RMN-P ³¹ (MAS)	35
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	42
4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO/TRANSMISSÃO NO INFRAVERMELHO	46
4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS PARTÍCULAS MODIFICADAS.....	58
4.6 TESTE DE CHAMA HORIZONTAL UL-94.....	67

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS DE EVA PÓS QUEIMA.....	69
5. CONCLUSÃO	82
6. REFERÊNCIAS	83

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos modificar partículas de argilas hidrotalcita e montmorilonita e partículas de sílica gel com compostos organo fosforados, caracterizá-las e ainda testar a resistência à chama de nanocompósitos de matriz de EVA obtidos com 15% em massa dessas partículas. A caracterização das partículas modificadas foi realizada através de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Ressonância Magnética Nuclear de sólidos RMN-P³¹, Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho e Termogravimetria (TGA), enquanto os compósitos de EVA foram processados em câmara de mistura e avaliados via Teste de Chama horizontal UL-94 e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS). As modificações realizadas na sílica gel causaram uma drástica diminuição no tamanho dos aglomerados de sílica. A presença de fosfatos e fosfinatos nas partículas inorgânicas modificadas foi confirmada através de análises de RMN-P³¹ e de FTIR. As percentagens de massa residual obtidas nos termogramas confirmaram o mecanismo anti-chama em fase condensada do fosfato e em fase gás do fosfinato. A maioria dos compósitos apresentou resistência à chama de classificação HB sendo que o sistema de sílica com difenil fosfinato foi o mais eficaz no combate à chama do EVA. Visto que, comercialmente, os polímeros recebem uma grande quantidade de aditivos anti-chama (30 a 60%), o uso de 15% de aditivos nos compósitos deste trabalho indica que os resultados obtidos até então são no mínimo promissores.

ABSTRACT

The purpose of this work is to modify hydrotalcite and montmorillonite clays and silica gel particles with organo phosphorous compounds, characterize them and also test the flame resistance of nanocomposites of EVA obtained with 15% wt of these particles. The characterization of the modified particles was performed by analysis of transmission electron microscopy (TEM), Nuclear Magnetic Resonance at Solid state P^{31} -NMR, X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy and Thermogravimetry (TGA), while EVA composites were processed in the mixing chamber and were evaluated by Test for Flammability UL-94 and Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS). The changes made in the silica gel caused a drastic decrease in the size of silica clusters. The presence of phosphates and phosphinates in the modified inorganic particles was confirmed by P^{31} -NMR analysis and infrared spectroscopy. The percentages of residual mass in thermograms confirmed the condensed phase flame retardant mechanism of phosphate and gas phase mechanism of phosphinate. Most composites showed the HB classification of flame resistance and the system silica with diphenyl phosphinate was the most effective in combating EVA flame. Since, polymers usually receive a large quantity of anti-flame additives (30 to 60%), the use of 15% wt of additives in the composites of this study indicate that the results are promising.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade sofre diariamente com a perda de bens e de vidas devido às tragédias envolvendo casos de incêndios. É por esse motivo que o estudo envolvendo a proteção de materiais contra o fogo tem sido um empreendimento científico por um longo tempo. No entanto, o uso de aditivos retardantes de chama para materiais poliméricos foi desenvolvido em estudos mais recentes, visto que os polímeros sintéticos modernos começaram a ser desenvolvidos no início do século XX.

Nos últimos anos o poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA vem substituindo os polímeros convencionais utilizados como revestimento de cabos elétricos, caracterizados por emitirem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos (substâncias halogenadas) durante a queima. No início, os materiais de isolamento elétrica não halogenados foram desenvolvidos para aplicações específicas, como submarinos, navios e metrô, mas atualmente, as normas ABNT NBR 5410 e a ABNT NBR 13570 obrigam a sua aplicação em locais de grande afluência de pessoas, como aeroportos, hospitais, shoppings e em prédios altos, onde a fuga é dificultada em caso de incêndios.

Em alguns casos, o material retardante de chama pode auto-extinguir a chama depois de ter sido inflamado. O termo retardante de chama pode ser usado para quaisquer aditivos que forneçam ao polímero uma maior resistência à chama, ou por qualquer polímero que demonstre a capacidade de retardar o avanço do fogo quando inflamado.

Contudo, existem algumas categorias gerais de retardantes de chama em uso hoje, incluindo compostos halogenados, compostos à base de fósforo, sistemas de proteção intumescentes, cargas minerais, silício e óxidos inorgânicos, além de sistemas de nanocompósitos de polímeros, e sistemas interfaciais compostos por componentes múltiplos.

Os primeiros aditivos retardantes de chama a serem desenvolvidos foram os aditivos a base de halogênios, eficazes no combate à chama por um longo tempo. No entanto, há uma tendência contínua para o desenvolvimento de materiais não halogenados. Um ponto seriamente negativo no uso desses aditivos é que a sua queima produz fumaça com altos níveis de gases tóxicos e corrosivos. Durante um incêndio, a intoxicação por fumaça é uma das principais causas de morte. Dessa maneira, o desenvolvimento de retardantes de chama não halogenados tem crescido exponencialmente na literatura aberta, bem como na literatura de patentes.

Uma das alternativas para os sistemas halogenados é o uso de compostos organofosforados. Nos últimos anos, esses compostos vêm sendo utilizados como aditivos ou reativos retardantes de chama em uma ampla variedade de sistemas poliméricos. Existe um vasto

número de compostos organofosforados, tais como fosfinas alifáticas e aromáticas, óxidos de fosfina, fosfitos, fosfatos, fosfinatos, ésteres de fosfonatos e sais de fosfônio. Geralmente, os polímeros recebem uma grande quantidade de aditivos anti-chama, cerca de 30% em massa, a fim de obter uma significativa resistência à chama. No entanto, essa alta quantidade de carga provoca um deterioramento nas propriedades mecânicas do polímero.

Em muitos casos, misturas de espécies diferentes de retardantes de chama podem melhorar o desempenho do material sem a necessidade de adicionar grandes quantidades de aditivos. Diversos trabalhos a respeito da modificação de nanopartículas inorgânicas com compostos fosforados, por exemplo, vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos (Huang et.al. 2013, Aowda et.al. 2010, Zhang et.al. 2012, Huang et.al. 2012, Ye et.al. 2008, Du et.al. 2006 e Chen et.al. 2011). O sinergismo proveniente desse sistema tem a capacidade de tornar a matriz polimérica mais resistente à chama, utilizando uma pequena quantidade de aditivos. É por esse motivo, que os nanocompósitos são considerados promissores na busca de um material que apresente uma combinação de boas propriedades mecânica, térmica e de resistência à chama.

As nanoargilas, como a montmorilonita e a hidrotalcita, são convencionalmente modificadas através da troca do íon interlamelar da argila pelo íon que possui o composto fosforado. Contrariamente aos trabalhos publicados na literatura, no presente trabalho as modificações foram realizadas através de reações com os grupos hidroxilas presentes nas partículas inorgânicas, ou seja, os compostos fosforados foram ligados covalentemente à superfície das partículas. A modificação através da troca iônica limita a quantidade inserida de substância fosforada, levando a uma pequena proporção de fósforo por grama de argila. A utilização dos grupos hidróxidos presentes nas argilas e/ou nos modificadores orgânicos para a reação com os compostos fosforados, permite a inserção de uma maior quantidade de fósforo por grama de argila.

O objetivo deste trabalho consiste em modificar, com compostos organo fosforados, e caracterizar partículas de argila hidrotalcita, montmorilonita e partículas de sílica gel para a aplicação como aditivos retardantes de chama em sistemas poliméricos. Além de testar a propriedade anti-chama de nanocompósitos de EVA obtidos com essas partículas modificadas, utilizando uma concentração em massa de 15%.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E OS SISTEMAS DE RETARDÂNCIA À CHAMA.

O termo “retardante de chama” não significa que o material não irá queimar, significa que este irá apresentar certa resistência à queima¹. O material anti-chamas pode auto extinguir depois de ser inflamado ou simplesmente pode queimar lentamente. Esse termo pode ser usado para quaisquer aditivos que forneça a um polímero resistência à chama, ou para qualquer polímero que apresente a capacidade de retardar o crescimento da chama quando inflamado.

A figura 1 apresenta um esquema que representa o ciclo de combustão de um polímero. Primeiramente, combustíveis voláteis fornecidos pelo polímero se misturarão com a atmosfera oxidante. A temperatura acima do ponto de ignição provocará a ignição da mistura. Parte do calor liberado pela chama será conduzida ou irradiada de volta para o polímero, onde provocará mais degradação estabelecendo um ciclo de combustão¹.

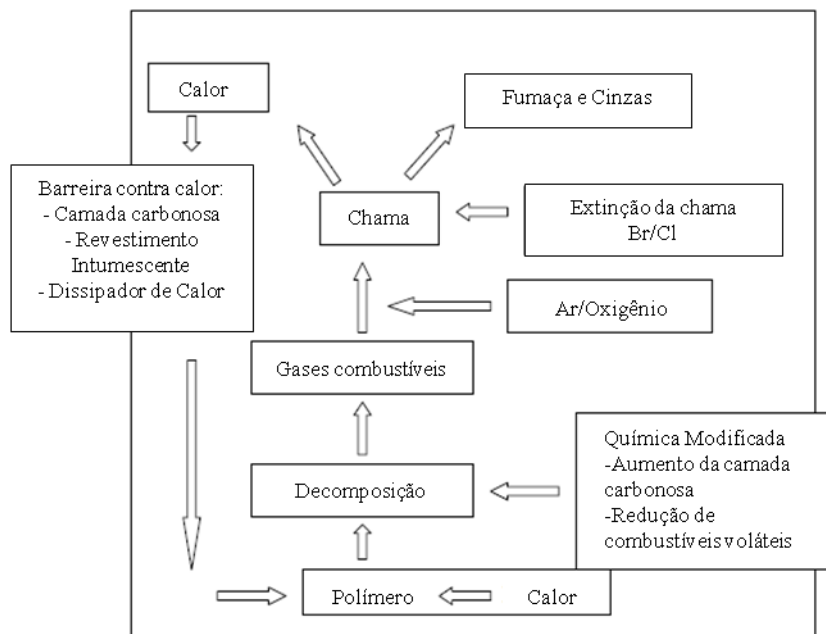


Figura 1. Representação esquemática do ciclo de combustão de um polímero e as zonas onde podem ocorrer a retardância à chama (modificado de Wilkie 2010).¹

Os processos de degradação, bem como a resistência à propagação da chama de um material polimérico estão diretamente relacionados com a sua estrutura molecular. Sendo assim, a degradação pode ocorrer de várias maneiras: A clivagem pode ocorrer sucessivamente a partir das unidades monoméricas finais de cadeia, randomicamente ao longo da cadeia ou nos

grupos laterais que não pertencem à cadeia principal². Além disso, ligações cruzadas entre cadeias também podem se formar durante a degradação.

A degradação polimérica é mais rápida em atmosfera oxidante devido às reações que ocorrem entre o oxigênio e os radicais de carbono produzidos no início do processo. A presença de radicais do tipo RO provoca um aumento na concentração de radicais alquilas R que por sua vez aumentam a ocorrência de cisões de cadeia e a formação de ligações cruzadas. Na figura 2 está apresentado o esquema de Bolland e Gee^{3,4} que explica as reações de oxidação em cadeia de poliolefinas.

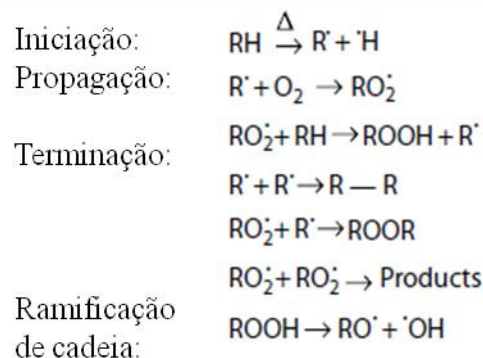


Figura 2. Esquema de Bolland e Gee para a oxidação de polímeros (RH).

Na presença de calor, as ligações mais fracas de um polímero serão as primeiras a quebrar e, portanto determinarão o caráter geral da degradação seguinte. A presença de ramificações, insaturações e átomos de oxigênio na cadeia principal são fatores que diminuem a estabilidade térmica do polímero enquanto que a presença de anéis aromáticos, elevado peso molecular e ligações cruzadas possuem efeito contrário.

Os produtos orgânicos voláteis liberados durante a degradação (eteno, por exemplo) alimentam a reação de combustão do material. No entanto, quando reações de reticulação ocorrem essas dão origem a uma camada carbonosa que pode minimizar a formação de combustíveis voláteis. Devido à complexidade e aos muitos tipos de sistemas poliméricos, foram desenvolvidos vários tipos de produtos retardantes de chama, onde cada aditivo foi adaptado para um tipo de polímero:

Retardantes de chama halogenados:

O Sistema retardante de chama mais utilizado comercialmente é o baseado em compostos halogenados. Normalmente, um composto orgânico bromado ou clorado é adicionado ao polímero durante o processo de extrusão ou estruturas halogenadas são introduzidas na cadeia polimérica através de copolimerização⁵.

As reações que ocorrem durante a combustão inicial de um hidrocarboneto estão apresentadas abaixo. A reação representada pela equação 1 aumenta a concentração de radicais enquanto que a reação representada pela equação 2 aumenta a temperatura.



O mecanismo de ação de um retardador de chama que atua na fase gás deve inibir uma ou ambas as reações, já que estas têm um efeito fundamental sobre o aumento da taxa global do processo de oxidação térmica que ocorre na chama. Os átomos de halogênios “removem” os radicais de hidrogênio presentes na chama por meio da seguinte reação⁶:

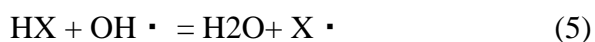


Em seguida, o radical de halogênio é removido do sistema:



Onde RH representa o gás combustível fornecido pela degradação térmica do polímero. Essa reação é responsável pela forte inibição da chama por espécies halogenadas. Visto que devido à regeneração do HX, a espécie age de modo catalítico.

Intercepções de radicais OH · também ocorrem⁷⁻¹⁰:



Os compostos halogenados são muito eficazes na redução do risco de incêndio, no entanto produzem gases tóxicos e corrosivos durante a queima do material. A pressão de órgãos ambientais e de consumidores internacionais contra o uso de retardantes de chama halogenados fez com que, ao longo dos últimos vinte anos novos sistemas retardantes de chama fossem desenvolvidos e estudados pela comunidade científica com o objetivo de substituição desses compostos¹.

Sistemas intumescentes de resistência à chama:

Um sistema retardante de chamas intumescente é um caso especial de um mecanismo em fase condensada. Nesse caso, ocorre a interrupção da combustão do polímero na sua primeira fase, ou seja, a degradação térmica com a liberação de combustíveis gasosos. O processo de intumescência resulta em uma combinação de carbonização e a formação de espuma na superfície queimada do polímero¹¹⁻¹⁵. Essa camada de espuma protege o material subjacente da ação do fluxo de calor ou das chama. Dessa forma, a camada carbonizada atua como uma barreira física que reduz a velocidade de transferência de calor e massa entre a fase gasosa e a fase condensada.

Geralmente, os sistemas intumescentes são compostos por um ácido orgânico, um formador de cinzas carbonosas e um componente que se decompõe a uma temperatura específica, permitindo o inchamento da camada carbonizada.

Em suma, uma formulação intumescente deve ser eficiente fisicamente (resistência da camada carbonizada, expansão e viscosidade) e quimicamente (estabilidade térmica e reatividade) a fim de fornecer uma proteção eficaz ao polímero¹.

Sistemas de cargas inorgânicas:

Hidróxidos metálicos (hidróxido de alumínio ou de magnésio), hidratos e carbonatos podem oferecer retardância a chama e supressão de fumaça ao material polimérico. Nesse caso, o mecanismo anti-chama ocorre através da decomposição endotérmica dessas cargas, que resfria a fase condensada e através da liberação de gases (água e/ou CO₂) que diluem e resfriam os produtos de combustão inflamáveis na fase gás. O resíduo inorgânico restante após a decomposição da carga inorgânica pode também atuar como uma barreira de isolamento térmica entre o polímero e a fonte externa de calor¹.

A desvantagem de utilizar esse sistema é a sua ineficiência, sendo necessários níveis significativos de adição de carga, a fim de alcançar resistência aceitável à combustão. Tipicamente são utilizados de 40 a 60% em massa de aditivos inorgânicos em materiais poliméricos, o que provoca uma drástica diminuição nas propriedades mecânicas do material¹⁶.

Retardantes de chama à base de silício:

Os retardantes de chama a base de silício são considerados aditivos não nocivos ao ambiente (*environmentally friendly*). Uma quantidade considerável de pesquisas tem demonstrado que a adição de quantidades pequenas de compostos de silício a uma variedade de materiais poliméricos pode melhorar significativamente a resistência à chama. Materiais de silicone apresentam taxas relativamente baixas de liberação de calor durante a combustão. Uma das causas da velocidade de combustão baixa é a acumulação de camada de cinzas de sílica na superfície do silicone^{17,18}.

Silsesquioxano oligomérico poliédrico:

O termo silsesquioxanos refere-se a estruturas de silício que tem a fórmula empírica RSiO_{3/2}, onde R pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto¹⁹. Silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) é um exemplo de composto que possui esse tipo de estrutura (intermediária entre silicone e sílica).

Moléculas de POSS podem ser incorporadas a polímeros através de mistura, grafitação ou copolimerização obtendo dessa maneira materiais nanoestruturados, com propriedades híbridas orgânica/inorgânicas. Essas partículas se decompõem principalmente através da perda parcial de seus substituintes orgânicos seguidas por reações de reticulação com a formação de uma rede SiO_xC_y .

Sílica e silicatos:

Sílica gel combinada com carbonato de potássio é um eficiente sistema retardante de chama para uma ampla variedade de polímeros, como polipropileno, nylon, poli (metacrilato de metilo) e álcool polivinílico²⁰. Existem três fatores críticos para determinar o comportamento da sílica durante o processo de combustão: A densidade e a área superficial da partícula e a viscosidade do polímero fundido. A interação entre estes fatores pode determinar se a sílica irá acumular-se perto da superfície ou submergir através do polímero fundido.²¹

Compostos de Boro:

Retardantes de chama a base de Boro possuem um amplo espectro de aplicações. Esses compostos podem agir como retardantes de chama e supressores de fumo. O mecanismo retardante de chama ocorre por liberação de água, atuando como um vidro de baixo ponto de fusão e inibindo a combustão após a extinção da chama. Além de ser retardante de chama também proporciona muitos benefícios adicionais tais como tampão de pH, inibição de corrosão, propriedades de biocida/conservantes, e assim por diante.²²

2.2 COMPOSTOS RETARDANTES DE CHAMA FOSFORADOS

A preocupação com a toxicidade de sistemas halogenados tem causado um aumento no uso de retardantes de chama a base de fósforo como alternativa para os compostos a base de halogênios. Além disso, gerou-se uma investigação ativa na identificação de novos retardantes de chama baseados em fósforo, bem como combinações sinérgicas com compostos de outros elementos retardantes de chama e com vários tipos de nanopartículas inorgânicas (filossilicatos e nanotubos de carbono).^{23,24}

O elemento fósforo, assim como o nitrogênio, possui a seguinte configuração eletrônica $3s^23p^3$ e, portanto pode completar o octeto através de três ligações sigmas. No entanto, ao contrário do nitrogênio, o fósforo pode expandir o seu octeto e realizar 5 ligações.²⁵ Grupos OPOH em oxiácidos podem unir-se entre si para formar poliácidos, espécies que contém até 17 ligações por cadeia, através de ligações -P-O-P-.

Existe um vasto número de compostos organofosforados, tais como fosfinas alifáticas e aromáticas, óxidos de fosfina, fosfitos, fosfatos, fosfinatos, ésteres de fosfonatos e sais de fosfônio.²⁶ Nos últimos anos, esses compostos vêm sendo utilizados como aditivos ou reativos retardantes de chama em uma ampla variedade de sistemas poliméricos.

Geralmente, os polímeros sintéticos recebem uma grande quantidade de aditivos anti-chama, cerca de 30% em massa, a fim de obter uma significativa resistência à chama. No entanto, essa alta quantidade de carga provoca um deterioramento nas propriedades mecânicas do polímero^{27,28}. Em muitos casos, misturas de espécies diferentes de retardantes de chama podem melhorar o desempenho do material sem a necessidade de adicionar grandes quantidades de aditivos. Isso ocorre devido ao efeito sinérgico observado entre esses sistemas, como por exemplo, em substâncias que contém fósforo-nitrogênio e fósforo-halogênios^{29,30}. Nos últimos anos tem se estudado os efeitos sinérgicos de nano argilas contendo fósforo em sistemas poliméricos, bem como os sistemas intumescentes criados a partir de compostos inorgânicos fosforados, especialmente sais de amônio e oligômeros de ácido polifosfórico³¹. Além dos compostos, o fósforo vermelho elementar é um eficiente retardante de chama, principalmente para polímeros que contém oxigênio como policarbonatos e poli(tereftalato de etileno)³².

Fosfatos e Fosfonatos:

Existem várias classes de fosfatos de amina comerciais utilizadas como retardantes de chama para uma grande variedade de polímeros. Clássicos exemplos são o ortofosfato de melamina, dimelamina-ortofosfato, e pirofosfato de melamina.

Ésteres de fosfato de ácido fosfórico pertencem a uma importante família de retardantes de chama de organofosforados³³. O trietil fosfato, que contém 17% em massa de fósforo, é utilizado comercialmente como aditivo para resinas de poliéster e em produtos celulósicos. A trioctil fosfina é empregada como retardante de chama plastificante em compósitos de vinil onde flexibilidade a baixas temperaturas é necessária.

Ésteres mistos, tais como isopropilfenil difenil fosfato e terc-difenil butilfenil fosfato, também são amplamente utilizados como retardadores de chama/plastificante em termoplásticos de engenharia e em fluídos hidráulicos³⁴. Estes ésteres geralmente apresentam baixa eficácia anti-chamas quando comparados com os respectivos triaril; no entanto, eles têm a vantagem de produzir baixa quantidade de fumaça durante a queima.

Óxidos de Fosfina:

Os óxidos de fosfina apresentam ligações hidroliticamente estáveis P-C, enquanto que a ligação P-O-C de ésteres de fosfato sofre hidrólise facilmente³⁵. Essas fosfinas também têm teores de fósforo mais elevados do que os ésteres de fosfato aromáticos correspondentes e, por conseguinte, são retardadores de chama mais eficazes. Óxidos de fosfina com grupos hidroxila tem sido utilizado na literatura para melhorar a resistência a chama do polipropileno (PP).

Retardantes de chama reativos:

Os retardantes de chama reativos são aqueles que estão covalentemente ligados à cadeia do polímero. Dessa maneira, essas substâncias permanecem imóveis na matriz polimérica e não são suscetíveis a perda por meio de migração para a superfície do polímero ou por lixiviação. Outra vantagem é que durante a síntese do polímero, os retardantes são incorporados e dispersos homogeneamente por todo o polímero a nível molecular, sendo desnecessária a incorporação de grandes quantidades de retardantes de chama. Consequentemente, as demais propriedades do polímero não são afetadas.

Mecanismos de retardância a chama:

Os retardantes de chama fosforados podem atuar na fase condensada, na fase gasosa ou em ambas as fases³⁶. A predominância de diferentes mecanismos de retardância depende das características de estrutura do polímero e do ambiente químico do fósforo, ou seja, se o fósforo está no estado elementar, se está presente em um composto, a valência e a natureza química dos grupos ligados ao fósforo.

Ações físicas e químicas ocorrem em ambas as fases, podendo envolver a inibição da chama, a perda de calor devido ao fluxo do fundido e a proteção da superfície através do acúmulo de camada carbonosa. Polímeros de etileno-vinil álcool fosforilados são considerados retardantes de chama quando comparados com os seus respectivos polímeros não modificados.³⁷ O mecanismo principal ocorre na fase condensada e envolve desidratação, a formação de ligações cruzadas e formação de camada carbonosa.

Assim como os compostos de halogênio, os retardantes a base de fósforo agem na fase gás de forma similar.^{38,39} Nesse caso, os radicais de hidrogênio e hidroxi são substituídos por radicais menos efetivos ou são neutralizados pela recombinação de radicais na fase gasosa. As ramificações e as reações em cadeia relacionadas à oxidação de hidrocarbonetos na fase gasosa são desaceleradas ou interrompidas, reduzindo a produção de calor e consequentemente inibindo a queima. A eficiência do fósforo na fase gasosa é similar ou até

superior à apresentada pelos halogênios.⁴⁰ Acredita-se que o radical PO desempenhe o papel principal (figura 3).

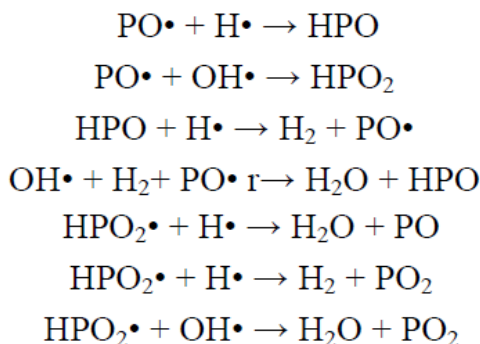


Figura 3. Possíveis substituições e combinações realizadas pelo radical PO na fase gasosa (retirado de Schartel 2010).⁴⁹

O principal pré-requisito para obter um mecanismo efetivo na fase gasosa é a volatilidade dos compostos de fósforo durante a pirólise do polímero. No entanto, muitos compostos fosforados podem se decompor e/ou reagir entre si na fase condensada. Em outras palavras, entender a pirólise na fase condensada é indispensável para entender o mecanismo de retardância à chama. A redução da eficiência de combustão é geralmente acompanhada por um aumento na produção de CO e na produção de fumaça. A conversão de CO para CO₂ é a principal reação exotérmica e principal contribuinte para a produção de calor na chama.⁴¹

O fósforo que permanece na fase condensada também contribui para a redução da chama, principalmente quando a carbonização do polímero é aumentada ou vidros inorgânicos são formados. Nesse caso, o mecanismo envolve desidratação da estrutura polimérica, que induz ciclização, reticulação e aromatização/grafitização.⁴²⁻⁴⁶ Os compostos de fósforo ou seus produtos de decomposição agem como agentes de reticulação e formam os vidros inorgânicos, como os polifosfatos.

É importante lembrar, que além da decomposição dos compostos fosforados, as suas interações e reações químicas com o ambiente na zona de pirólise também possuem grande influência no mecanismo da fase condensada. Logo, pequenas alterações no sistema podem resultar em consideráveis alterações nos mecanismos de retardância.

Conclui-se e que uma descrição detalhada da pirólise de cada sistema é a chave para a compreensão dos mecanismos e relações estrutura-propriedade e que a decomposição de estruturas contendo hetero-átomos como oxigênio ou nitrogênio proporciona uma maior oportunidade para interações específicas com os retardadores de chama contendo fósforo do que a decomposição dos hidrocarbonetos puros.

Visto que a queima de um polímero é caracterizada por uma chama estável acima da superfície, a pirólise ocorre sob condições anaeróbicas.^{47,48} Assim, a resistência à chama pode ser confirmada através de testes em cone calorimétrico ou testes de chama (UL-94), pode ser alcançada através da redução da produção de combustíveis ou do aumento da carbonização durante a decomposição térmica anaeróbica do material.

O papel dos processos termo-oxidativos se torna mais importante antes da ignição, depois da extinção da chama e para pequenas chamas. Evidentemente, estes processos são importantes para os materiais que apresentam sistemas intumescentes eficientes que evitam a manutenção da chama. Além disso, a carbonização durante a queima, a qual pode reduzir os riscos de incêndio, não deve ser confundida com a estabilidade térmica monitorizada em análise térmica. O simples aumento da temperatura de decomposição térmica não é uma abordagem retardante de fogo. Na realidade, uma grande quantidade sistemas retardantes de chama começam a decompor-se a temperaturas mais baixas do que os polímeros puros correspondentes.⁴⁹

A decomposição em duas ou mais etapas parece ser a característica mais importante em sistemas de carbonização. No entanto, a decomposição em duas etapas do polibenzimidazol (PBI) funciona como um sistema retardante de chama intrínseco, ao passo que a decomposição em duas etapas de uma mistura, tal como PC/ABS (razão 5:1), não apresenta o mesmo efeito. A razão para isso ocorrer não é que algumas etapas de decomposição produzem combustíveis e outras não. Pelo contrário, a chave para um efeito carbonizante bem sucedido é dividida em dois aspectos: A temperatura de pirólise característica da frente de pirólise que atravessa a amostra corresponde apenas a uma parte da decomposição térmica e, portanto, resulta no resíduo remanescente.⁵⁰ No caso do PBI, a temperatura de pirólise corresponde à primeira e principal etapa de decomposição, enquanto que no caso do PC/ABS a temperatura de pirólise corresponde à decomposição do PC, que é a segunda etapa principal de decomposição. O segundo aspecto chave para um efeito carbonizante efetivo é a produção de um resíduo que não esteja sujeito a condições de decomposição que possam construir uma frente de pirólise suficiente para sustentar uma chama.

Com o objetivo de investigar a influência do estado de oxidação do fósforo na eficiência da retardância a chama, diferentes sistemas de resina epóxi contendo óxido de fosfina (PO), fosfinato (PO₂), fosfonato (PO₃) e fosfato (PO₄) foram investigados durante a pirólise.^{51,52} As interações observadas entre a estrutura epóxi e os grupos fosforados causaram significantes alterações no mecanismo de decomposição: Os grupos fósforo-fenoxi incorporados na estrutura epóxi diminuíram a temperatura de decomposição, aumentaram a

eliminação de água e reduziram a perda de massa durante a principal etapa de decomposição. Os ácidos fosforados formados aumentaram a camada carbonosa. Além do carbono, P_xO_y e $P_xN_yO_z$ também fazem parte do resíduo formado à alta temperatura. Os efeitos de fase condensada foram mais fortes para o fosfato e diminuíram à medida que o estado de oxidação do fósforo também diminuiu, sendo quase imperceptível para o óxido de fosfina. No entanto, os efeitos na fase gasosa foram mais fortes para o óxido de fosfina, diminuindo com o aumento do estado de oxidação do fósforo. Resumindo, a inibição da chama foi observada e o efeito mais forte ocorreu para o óxido de fosfina, desaparecendo para o fosfato. A inflamabilidade foi ordenada da seguinte maneira: $PO < PO_3 < PO_2 < PO_4$.^{51,52}

Nos últimos anos, estudos científicos concluíram que a combinação de retardantes de chama de fósforo com outros retardantes, agentes sinérgicos ou adjuvantes podem ser utilizados para modificar e aperfeiçoar os mecanismos retardantes de chama. Os estudos indicam que não há mecanismo sinérgico conhecido para os retardantes fosforados, assim como há para os compostos de halogênio e antimônio. Contudo, vários trabalhos científicos relatam o sinergismo de retardantes fosforados com compostos de metal, boratos, cargas inorgânicas, e retardantes de chama contendo nitrogênio e fósforo.⁴⁹

Em alguns sistemas o principal objetivo é combinar diferentes mecanismos de retardância à chama. Em outros, reações químicas produzem diferentes produtos de pirólise, tais como fosfatos metálicos na fase condensada, no lugar da volatilização dos óxidos de fósforo. Dessa forma, a camada carbonosa é substituída por uma camada de vidro inorgânico. Em outros sistemas os efeitos físicos são explorados, tais como uma melhor resistência ou isolamento da camada carbonosa devido às alterações na morfologia do resíduo ou no fluxo de fusão que interfere nas propriedades de gotejamento.

2.3 OMMT

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral de estrutura laminada, pertencente à família das esmectitas, de fórmula química $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$. O tamanho de suas partículas pode variar de 0,1 μm a 2,0 μm de diâmetro tendo um diâmetro médio de 0,5 μm . Suas partículas são organizadas na forma de placas ou lâminas constituídas por uma folha octaédrica de alumina localizada entre duas folhas tetraédricas de sílica, ambas as três unidas por átomos de oxigênio, enquanto as folhas adjacentes estão unidas por forças de Van der Walls.⁵³

Nas posições tetraédricas o cátion Si^{+4} pode ser substituído pelo Al^{+3} ao passo que nas posições octaédricas o Al^{+3} pode ser substituído pelo Mg^{+2} ou Fe^{+2} ocasionando uma carga

resultante negativa. Essa carga é estabilizada por cátions metálicos (Ca^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Fe^{2+}) localizados no espaço basal entre as lamelas (figura 4).⁵³

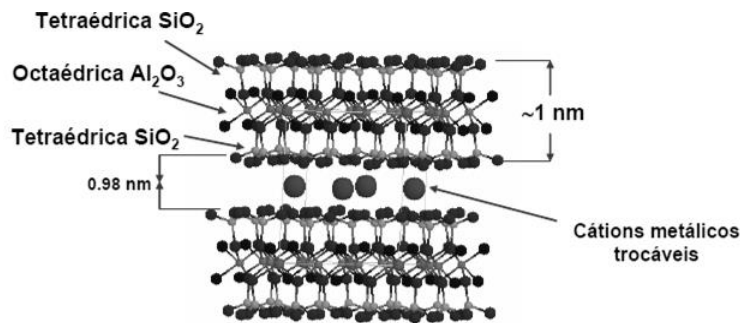


Figura 4. Estrutura da montmorilonita (modificado de Kadar, 2006).⁵⁴

A montmorilonita possui lamelas de elevada razão de aspecto (razão comprimento/largura = 10 a 1000), alto poder de inchamento, capacidade de troca iônica, boa resistência mecânica e ainda é capaz de sofrer delaminação (separação das lâminas) quando aplicada uma tensão de cisalhamento. Devido a essas características, a MMT vem sendo amplamente utilizada em matrizes poliméricas para a obtenção de nanocompósitos.^{55,56} No entanto para esta aplicação, as MMT precisam passar por um processo de organofilização (OMMT - montmorilonita organomodificada), onde seus cátions metálicos interlaminares são substituídos por cátions orgânicos, que podem ser de amônio, fosfônio, imidazol, anilina ou também podem ser utilizados líquidos iônicos ou oligômeros.⁵⁴ Essa troca iônica é necessária, porque além da MMT ser naturalmente hidrofílica e, portanto não ser compatível com polímeros apolares, ela também possui um espaçamento basal estreito (1,3 nm) que restringe a difusão do polímero entre as lamelas dificultando assim a delaminação (esfoliação) e a dispersão da argila no polímero.⁵⁵

Os cátions orgânicos modificadores mais utilizados são os provenientes de sais de amônio quaternário. Esses cátions agem como um surfactante, onde uma ou mais cadeias longas de hidrocarbonetos se encontram ligadas ao átomo de nitrogênio. A incorporação desses cátions entre as lamelas da argila (figura 5) promove uma expansão do espaçamento basal e um aumento na compatibilização com polímeros (caráter organofílico). Existem diversos tipos de OMMT modificadas com diferentes grupos orgânicos ligados ao cátion de nitrogênio. A escolha da OMMT adequada dependerá da matriz polimérica utilizada. Para o uso com polímeros de frações polares, o modificador orgânico pode ser funcionalizado com grupos hidroxilas ou aminas, por exemplo.^{53,54}

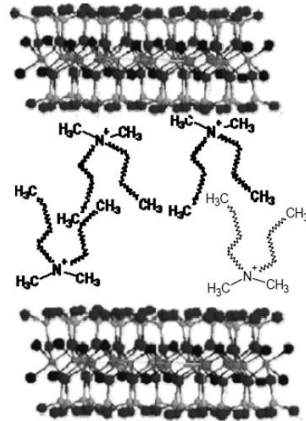


Figura 5. MMT modificada com sais de amônio (modificado de Kadar, 2006).⁵⁴

2.4 HDT

A hidrotalcita é uma argila aniônica natural que faz parte do grupo dos hidróxidos duplos lamelares (HDL). Essa argila origina-se da estrutura do mineral brucita, onde átomos de magnésio estão coordenados de forma octaédrica a outros seis átomos de oxigênio pertencentes aos grupos OH. Cada grupo OH é, por sua vez, partilhado por três cátions octaédricos direcionados para o espaço interlamelar. As folhas ou lamelas são empilhadas umas sobre as outras e mantêm-se próximas devido às ligações de hidrogênio (figura 6).⁵⁷ Quando alguns dos cátions de Mg(II) são substituídos por cátions de Al(III), uma carga residual positiva nas lamelas é gerada. A fim de manter a eletroneutralidade, ânions carbonatos são inseridos entre as folhas de hidróxido de metal e dessa forma o mineral hidrotalcita de fórmula $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ é obtido.

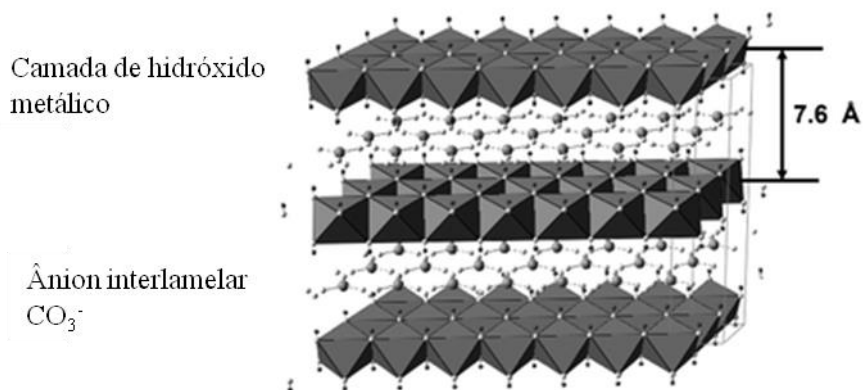


Figura 6. Esquema estrutural dos hidróxidos duplos lamelares (modificado de Oh 2009).⁵⁷

Os minerais dessa espécie são raros na natureza, mas a sua preparação em laboratório é relativamente simples e barata.⁵⁸ A fórmula geral para HDL sintéticos é geralmente escrita como $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-x/n}]^{x-} \cdot m S$, onde M(II) pode ser Mg, Zn, Co, Ni, Mn, etc;

M(III) pode ser Al, Cr, Fe, V, Co, etc; A^{n-} é o ânion de neutralização (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ânions orgânicos, etc); m é o número de mols de solvente intercalado (S), geralmente água. O número de mols x de M(III) presentes na forma molecular do composto, geralmente, varia entre 0,2 e 0,33, e o seu valor determina a densidade de carga da camada.

2.5 SÍLICA GEL

A sílica, ou dióxido de silício, possui uma densidade entre 2 e 3 g/cm³ e um ponto de fusão em 1700°C. A elevada resistência térmica dessa substância é atribuída à ligação de caráter π entre os dois elétrons desemparelhados dos orbitais 2py e 2pz do oxigênio e o orbital d vazio do silício.⁵⁹ A sobreposição desses orbitais com as ligações σ provoca um aumento na energia de todas as ligações Si-O, que apresentam 50% de caráter iônico e 50% de caráter covalente.

O átomo de silício, em posição central, coordena-se com quatro átomos de oxigênio formando uma unidade estrutural conhecida como tetraedro (SiO_4). O compartilhamento dos oxigênios tetraédricos com outros grupos vizinhos permite a formação de uma rede cristalina tridimensional que resulta em diferentes estruturas polimórficas. As sílicas amorfas são formadas quando os tetraedros se arranjam de forma aleatória.

As sílicas podem ser de origem mineral (natural) ou sintética. Entre as sílicas amorfas naturais encontram-se a opala, terras diatomáceas e a sílica vítrea. As sílicas amorfas sintéticas são a sílica fundida, pirogênica, sílica precipitada, coloidal ou gel.

A sílica gel é um polímero inorgânico formado pela condensação de tetraedros de silicato. A superfície da partícula apresenta cargas residuais, devido aos átomos de oxigênio que formam apenas uma ligação química e aos átomos de silício ligados a apenas três átomos de oxigênio. A neutralização dessas cargas ocorre através da reação com água, formando os grupos silanóis (Si-OH). A figura 7 representa a superfície da sílica com os diferentes tipos de silanóis, onde (1) é um silanol livre ou isolado, (2) é um grupo siloxano, (3) é um grupo silanol vicinal desidratado, (4) é um grupo silanol vicinal hidratado e (5) é um silanol germinal.⁶⁰

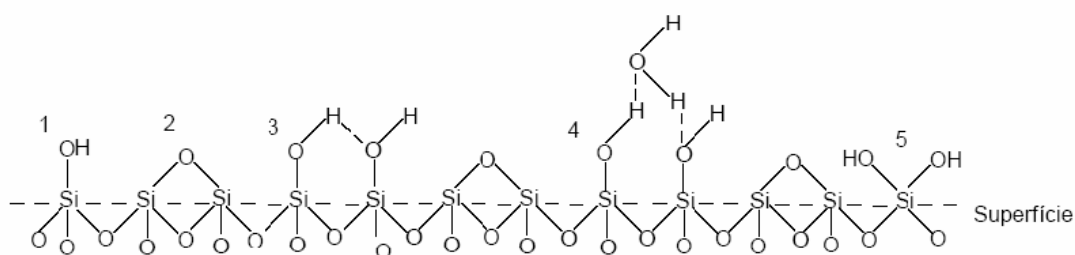


Figura 7. Representação da superfície da sílica com os diferentes tipos de silanóis (modificado de Iler 1979).⁶⁰

Os grupos silanóis são distribuídos de maneira não uniforme ao longo da superfície da partícula e estima-se que a sílica apresenta de 4 a 5 grupos OH a cada 1 nm².⁶⁰⁻⁶² O valor teórico da densidade de silanóis na superfície da sílica foi determinado como 4,55 OH/nm² por De Boer e Vleeskens⁶⁴, utilizando o modelo plano 1.1.1 da fase octaédrica da beta cristobalita.

A superfície da sílica (Si-OH) é capaz de atuar como uma base, através da quebra da ligação Si-O ou como um ácido com a quebra da ligação O-H. Isso ocorre devido à pequena diferença entre a eletronegatividade das ligações Si-O (1,7) e O-H (1,4).⁶⁴ Dessa forma, a atividade da superfície da sílica depende da reatividade dos grupos silanóis. O silanol isolado é o mais ácido e apresenta um pKa de 4,9 enquanto que o silanol vicinal apresenta um pKa menos ácido de 8,5 devido à estabilização exercida pela ligação de hidrogênio.⁶¹

2.6 NANOCOMPÓSITOS E OS COMPOSTOS FOSFORADOS

Cada vez mais as aplicações tecnológicas exigem o uso de materiais com propriedades específicas que não são encontradas nos materiais comuns (polímeros, cerâmicos e metais), logo se desenvolveu a necessidade de modificação e combinação desses materiais para a obtenção das propriedades exigidas. Esses novos materiais são chamados de compósitos estruturais. Materiais compósitos possuem uma fase contínua, chamada de matriz e uma fase dispersa, chamada de reforço ou carga.⁶⁵ O sinergismo entre as propriedades dessas fases resulta nas propriedades finais do compósito, cujo alto desempenho mecânico tem ampliado a sua utilização em diferentes setores da indústria moderna, principalmente nas indústrias automotiva, esportiva, aeroespacial e de construção civil, com um crescimento de uso de 5% ao ano.⁶⁵ Entre os exemplos de compósitos, podemos citar os de matriz polimérica com reforço de fibra de vidro, ou de carbono ou ainda com fibras vegetais. O reforço (cargas) tem como função melhorar o desempenho mecânico da matriz através da transferência de tensão da matriz para as cargas, logo é fundamental que o reforço tenha uma boa adesão (interação interfacial) com a matriz.⁶⁵

Os nanocompósitos são materiais compósitos obtidos a partir de partículas que se encontram na escala nanométrica. Por possuírem dimensões tão pequenas, essas partículas apresentam alta interação com o meio onde se encontram. Portanto, pequenas quantidades de carga, de 2 a 5 % em peso, são suficientes para promover grandes mudanças nas propriedades de um material.⁶⁶

Existem três principais métodos de preparação de nanocompósitos:

- 1) Intercalação por solução: As partículas são primeiramente inchadas em um solvente que contenha o polímero já dissolvido, como água, clorofórmio ou tolueno. Após promover a mistura, as cadeias poliméricas intercalam as folhas de argila e o solvente é retirado.⁶⁶
- 2) Intercalação *in situ*: A argila é imersa em uma solução que contém o monômero do polímero, dessa forma a polimerização ocorre entre as lamelas de argila.⁶⁶
- 3) Intercalação por fusão: A mistura de polímero e nano partículas ocorre acima da temperatura de amolecimento do polímero. A esfoliação e dispersão da argila ocorrem através da tensão de cisalhamento promovida durante a mistura. Este método tem grandes vantagens em relação aos demais descritos anteriormente. Em primeiro lugar, é ambientalmente favorável, uma vez que não utiliza solventes orgânicos. Em segundo lugar, é compatível com processos utilizados na indústria, tais como extrusão e moldagem por injeção.⁶⁶

Os nanocompósitos de matriz polimérica e OMMT estão entre os mais estudados pela comunidade científica. As lamelas da argila MMT possuem elevada razão de aspecto (comprimento/espessura) e, portanto podem ser orientadas conforme o fluxo aplicado.⁵³ Além da interação entre partícula e matriz, a esfoliação e a dispersão da argila são essenciais para o material apresentar melhoria em suas propriedades térmicas, mecânicas, de permeação e anti-chamas.^{67,68} A figura 8 apresenta os tipos de morfologia que esse tipo de material compósito pode apresentar.

Diversos estudos a respeito da modificação da MMT com compostos retardantes de chama ou sobre a adição de aditivos anti-chamas na matriz de nanocompósitos de MMT vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos.

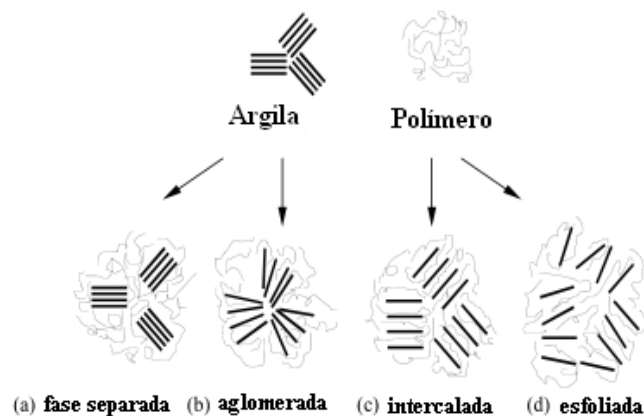


Figura 8. Graus de dispersão da argila no polímero: a) microcompósito de fase separada b) nanocompósito “preso” c) nanocompósito intercalado d) nanocompósito esfoliado.⁶⁹

O sinergismo observado entre os diferentes compostos tem a capacidade de tornar o polímero mais resistente à chama, utilizando uma pequena quantidade de aditivos. Huang e Guo⁷⁰ modificaram a argila MMT sódica com sal de amônio quaternário contendo nitrogênio e fósforo para investigar o impacto na resistência à chama do polimetacrilato de metila e obtiveram os melhores resultados utilizando o sistema de conformação mais dispersa e com maior conteúdo em fósforo. Em outro estudo, Aowda e Al-Mulla⁷¹ modificaram a MMT com três diferentes sais orgânicos de fosfônio: cloreto de trifenil fosfônio (figura 9), brometo de octil trifenil fosfônio e brometo de hexadecil trifenil fosfônio. Zhang e Lu⁷² micro encapsularam polifosfato de amônio em um revestimento composto por MMT e uma resina de melamina e formaldeído. As microcápsulas foram incorporadas em uma matriz de poli(etileno-acetato de vinila) que apresentou uma significativa melhora nas propriedades mecânicas e anti-chamas.

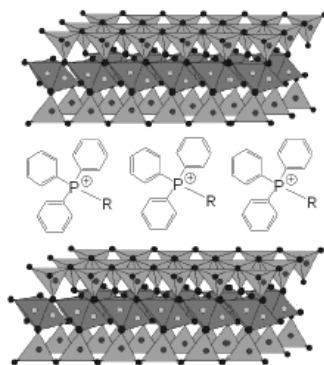


Figura 9. Argila MMT modificada com cloreto de trifenil fosfônio.⁷¹

Liu e Wang⁷³ demonstraram que uma pequena quantidade (1%) de OMMT adicionada ao sistema intumescente PP/Polifosfato de amônio (APP) pode melhorar significativamente a performance anti-chama desse sistema. Lin e Wang⁷⁴ também estudaram o sinergismo entre a MMT e o APP, que promoveu uma maior resistência à chama à matriz de álcool polvinílico, utilizando cerca de 15% de APP e 1% de MMT. Kaynak e Sipahioglu⁷⁵ investigaram os efeitos da adição de OMMT no comportamento anti-chamas do poliestireno aditivado com um tradicional retardante de chama, trifenil fosfato, e cianureto de melamina. A adição de apenas 5% de nano argila resultou em significativa melhora na retardância à chama do PS.

Outra nanopartícula muito utilizada nos estudos e obtenção de nanocompósitos é a hidrotalcita. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são considerados como uma nova classe emergente de cristais em camadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos, devido às suas propriedades altamente ajustáveis. No entanto, os HDLs têm uma densidade de carga muito alta e uma forte interação entre as folhas de hidróxido, o que torna a sua esfoliação

muito mais difícil do que em silicatos lamelares. Portanto, assim como a MMT, os HDLs devem ter seus íons interlamelares trocados por íons orgânicos maiores, a fim de aumentar o espaço basal da argila e facilitar a esfoliação na matriz polimérica. Na maioria dos casos, os HDLs organicamente modificados causam uma deterioração na resistência à chama do polímero, devido à inflamabilidade inerente de seus modificadores orgânicos. Por isso a necessidade da modificação dessas argilas com substâncias retardantes de chama.

Huang e Fei⁷⁶ sintetizaram um composto contendo nitrogênio e fósforo, conhecido pela abreviatura PAHPA, e o introduziram entre as lamelas de uma argila HDL através de troca iônica (figura 10). Os resultados mostraram uma boa dispersão na matriz de EVA, uma diminuição de 43% na taxa de liberação de calor e a formação de uma densa camada intumescente após a combustão.

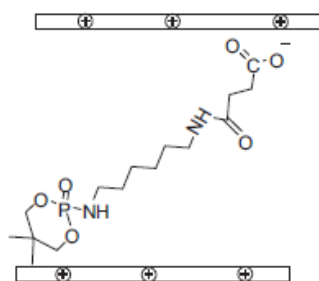


Figura 10. Argila HDL modificada com PAHPA.⁷⁶

Ye e Qu⁷⁷ estudaram o mecanismo retardante de chama de blendas de EVA aditivadas com hidrotalcita intercalada por íons fosfato ($MgAl-PO_4$). A hidrotalcita $MgAl-PO_4$ apresentou uma melhor estabilidade térmica e retardamento de chama em comparação com a hidrotalcita comum $MgAl-CO_3$ na mistura de EVA. Os espectros de FTIR revelaram que o mecanismo retardante de chama da $MgAl-PO_4$ pode ser atribuído à degradação catalítica do EVA, que promove a formação de camadas carbonizadas com ligações do tipo P-O-P e P-O-C na fase condensada. Du e Qu⁷⁸ avaliaram a propriedade anti-chama e o efeito sinérgico da adição de hidrotalcita juntamente com fósforo vermelho micro encapsulado (MRP) em uma matriz de EVA, utilizando de 40 a 60% em massa de aditivos. Os resultados mostraram que esse sistema possui um efeito retardante de chama maior do que o fornecido pela mesma quantidade em massa de hidróxidos metálicos (hidróxido de magnésio e de alumínio). Kashiwagi e Gilman⁷⁹ avaliaram o mecanismo anti-chamas de diferentes tipos de sílica, sílica gel, sílica pirogênica e sílica fundida em matriz de polipropileno e polipropileno glicol. A adição de sílicas de extensa área superficial (sílica gel e pirogênica) reduziu significativamente as taxas de liberação de calor e de perda de massa de ambos os polímeros,

enquanto que a adição de sílica fundida não teve o mesmo efeito. Kashiwagi⁸⁰ também estudou o efeito do peso molecular da matriz polimérica no mecanismo retardante de chama da sílica. Foram utilizados dois tipos de polimetilmetacrilato (PMMA) e sílicas com tamanhos de áreas superficiais diferentes (sílica gel e sílica fundida). O sistema sílica gel/PMMA de alto peso molecular apresentou a maior redução nas taxas de perda de massa e liberação de calor entre todos os outros sistemas. A análise química dos resíduos recolhidos e a observação da superfície da amostra revelaram a acumulação de sílica perto da superfície. Foi concluído que quanto maior a cobertura sobre a superfície da amostra, menores são as taxas de perda de massa e de liberação de calor. Tanto o nível de acumulação e de cobertura da superfície depende fortemente não apenas das características da sílica, mas também da viscosidade do polímero fundido. Fu e Qu⁸¹ estudaram o efeito sinérgico anti-chama entre a sílica pirogênica e o hidróxido de magnésio em uma matriz de EVA. A adição da sílica não só reduziu fortemente as taxas de liberação de calor e de perda de massa, mas também reprimiu a produção de fumaça durante a combustão. Os dados morfológicos provaram que o mecanismo retardante de chama da sílica no material EVA/MH ocorre na fase condensada através da formação de uma camada de sílica na superfície do polímero, que impede o calor e a transferência de massa durante a queima do polímero.

Chen e Liu⁸² sintetizaram um composto retardante de chama contendo silício e grupos de fosfatos bicíclicos: tri (2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2.2.2]octano-1-oxo-4-hidroximetil) fenil silano (TPPSi) (figura 11). A aplicação de TPPSi (25% em massa) como retardante de chama em poliamida 6 (PA6), não só promoveu o retardamento da chama e a supressão de fumaça, mas também conservou a elevada resistência e aparência do PA6 puro. A interação entre TPPSi e o PA6, a uma temperatura elevada, alterou o processo de decomposição de PA6, resultando na formação de resíduo contendo fósforo e silício.

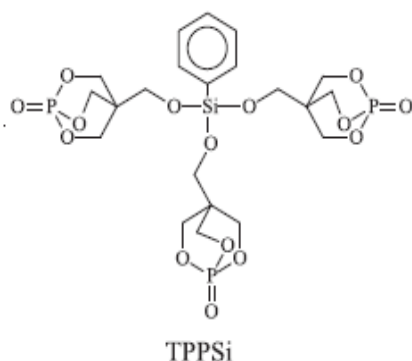


Figura 11. Composto tri (2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2.2.2]octano-1-oxo-4-hidroximetil) fenil silano (TPPSi).⁸²

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

- Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA fornecido pela Braskem, contendo 28% m/m de acetato de vinila, um índice de fluidez de 7 g/10 min, ponto de fusão de 75°C e densidade de 0.955 g/cm³.
- Argila montmorilonita organomodificada com sal de amônio polar [(CH₃)₂N⁺(CH₂CH₂OH)₂], fornecida pela Southern Clay Products, comercializada sob o nome de Cloisite 30B.
- Argila aniônica hidrotalcita HDT-4A produzida pela empresa KISUMA chemicals, com uma massa molar de aprox. 602 g/mol, uma área superficial específica de 11 m²/g e uma distribuição média de tamanho de partícula entre 0,3 e 0,6 µm.
- Sílica gel comercializada pela empresa Merck sob o nome de Silicagel 60, com tamanho de partículas de 63 – 200 µm.
- Ácido difenilfosfínico 98% em forma de pó branco cristalino com uma massa molar de 218,19 g/mol e fórmula molecular C₁₂H₁₁O₂P, fornecido pela empresa Sigma Aldrich.
- Óxido de clorodifenilfosfina 98% em forma de líquido viscoso amarelo claro de densidade 1,24 g/cm³ (25°C), massa molar 263,63 g/mol e fórmula molecular C₁₂H₁₀ClOP, fornecido pela empresa Sigma Aldrich.
- Clorofosfato de dietila 97% em forma de líquido castanho claro de densidade 1,194 g/cm³ (25°C), massa molar 172,55 g/mol e fórmula molecular C₄H₁₀ClO₃P, fornecido pela empresa Sigma Aldrich.
- Pentóxido de fósforo 98% com massa molar de 283,89 g/mol, fornecido pela Merck.
- Trietilamina P.S. de massa molar de 101,1 g/mol, densidade 0,726 g/cm³, fornecida pela Neon.
- Diclorometano de massa molar 84,93 g/mol, densidade de 1,33 g/cm³, fornecida pela Merck.
- Argônio gasoso Ultra Puro comercializado pela empresa IBG Ltda.

3.2 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS

A metodologia de reação foi similar para todos os tipos de partículas, com exceção da reação da hidrotalcita com ácido difenilfosfínico. Os hidróxidos de alumínio presentes nessa argila reagem facilmente com os ácidos fosfínicos para formar a forte ligação Al-O-P e, portanto não existe a necessidade do uso de catalisador e nem de ambiente anidro nesse tipo específico de modificação. Dessa forma, 5g de HDT foram depositados em um balão de fundo redondo

com capacidade de 500 mL juntamente com 300 mL de uma mistura 4:1 de etanol e água destilada. O sistema permaneceu em agitação magnética por 1 hora para permitir o inchamento da argila. Em seguida o ácido difenilfosfínico foi adicionado e manteve-se a agitação por 48 horas.

Para as demais reações, todas as partículas inorgânicas foram previamente secas a 110° C durante 1 hora em mufla. Essas reações foram realizadas em sistema anidro, sob atmosfera inerte de argônio, para evitar a reação dos compostos cloro fosforados com a umidade presente no ar atmosférico. Aproximadamente 5 g de partículas secas foram adicionadas a 300 mL de solvente diclorometano (previamente seco com hidreto de cálcio) em um balão de fundo redondo de vidro de 500 mL. A mistura permaneceu em agitação durante 1 hora para promover o inchamento e a suspensão das partículas. Após a adição da trietilamina, um banho de gelo foi posicionado embaixo do balão para reduzir a temperatura do sistema para aprox. 0° C. A substância fosforada (óxido de clorodifenilfosfina ou clorofosfato de dietila) foi adicionada gota a gota à mistura através de um funil de adição de vidro. O banho de gelo foi retirado e a reação prosseguiu a temperatura ambiente, sob agitação por 48 horas.

O pentóxido de fósforo foi utilizado em um segundo tipo de modificação, onde o objetivo era aumentar a quantidade em massa de fósforo nas partículas modificadas. A metodologia foi similar à descrita acima, diferenciando-se apenas pela adição de P₂O₅ precedente à adição de trietilamina. Na modificação da OMMT, a adição de pentóxido foi realizada sem a presença de solvente, este só foi adicionado após alguns minutos de agitação magnética. Esse ajuste na metodologia foi necessário para que o pentóxido reagisse apenas com os hidróxidos (dos silanóis) localizados nas laterais da argila e não com os grupos hidróxidos dos cátions de sal de amônio interlamelares. Após o término das reações em diclorometano, as partículas foram filtradas e lavadas com água destilada. Em seguida, estas foram secas em estufa sob pressão reduzida na temperatura de 110°C durante 12 horas e finamente moídas em um moinho Analytical Mill modelo 4301-00, utilizando uma lâmina tipo estrela.

3.3 ESTEQUIOMETRIA DAS MODIFICAÇÕES

3.3.1 HDT

A fórmula molecular Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O exibe 16 mols de grupos OH em cada unidade estrutural (UE) de HDT. No entanto, nem todas essas hidroxilas fazem ligação com átomos de alumínio. Sabendo que existem 2 mols de alumínio por mol de HDT e que cada átomo de Al está coordenado de forma octaédrica a 6 oxigênios dos grupos OH (figura 12), estima-se que

pelo menos 12 mols de OH por UE de argila irão reagir com as moléculas de reagente fosforado.

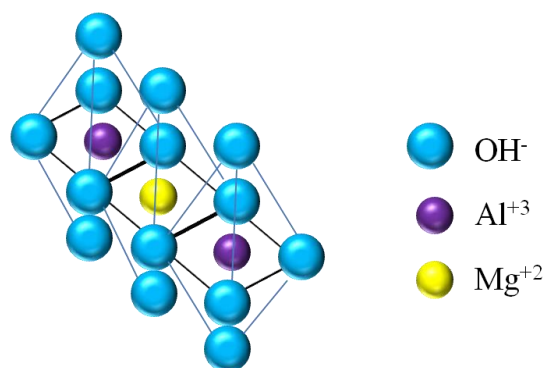


Figura 12. Estruturas octaédricas presentes na hidrotalcia.

A estequiometria utilizada foi de um mol de trietilamina (catalisador) e reagente fosforado para cada mol de OH “livre”, ou seja, 12 mols de reagente por mol de HDT. Na figura 13 abaixo, está apresentado o mecanismo das reações realizadas com a argila HDT.

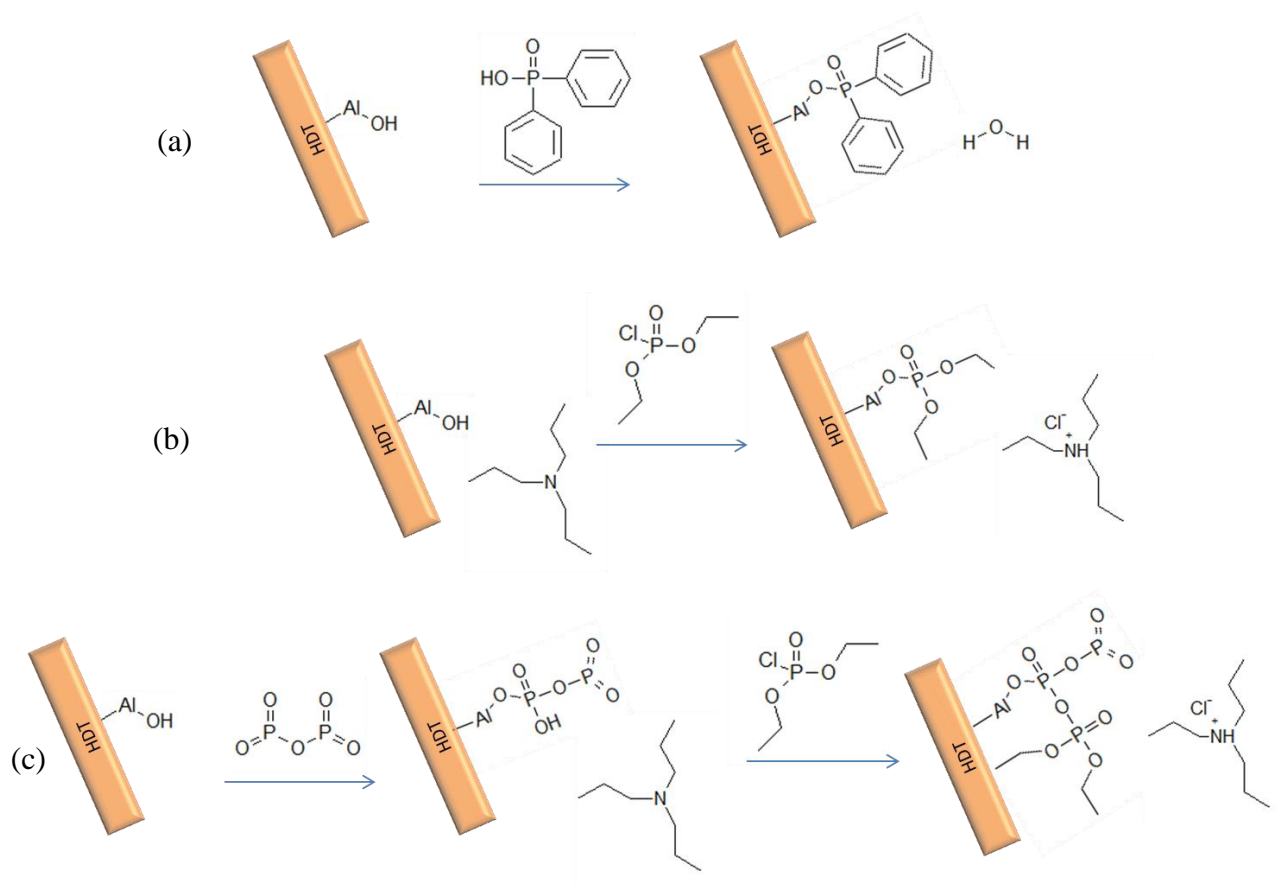


Figura 13. Mecanismo esperado para as reações da HDT com (a) ácido difenil fosfínico, (b) clorofosfato de dietila e (c) pentóxido de fósforo com clorofosfato de dietila.

3.3.2 OMMT

Sabendo que o sal orgânico de amônio corresponde a 30% da massa da OMMT Cloisite 30B foi possível calcular o número de mols de surfactante presente em um grama de argila e, portanto obter a quantidade molar de grupos OH interlamelares. Através da fórmula da unidade estrutural $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ estimou-se que 10,4% da massa da argila MMT (sem o sal de amônio) corresponde aos grupos OH laterais ligados ao silício. Uma vez que 30% da massa da OMMT correspondem ao sal orgânico, os 7,6 % de OH estão contidos nos 70% restantes e, portanto representam 5,3 % da massa total da argila modificada. Para cada mol de hidroxila presente na OMMT (lateral + interlamelar) foi adicionado 1 mol de reagente fosforado. Nas reações com pentóxido de fósforo, foram adicionados 2 mols de P_2O_5 para cada mol de OH lateral e a quantidade de reagente fosforado adicionado na reação foi suficiente para reagir com as hidroxilas interlamelares e com as hidroxilas formadas nos pentóxidos laterais (2:1 P_2O_5 :OH lateral). Nas figuras 14 e 15 são apresentados os mecanismos esperados para as reações realizadas com a argila OMMT.

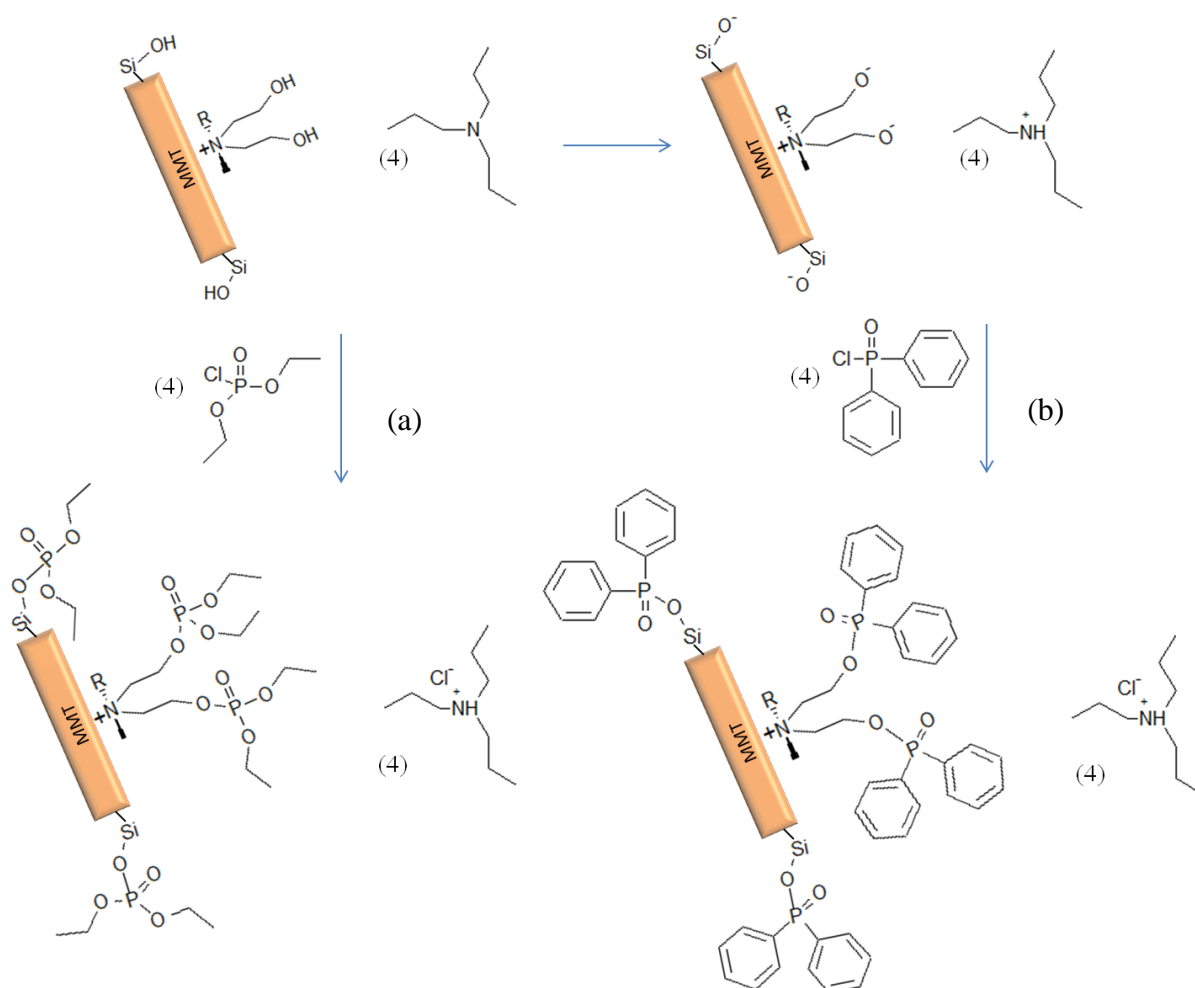


Figura 14. Mecanismo esperado para as reações da OMMT com (a) clorofosfato de dietila e (b) óxido de clorodifenilfosfina.

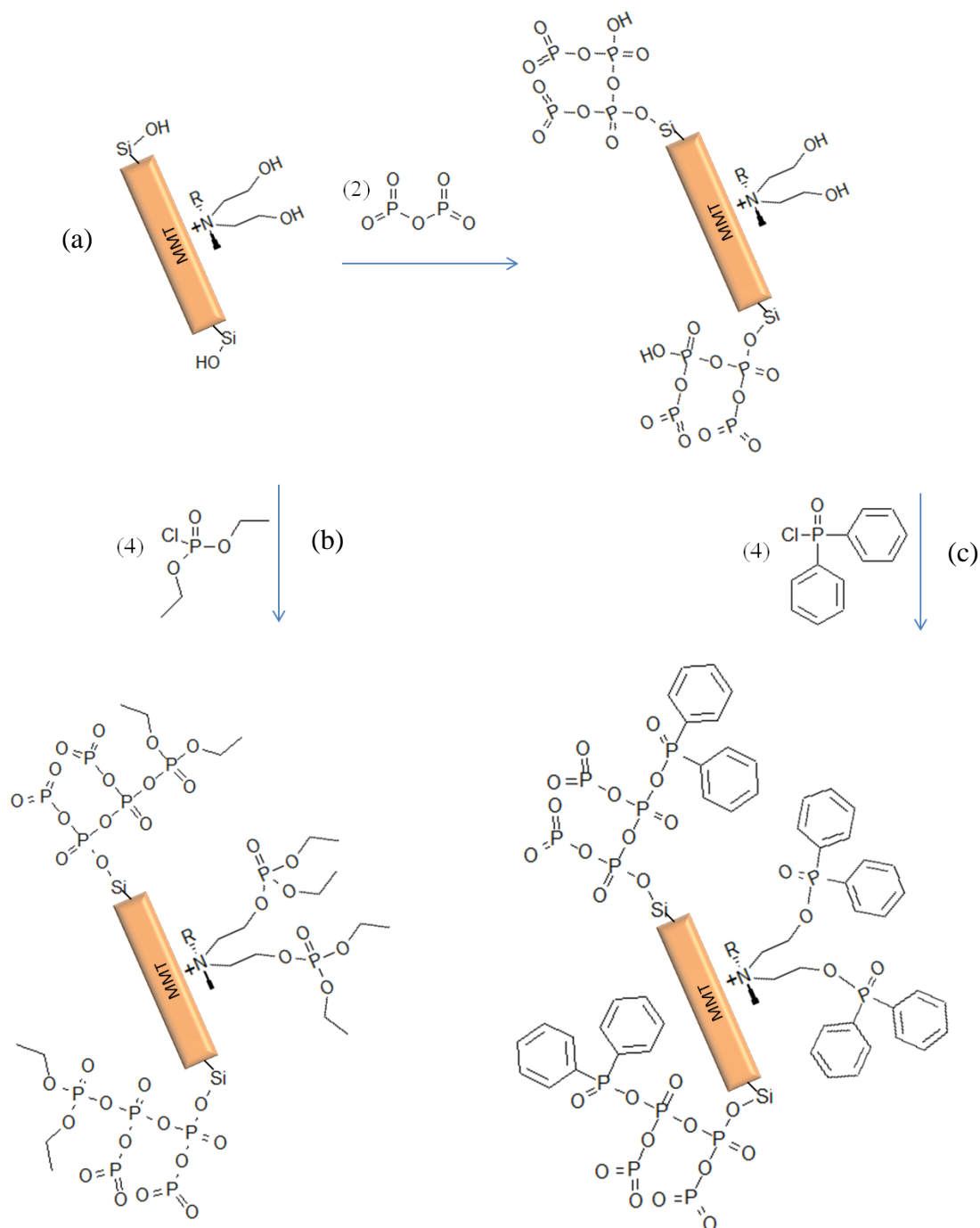


Figura 15. Mecanismo esperado para as reações da OMMT e (a) 2 mols de pentóxido de fósforo com (b) clorofosfato de dietila e (c) óxido de clorodifenilfosfina.

3.3.3 SiO₂ gel

Segundo Eshghi⁸³ a sílicagel 60 Merck possui aprox. 4 mmol de OH livre por grama de sílica. Dessa maneira, as reações foram realizadas com 1 mol de reagente fosforado para cada mol de OH livre. Nas reações com pentóxido de fósforo foram adicionados 2 mols de P₂O₅ por mol de OH livre e 1 mol de reagente fosforado por mol de OH formado na reação com pentóxido (2 P₂O₅ geram 1 OH). Os mecanismos de reação esperados para a sílica gel estão

apresentados nas figuras 16 e 17. Também foi realizada uma modificação com 4 mols de clorofosfato de dietila por mol de OH livre, para testar a possibilidade de reação nos demais tipos de OH presentes na superfície da sílica.

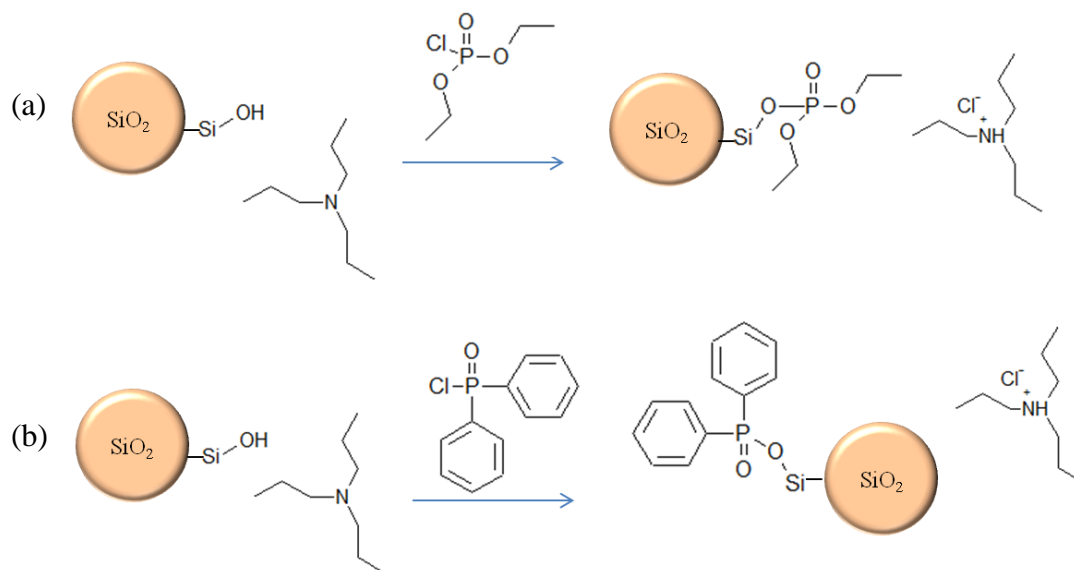


Figura 16. Mecanismo esperado para as reações da sílicagel com (a) clorofosfato de dietila e (b) óxido de clorodifenilfosfina.

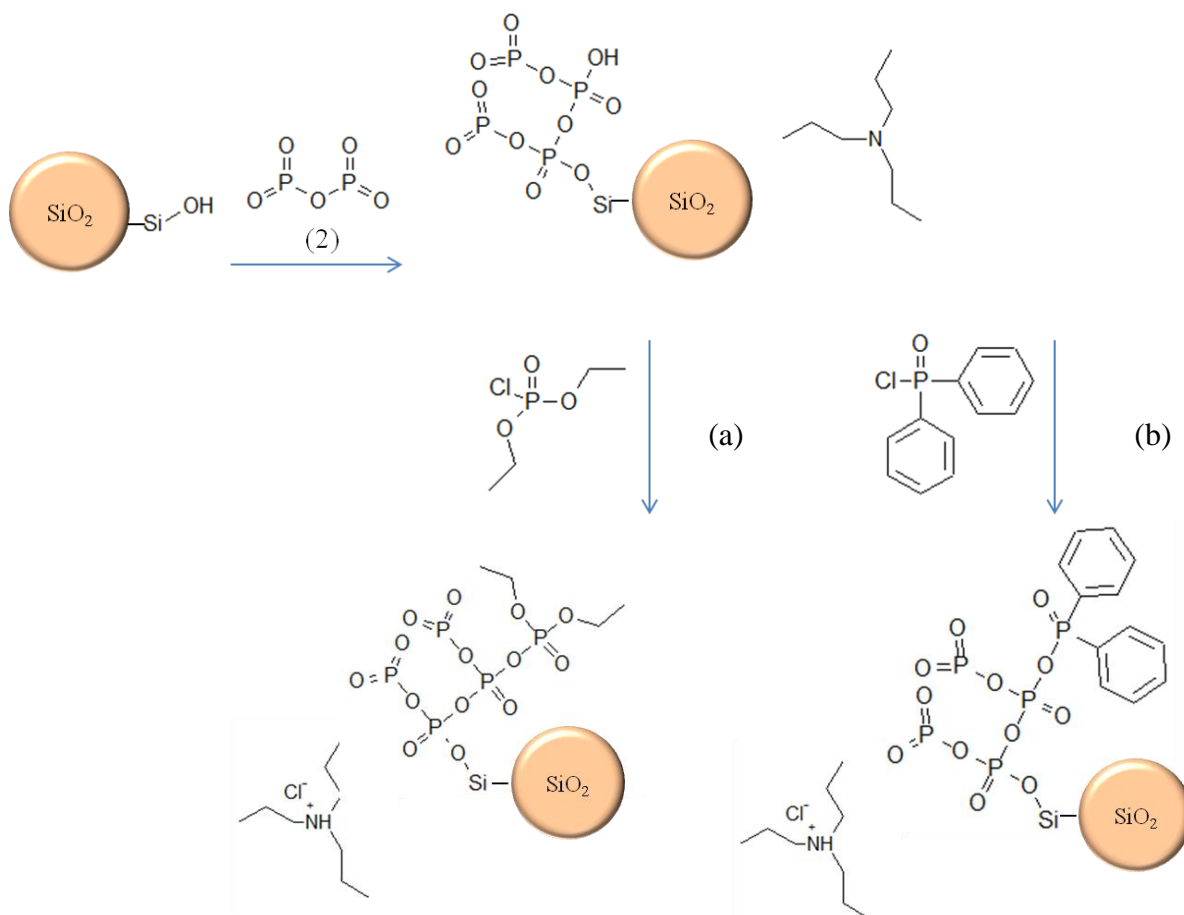


Figura 17. Mecanismo esperado para as reações da sílicagel com pentóxido de fósforo seguido por (a) clorofosfato de dietila e (b) óxido de clorodifenilfosfina.

As partículas modificadas com fosfato de dietila receberam a sigla PO4 em sua nomenclatura, enquanto que as partículas modificadas com óxido de difenilfosfina receberam a sigla PO2, que significa a formação de fosfinato nessas estruturas.

3.4 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Foram obtidos compósitos através da mistura do EVA fundido com as partículas modificadas em câmara de mistura Haake Rheomix 600 p, com rotores tipo roller. O processamento de cada mistura ocorreu por 7 minutos na temperatura de 120°C e velocidade de rotação de 80 rpm. As misturas foram processadas com 15% em massa de partículas, tanto originais como modificadas. Para nível de comparação, também foi obtido um compósito com 15% em massa de hidróxido de alumínio, aditivo comercial amplamente utilizado, geralmente com teores acima de 50% em massa. Dessa forma foram obtidos os seguintes compósitos:

SiO₂/EVA
SiO₂ PO4/EVA
SiO₂ PO4 (Ex)/EVA
SiO₂ PO2/EVA
SiO₂ P₂O₅ PO4/EVA
SiO₂ P₂O₅ PO2/EVA

C30B/EVA
C30B PO4/EVA
C30B PO2/EVA
C30B P₂O₅ PO4/EVA
C30B P₂O₅ PO2/EVA

HDT/EVA
HDT PO4/EVA
HDT PO2/EVA
HDT P₂O₅ PO4/EVA

Al(OH)₃/EVA

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nesta técnica, um feixe de elétrons é acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra, através de um potencial elétrico positivo. Quando esses elétrons atingem a amostra, produzem interações diferentes, algumas dessas interações acontecem acima da amostra enquanto outras são transmitidas e ocorrem abaixo da amostra. As interações transmitidas (feixe transmitido e elétrons elasticamente espalhados) são analisadas na microscopia

eletrônica de transmissão.⁸⁴ A parcela de elétrons transmitida através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde as partes escuras da imagem correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos, ou seja, regiões mais espessas ou mais densas. Logo, é possível observar a dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como a separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos (blendas e copolímeros).⁸⁴

O MET possui um alto poder de resolução e permite observar detalhes microestruturais em nível atômico (0,1 mm – 0,3 nm) com uma capacidade de aumento de 100 a 500 000 vezes. As amostras de sílica gel modificadas foram dispersas em acetona com o auxílio de um banho de ultra-som e transferidas para grids específicos com uma pipeta de Pasteur. As partículas foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80 kV.

Ressonância Magnética Nuclear de sólidos RMN-P³¹ e Rotação em torno do ângulo mágico (MAS)

A Ressonância magnética a nível nuclear envolve a interação com gradientes de campo elétrico ou com campos magnéticos. Esse último ocorre devido ao fato de certos núcleos possuírem um momento angular total, conhecido como spin nuclear, associado a um momento magnético. Em geral, esse fenômeno é observado em isótopos com número ímpar de prótons e nêutrons. Quando esses núcleos são submetidos a um campo magnético estático, um torque magnético é gerado e ocorre um movimento de precessão, da mesma forma que o campo gravitacional faz precessionar um pião de brinquedo.^{88,89} A frequência do movimento de precessão é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético e é denominada frequência de *Larmor* (ω_0).

$$\omega_0 = \gamma \cdot \beta_0 \quad (7)$$

Nesta equação γ é a razão giromagnética, cujo valor difere não só para cada elemento como também para cada isótopo de um mesmo elemento (ou para cada espécie nuclear).

Dentre os mecanismos de relaxação podemos destacar os principais como sendo: Interação dipolar; Interação anisotrópica de deslocamento químico; Interação de spin rotação; Interação de acoplamento escalar e Interação quadrupolar (existente apenas em núcleos com spin maior que 1/2).^{88,89}

A rotação em torno do ângulo mágico (MAS) é uma técnica utilizada em RMN de sólidos para eliminar as interações anisotrópicas. Em um sólido policristalino todos os ângulos θ podem ocorrer provocando a obtenção de largas linhas de ressonância. Quando se gira a amostra em torno de um eixo que está inclinado do mesmo valor do ângulo mágico com

relação ao campo magnético externo B_0 é possível converter os ângulos existentes no ângulo mágico. Portanto a rotação em torno do ângulo mágico promove a eliminação do alargamento espectral decorrente das interações dipolares, de deslocamento químico anisotrópico, acoplamento escalar e a interação quadrupolar de 1ª ordem.⁹⁰

O ^{31}P possui um spin nuclear $\frac{1}{2}$ e devido a sua abundância natural de 100% e sua alta frequência de ressonância é facilmente observado. Seus desvios químicos ocorrem ao longo de um intervalo razoavelmente amplo de valores, e, assim como o ^{29}Si , muda com a estrutura e composição. Os espectros de RMN de MAS ^{31}P de alguns ortofosfatos relatados por Turner⁹¹, mostram que alguns compostos exibem pequeno ou nulo deslocamento químico anisotrópico (CSA) e seus espectros são dominados pela ressonância principal isotrópica, assim como AlPO_4 e Li_3PO_4 . Outros fosfatos, tais como $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentam um grande CSA, resultando em padrões de banda lateral complexos. Abaixo é apresentado um diagrama esquemático dos desvios químicos relacionados às fases fosfato e aluminofosfato cristalino (figura 17). O intervalo Q^0 refere-se aos ortofosfatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, Q^1 indica os grupos terminais, Q^2 os grupos médios e anelares e Q^3 os grupos de ramificação destes compostos. As três bandas superiores referem-se à aluminofosfatos, incluindo os de metais alcalinos e alcalino-terrosos.⁹¹

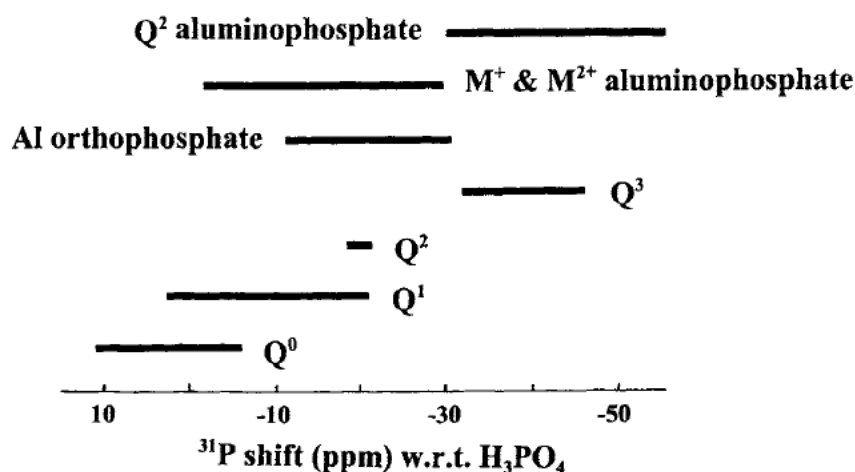


Figura 17. Diagrama esquemático dos desvios químicos relacionados às fases fosfato e aluminofosfato cristalino. O intervalo Q^0 refere-se aos ortofosfatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, Q^1 indica os grupos terminais, Q^2 os grupos médios e anelares e Q^3 os grupos de ramificação destes compostos. As três bandas superiores referem-se à aluminofosfatos, incluindo os de metais alcalinos e alcalino-terrosos.⁹⁰

As partículas inorgânicas modificadas neste trabalho foram analisadas por RMN ^{31}P para confirmar a presença de fósforo após a reação de modificação. Os espectros foram obtidos em um equipamento Agilent modelo 500/54 DD2 utilizando uma sequência de pulso MAS, um tempo de relaxação de 5 segundos e 512 scans.

Difração de Raio-X (DRX)

Esta técnica permite a realização de estudos morfológicos em materiais através do espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas.⁸⁵ O feixe de radiação deve ser monocromático e pode ser obtidos através das seguintes alternativas: Fontes com bandas de emissão intensa que podem ser filtradas, fontes radioativas ou um cristal analisador de estrutura bem definida.

Através desta técnica e com o auxílio da Lei de Bragg (equação 6) é possível calcular a distância entre as camadas de argila (plano d_{001}).

$$\eta \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (6)$$

Onde η corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar e θ ao ângulo de difração.

No presente trabalho, as argilas e a sílica foram analisadas antes e após a modificação. As difrações foram realizadas em radiação de Cu com filtro de comprimento de onda $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ em um Difractômetro Siemens D-500. As condições de análise foram: 1,0 de ângulo inicial, 30 de ângulo final e 0,05 de incremento.

Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho e Refletância total atenuada (ATR)

Existem três processos distintos pelos quais a radiação eletromagnética interage com a matéria: Absorção, emissão e espalhamento de radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: Absorção no Infravermelho e Espalhamento Raman. As vibrações normais podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. Dessa forma, essa técnica possibilita a identificação, determinação de grupos funcionais e o estudo da conformação e estrutura de moléculas.

A variedade de bandas vibracionais a serem observadas no espectro de infravermelho ou no Raman dependerá da atividade dessas vibrações normais nas respectivas técnicas, que dependerá da estrutura molecular e da simetria a qual a molécula pertence. A maioria dos estudos em IR utilizam a região média ($400 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, as quais correspondem às transições entre o nível de energia

vibracional fundamental ($v = 0$) e o primeiro nível vibracional excitado ($v = 1$). O espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR) é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro de Michelson, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelha. O interferômetro de Michelson é constituído por um divisor de feixe, um espelho fixo e um móvel.

O ATR é um acessório utilizado para se obter espectros de IR de melhor qualidade, nos quais a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou Safira). O acessório é montado no compartimento de amostra do espectrômetro. O feixe incidente no cristal, a certo ângulo de incidência, atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total. O feixe penetra a uma pequena profundidade na superfície da amostra e, se a amostra absorver uma parte da radiação, esta fração será detectada.⁸⁷

As partículas modificadas neste trabalho foram analisadas em um espectrofotômetro Bruker Alpha (ATR acoplado) com cristal de ZnSe, resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans por análise, com o objetivo de confirmar o sucesso da reação com os reagentes fosforados.

Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada e linear de temperatura. A instrumentação consiste em uma termobalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle de atmosfera (O_2 ou N_2).⁹²

Para materiais poliméricos, as curvas de TGA podem fornecer informações sobre a estabilidade térmica, o efeito de aditivos sobre a estabilidade térmica, a determinação dos conteúdos de umidade e de aditivos, a cinética de degradação, entre outros.

Essa técnica foi realizada nas partículas modificadas com um aparelho TA modelo Q A 50, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando em torno de $12,0 \pm 0,3$ mg de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C .

Teste de Chama horizontal UL-94

O teste de inflamabilidade de materiais poliméricos usados em peças para dispositivos eletrônicos e eletrodomésticos é comumente conhecido como UL-94. É uma especificação de inflamabilidade emitido pelo Underwriters Laboratories Inc. A especificação de inflamabilidade UL-94 contém vários testes de chama de pequena escala e procedimentos que definem parâmetros para o teste de chama em polímeros. Nesta especificação, o

comportamento do polímero quando exposto ao fogo é expresso quantitativamente. A UL-94 contém seis testes de chama diferentes que são divididos em duas categorias: teste vertical e horizontal.

O teste de queima horizontal é realizado com a amostra orientada na direção horizontal. O corpo de prova repousa sobre uma tela de arame com a espessura da amostra orientada na direção vertical. Este teste determina a velocidade de combustão através do avanço da frente de chama entre dois pontos de referência. A chama é aplicada na extremidade livre da amostra durante 30 segundos. O comprimento do corpo de prova deve ser de 125 mm com pontos de referência nas posições de 25 e 100 mm. O tempo do deslocamento da frente de chama entre os pontos de referência é medida. O material de espessura entre 3 e 13 mm que apresentar uma velocidade de combustão inferior a 40 mm por minuto é classificado como um material HB. Para o material com uma espessura inferior a 3 mm, a velocidade de queima não deve ser superior a 75 mm por minuto. O material também será avaliado como HB se a chama cessar antes de atingir a marca de 100 mm, independentemente de espessura. Os corpos de prova utilizados neste trabalho foram confeccionados em uma prensa hidráulica (Caver, série Monarch, modelo 3710) a 120°C durante 3 minutos utilizando uma pressão de 5 lbf.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).

As técnicas de microscopia eletrônica são baseadas nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra, cujo espalhamento pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico afeta a trajetória do elétron sem alterar sua energia cinética e é responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, que gera um tipo de sinal utilizado em microscopia eletrônica de varredura. O espalhamento inelástico se refere aos processos que causam a perda de energia dos elétrons incidentes. Essa perda produz vários outros efeitos, como, por exemplo, emissão de elétrons secundários, de raios X e de elétrons Auger. Os elétrons secundários são os mais abundantes e sua detecção permite a construção de imagens de microscopia eletrônica de varredura.⁸⁶

As imagens obtidas têm alta profundidade de foco, o que torna possível a obtenção de diferentes relevos da superfície da amostra e resoluções da ordem de 10 nm. O microscópio possui um filamento de tungstênio como fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, operando sob vácuo. A imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra.⁸⁶

No EDS (energy dispersive x-ray detector) um feixe de elétrons incide sobre a amostra provocando a excitação dos elétrons mais internos dos átomos e dos íons constituintes. Ao retornarem para sua posição inicial, a energia adquirida é emitida (liberada) em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

Os compósitos de EVA obtidos com as partículas modificadas passaram por um rápido processo de queima. Antes da realização das análises, as diferentes camadas de cinzas formadas nas superfícies das amostras foram cobertas por uma fina camada de carbono, para conduzir o excesso de carga negativa sem causar danos às amostras e sem prejudicar a análise. Através das técnicas de MEV-EDS foi possível avaliar as diferentes morfologias e composições da superfície das amostras. As microscopias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 5800 operando a 15 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Como as partículas de sílica gel são as únicas partículas modificadas neste trabalho que não possuem originalmente dimensões manométricas (distribuição de partícula entre 63 a 200 μm) foram obtidas imagens de transmissão apenas dessas partículas. É esperado, que após a reação de modificação, tenha ocorrido um refinamento no tamanho das partículas de sílica. Na figura 18 estão apresentadas as micrografias de transmissão para a sílica gel não modificada e para as demais sílicas modificadas.

A microscopia da sílica gel não modificada (figura 18a) exibiu um grande aglomerado de partículas, confirmando as dimensões microscópicas originais dessa sílica. A amostra SiO_2PO_4 também apresentou aglomerados, no entanto muito menores do que os apresentados pela sílica pura, visto a transparência e a melhor definição das partículas dessa amostra na imagem (figura 18b).

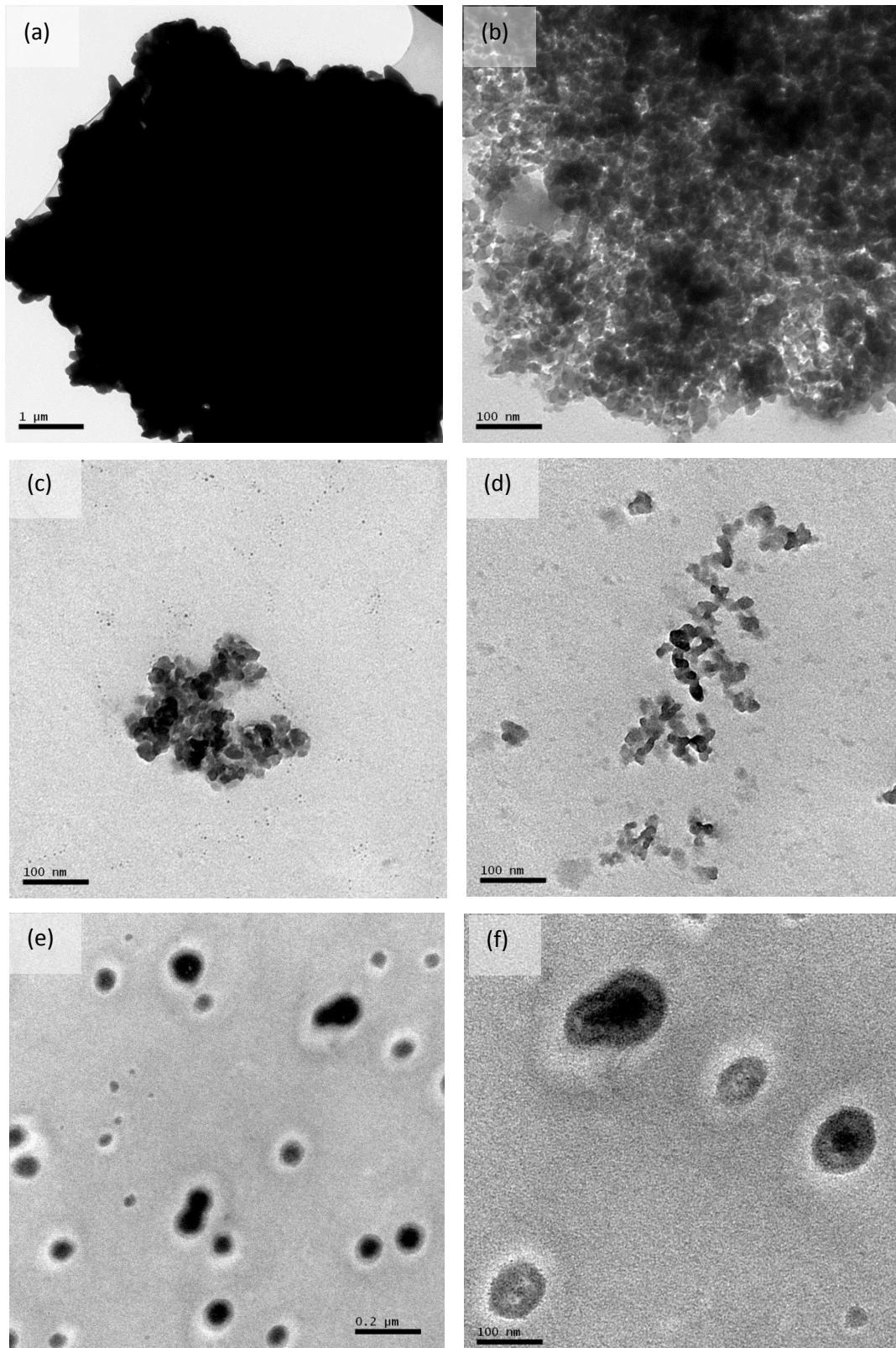


Figura 18. Micrografias de transmissão das amostras de (a) sílica gel não modificada, (b) $\text{SiO}_2 \text{ PO}_4$, (c) $\text{SiO}_2 \text{ PO}_2$, (d) $\text{SiO}_2 \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ PO}_4$ e (e, f) $\text{SiO}_2 \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ PO}_2$.

A amostra $\text{SiO}_2 \text{ PO}_2$ apresentou pequenos aglomerados (figura 18c) com tamanhos próximos de 260 nm. Já a microscopia da amostra $\text{SiO}_2 \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ PO}_4$ (figura 18d) revelou um pequeno

conjunto de partículas finas com um diâmetro médio de 30 nm. As micrografias das figuras 18e e 18f, são referentes à amostra SiO₂ P₂O₅ PO₂ e revelam um conjunto de partículas circulares, de aproximadamente 90 nm de diâmetro, afastadas umas das outras.

4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO RMN-P³¹ (MAS)

A figura 20 apresenta o espectro de RMN-P³¹ da amostra C30B PO₄. O pico em -2,6 ppm é referente ao fósforo de ortofosfato (PO₄), ou seja, ao dietil fosfato ligado ao sal de amônio, enquanto que o pico em -15 ppm representa o fósforo na configuração de pirofosfato (P₂O₇). A presença de pirofosfato significa que os grupos de dietil fosfatos ligados aos silícios laterais da argila sofreram condensação, permanecendo na seguinte configuração (figura 19):

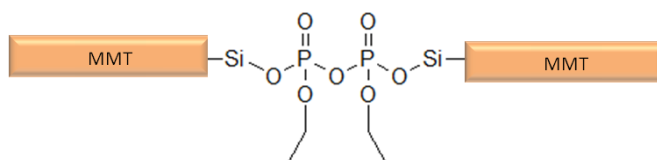


Figura 19. Configuração de pirofosfato entre as laterais lamelares da C30B PO₄.

O alargamento das bandas e a presença de bandas laterais no espectro indica que os fósforos dos grupos pirofosfatos estão em um ambiente rígido, confirmando assim a presença desses grupos entre as laterais lamelares da argila.⁹³

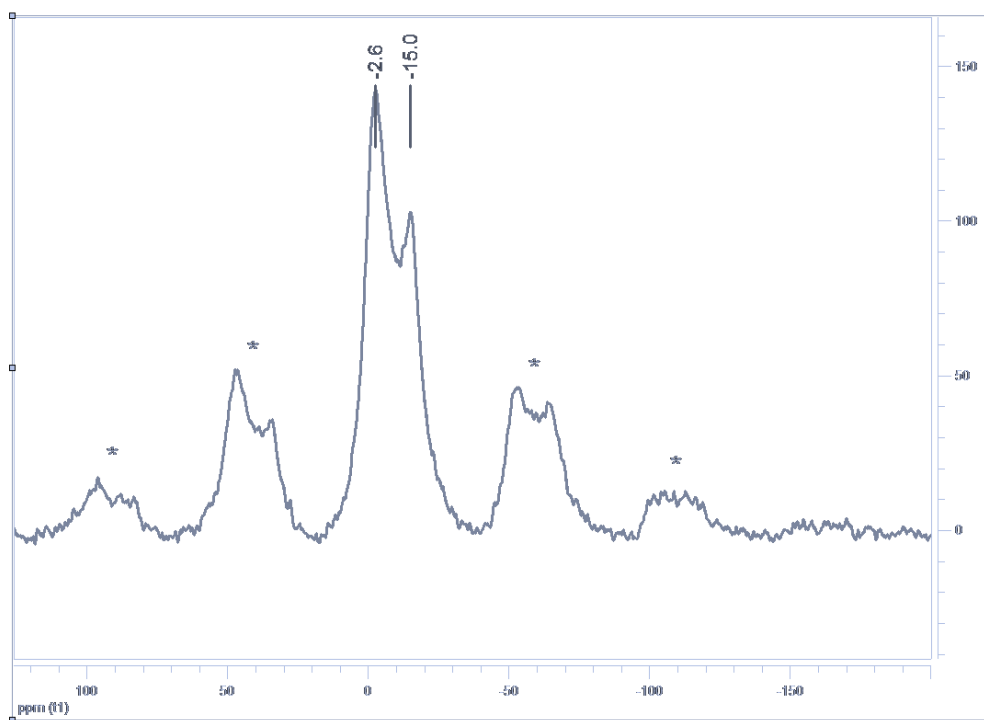


Figura 20. Espectro de RMN-P³¹ (MAS) da amostra C30B PO₄.

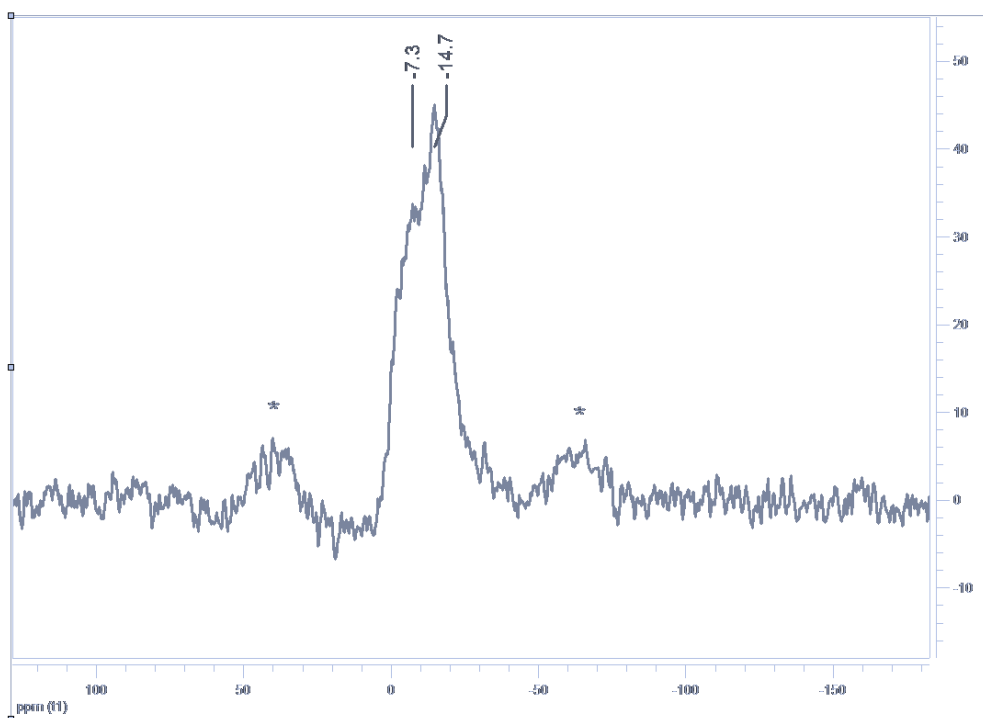


Figura 21. Espectro de RMN- P^{31} (MAS) da amostra HDT PO4.

O mesmo ocorre no espectro da HDT PO4 (figura 21), onde o pico em -7,3 ppm corresponde aos fosfatos ligados ao alumínio e o pico em -14,7 ppm indica a presença de pirofosfato. No entanto, o alargamento desses picos (até alta intensidade) pode significar a sobreposição de picos próximos indicando fósforos em ambientes distintos⁹⁴, ou seja, as seguintes configurações podem estar ocorrendo simultaneamente:

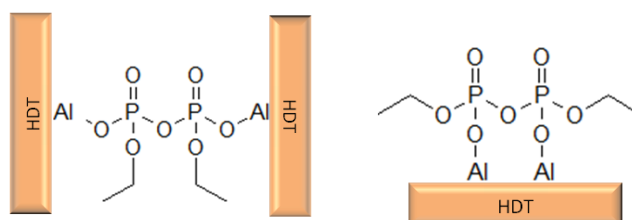


Figura 22. Configurações possíveis para os pirofosfatos na amostra HDT PO4.

A presença de bandas laterais confirma as ligações com os átomos da rede cristalina da argila, resultando em um ambiente rígido.

A figura 24 apresenta o espectro de RMN- P^{31} da amostra SiO2 PO4. O alargamento dos picos obtidos para a sílica modificada é muito menor do que o alargamento dos picos dos espectros discutidos anteriormente. O que é justificável, visto que a sílica é amorfa e, portanto fornece um ambiente menos rígido do que o fornecido pelos sistemas cristalinos.

O pico em -1 ppm corresponde aos fosfatos ligados ao silício, enquanto o pico em -12,8 ppm corresponde aos pirofosfatos:

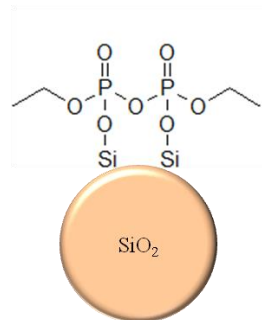


Figura 23. Configuração possível para os pirofosfatos na amostra SiO₂ PO₄.

A figura 25 exibe o espectro de RMN-P³¹ obtido para a amostra C30B P2O₅ PO₄. O pico em -1,6 ppm, correspondente ao fosfato, apresenta um alargamento de pico menor do que o apresentado pela amostra sem P₂O₅ (figura 20). Isso significa que os fosfatos se encontram em um ambiente menos rígido e provavelmente não estão ligados diretamente ao silício da argila. O pico em -12,6 ppm, relativo aos pirofosfatos, possui um alargamento característico que indica certa rigidez do ambiente, confirmando a ligação desses grupos com o silício da argila, como ilustrado na figura 15b.

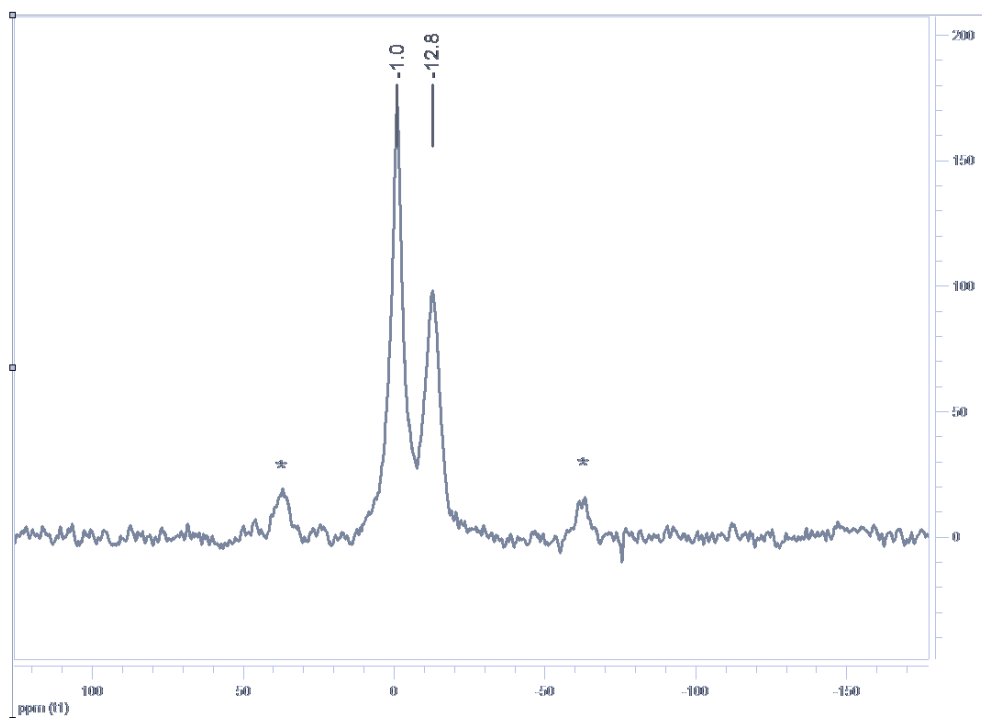


Figura 24. Espectro de RMN-P³¹ (MAS) da amostra SiO₂ PO₄.

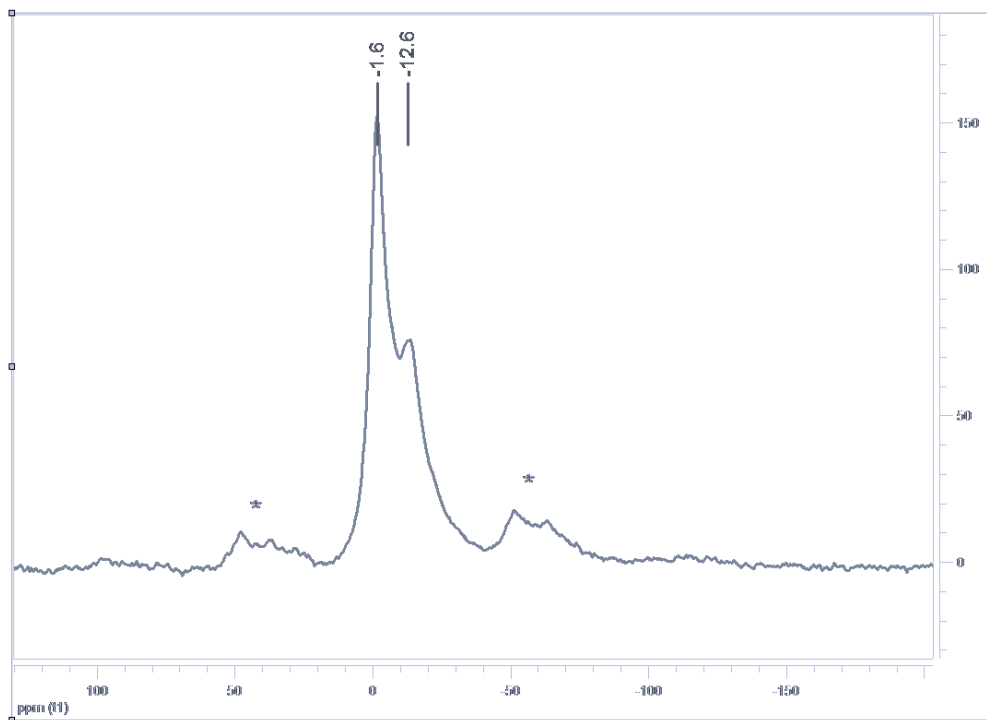


Figura 25. Espectro de RMN-P³¹ (MAS) da amostra C30B P2O5 PO4.

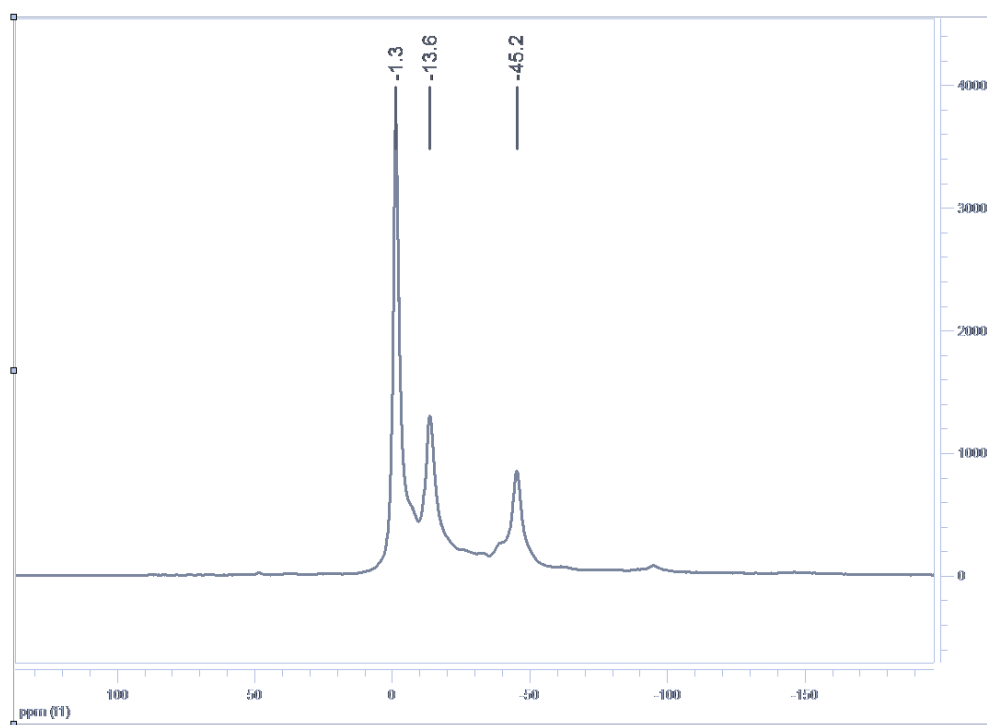


Figura 26. Espectro de RMN-P³¹ (MAS) da amostra SiO2 P2O5 PO4.

O espectro de RMN-P³¹ da figura 26 é referente à amostra SiO₂ P₂O₅ PO₄ e como esperado, essa amostra não apresentou alargamento de bandas ou bandas laterais (silica amorfa). Novamente, foi verificado um pico em -1,3 ppm relacionado aos fosfatos e em -13,6 ppm

relacionado aos pirofosfatos. O pico em -45,2 ppm indica a ocorrência de grupos fosfatos condensados conectados ao silício por meio de ligações P-O-Si.⁹⁵

A condensação desses grupos pode ser explicada pela alta hidrofiliçidade dessa amostra. Quando essas partículas absorvem água, ocorre a hidrólise dos grupos P2O5 e a formação da seguinte estrutura (figura 27):

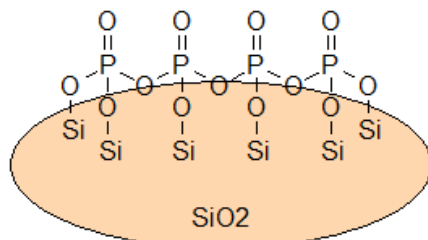


Figura 27. Grupos fosfatos condensados conectados ao silício na amostra SiO₂ P₂O₅ PO₄.

No espectro da amostra HDT PO₂ (figura 28), o pico em 8,6 ppm corresponde aos difenil fosfinatos ligados covalentemente ao alumínio da argila. As bandas laterais confirmam a rigidez do sistema.

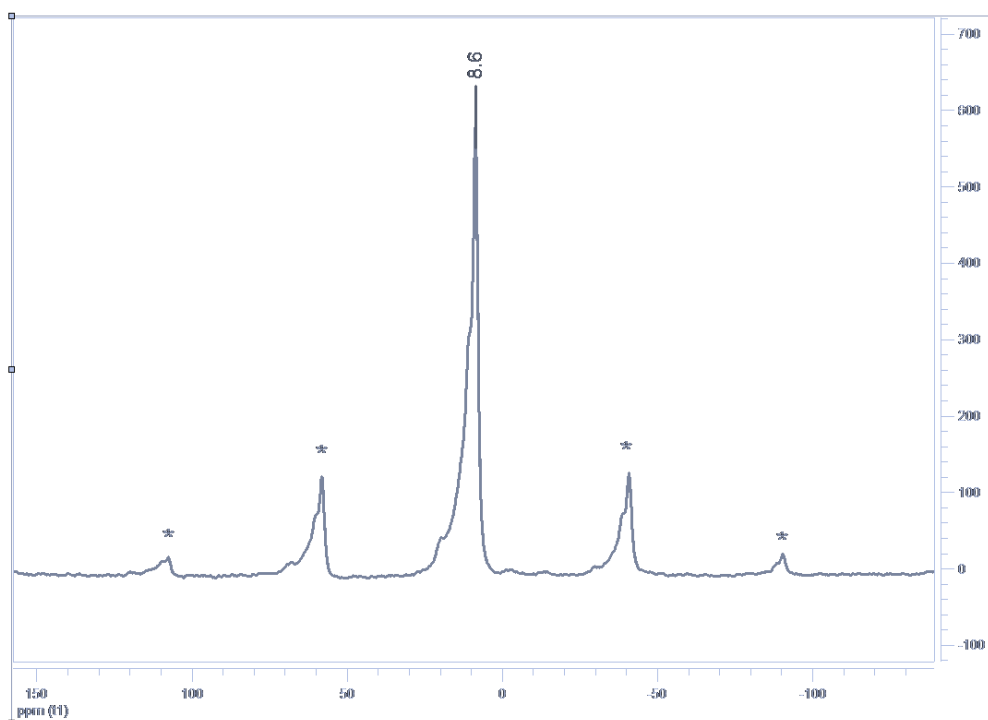


Figura 28. Espectro de RMN-P³¹ (MAS) da amostra HDT PO₂.

A figura 30 apresenta o espectro de RMN-P³¹ da amostra C30B PO₂. Os picos em 2,9 e 9,6 ppm correspondem aos difenil fosfinatos ligados aos sais de amônio da OMMT, presentes na parte mais interna interlamelar e próximos às laterais da argila, respectivamente. Os picos em

27,7 e 22,7 ppm estão relacionados aos fosfinatos diretamente ligados aos silícios laterais da argila; os valores distintos podem ser explicados pelas duas configurações possíveis, mono e bidentadas⁹⁶ (figura 29):

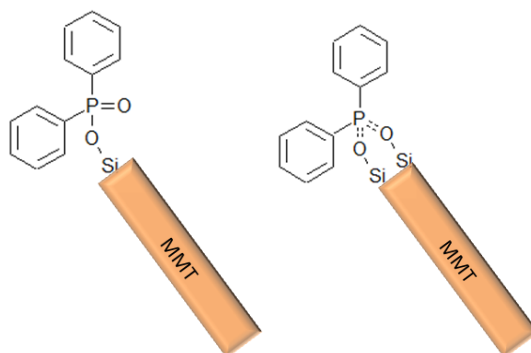


Figura 29. Configurações mono e bidentadas para os fosfinatos na amostra C30B PO2.

Esse espectro mostra um grande alargamento de pico e várias bandas laterais intensas, o que significa um ambiente rígido e altamente organizado.

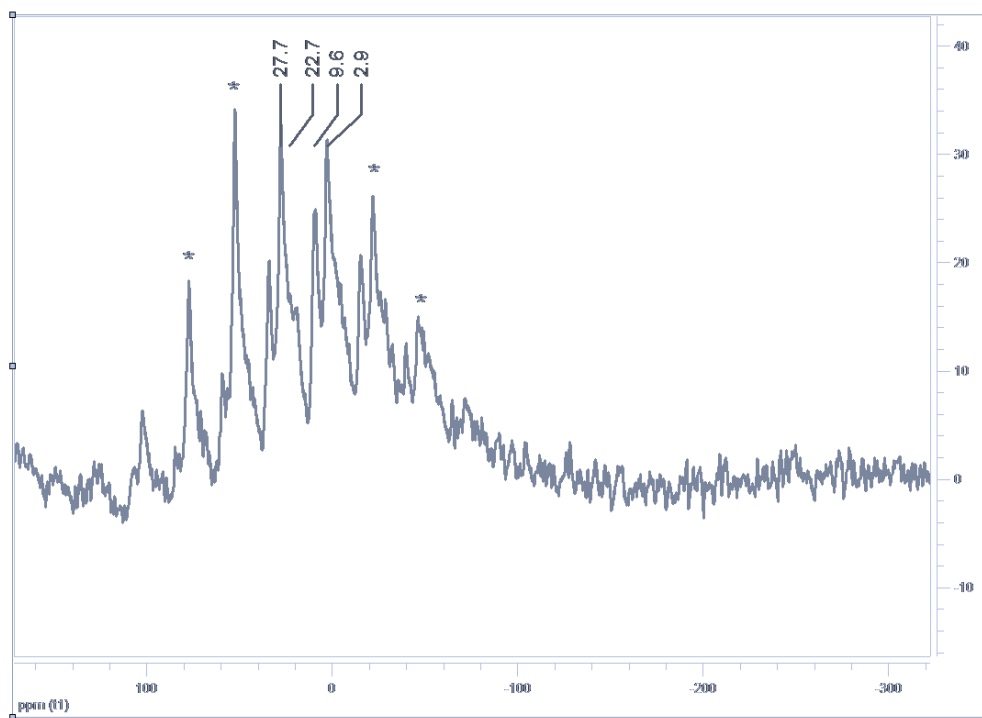


Figura 30. Espectro de RMN-P³¹ (MAS) da amostra C30B PO2.

O espectro de RMN-P³¹ da amostra SiO2 PO2 é exibido na figura 31. Como esperado, essa amostra apresentou os picos em 26,9 e 20,1 ppm correspondentes aos fosfinatos mono e bidentados ligados ao silício da partícula.

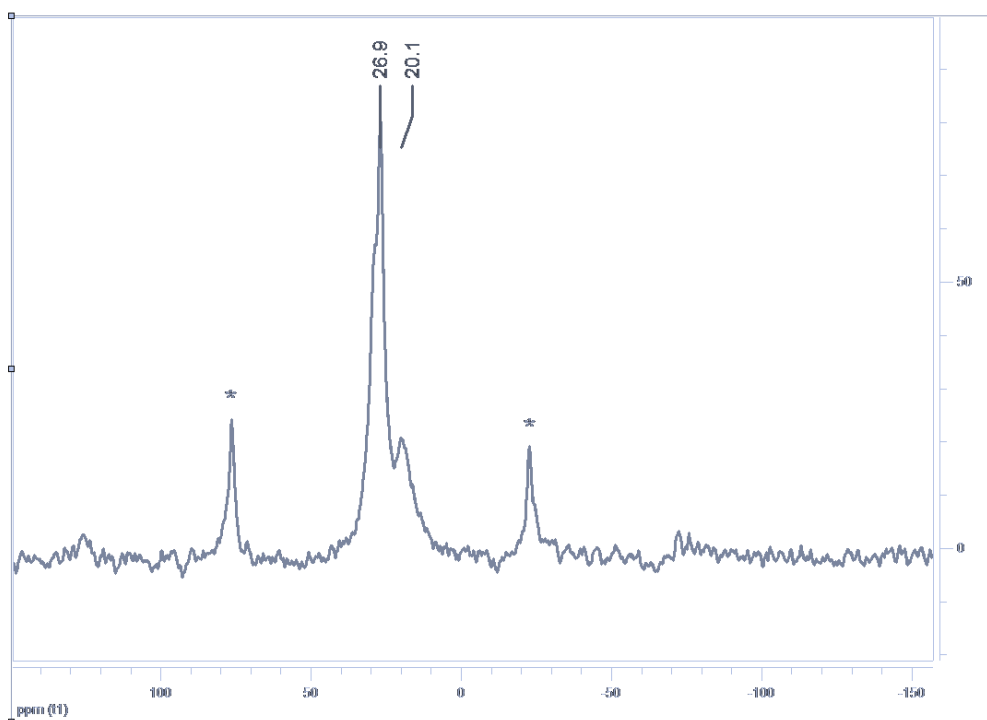


Figura 31. Espectro de RMN- P^{31} (MAS) da amostra SiO₂ PO₂.

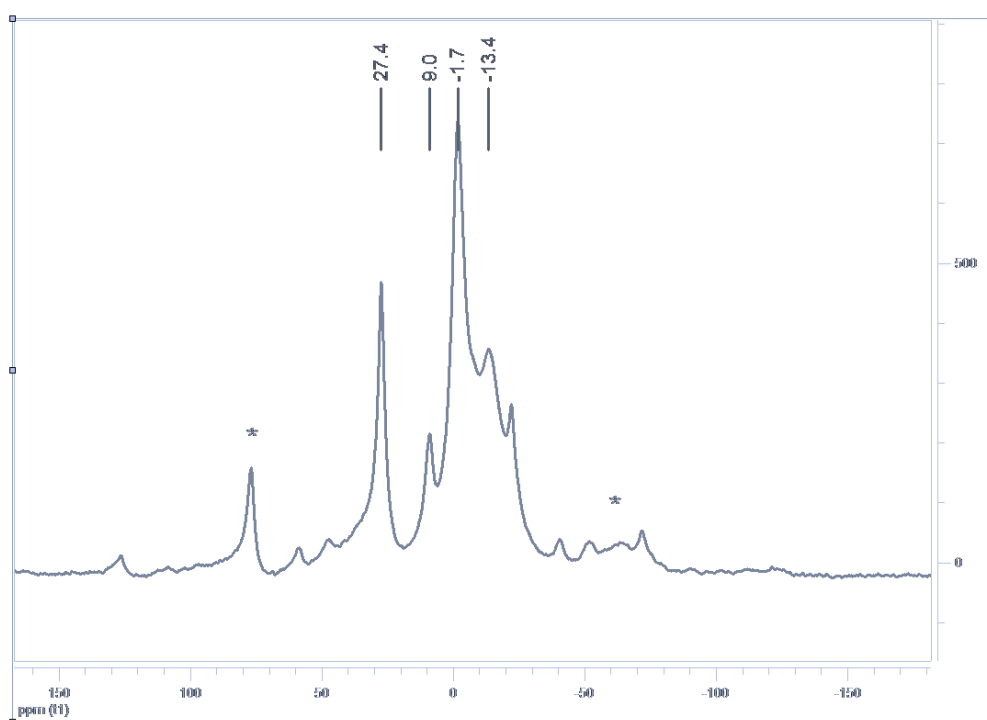


Figura 32. Espectro de RMN- P^{31} (MAS) da amostra C30B P₂O₅ PO₂.

O espectro da amostra C30B P₂O₅ PO₂ (figura 32) exibiu os picos correspondentes ao fosfinato ligado ao sal de amônio⁹⁷ (9 ppm), ao fosfinato ligado ao silício (27,4 ppm) e aos

fosfatos e pirofosfatos (-1,7 e -13,4 ppm) referentes ao P_2O_5 presente. Além de uma série de bandas laterais consequentes da rigidez da argila.

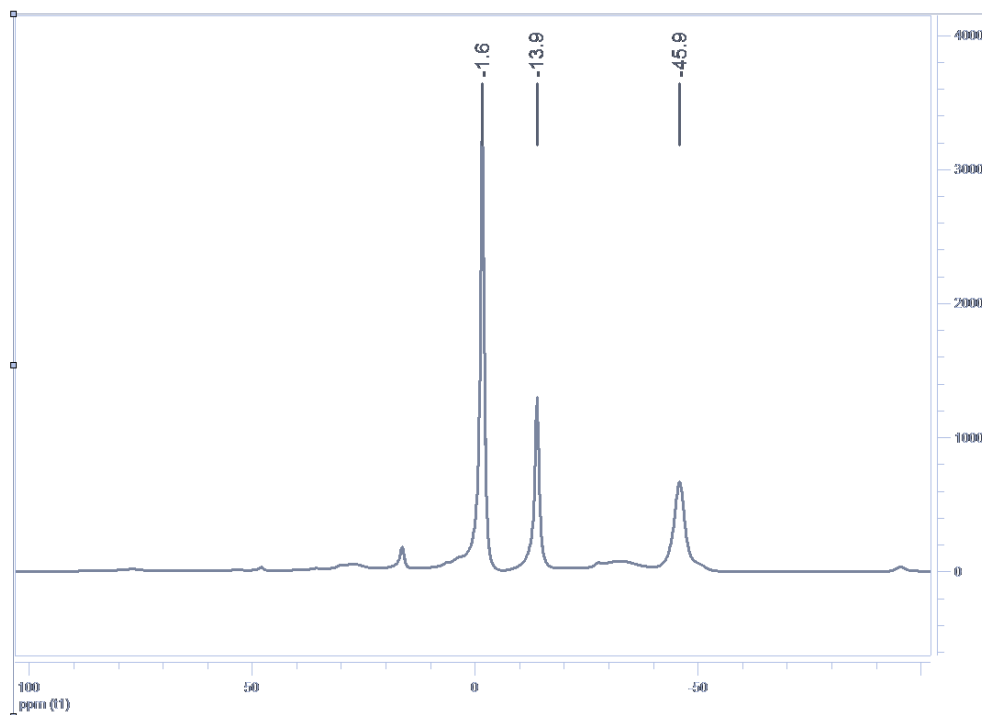


Figura 33. Espectro de RMN- P^{31} (MAS) da amostra $SiO_2 P_2O_5 PO_2$.

Assim como na amostra $SiO_2 P_2O_5 PO_4$, o espectro da amostra $SiO_2 P_2O_5 PO_2$ (figura 33) apresentou um pico em -1,6 ppm relacionado aos fosfatos e em -13,9 ppm relacionado aos pirofosfatos. O pico em -45,9 ppm sugere novamente a ocorrência de grupos fosfatos condensados conectados ao silício, devido à presença de água na partícula.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises de difração de raios-x foram realizadas em todas as amostras, no entanto devido à alta flutuação estatística, apenas algumas amostras apresentaram picos identificáveis. A figura 34 apresenta o difratograma da argila Cloisite 30B não modificada. Esta argila apresenta dois picos característicos: $2\theta = 4,8^\circ$ e $2\theta = 19,8^\circ$ referentes aos planos 001 e 020 com uma distância interplanar de 1,8 nm e 0,45 nm, respectivamente.⁹⁸ O plano 001 é relacionado à superfície que possui interação eletrostática com o modificador orgânico, enquanto que o plano 020 é o plano lateral da argila, onde as hidroxilas dos silanóis fazem ligações de hidrogênio com as hidroxilas de outra lamela de argila. Na figura 35 é apresentado o difratograma da argila C30B modificada com fosfato de dietila. Essa amostra apresentou um pico largo em aproximadamente $2\theta = 6,2^\circ$ referente à distância interlamelar de 1,42 nm.

Provavelmente essa distância está relacionada ao plano 020, indicando que a presença de moléculas de dietil fosfato nas laterais da argila causou um aumento de 0,97 nm (1,42 – 0,45 nm) na distância entre as lamelas laterais. Apesar da difícil identificação de um segundo pico em graus menores, é possível que essa argila também tenha sofrido um aumento na distância entre os planos 001, visto que o sal de amônio também reagiu com essa mesma molécula.

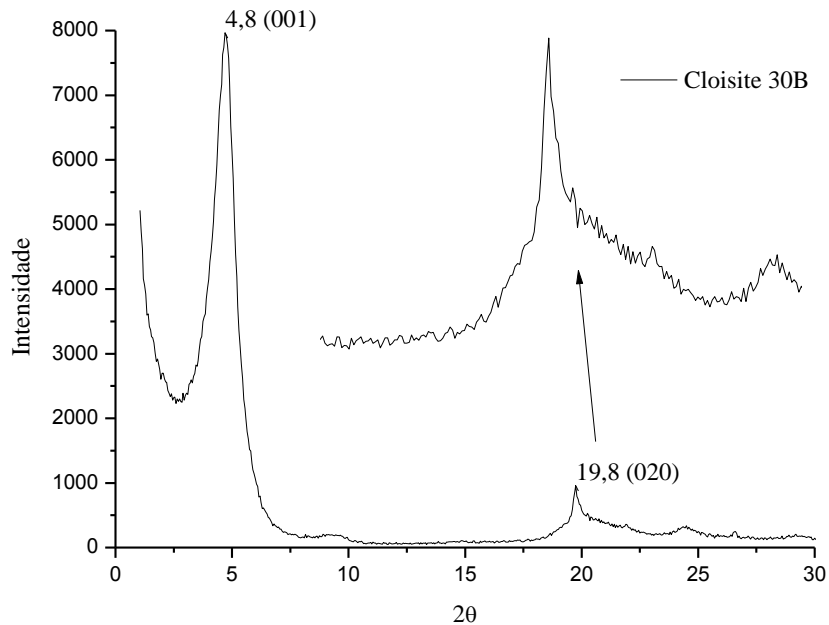


Figura 34. Difratoograma de raios-x da argila Cloisite 30B não modificada.

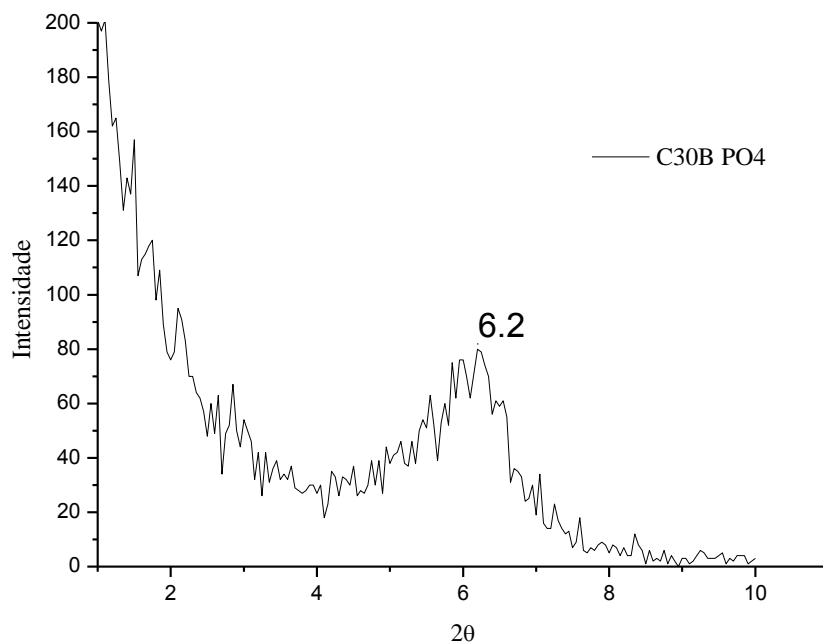


Figura 35. Difratoograma de raios-x da argila C30B PO4.

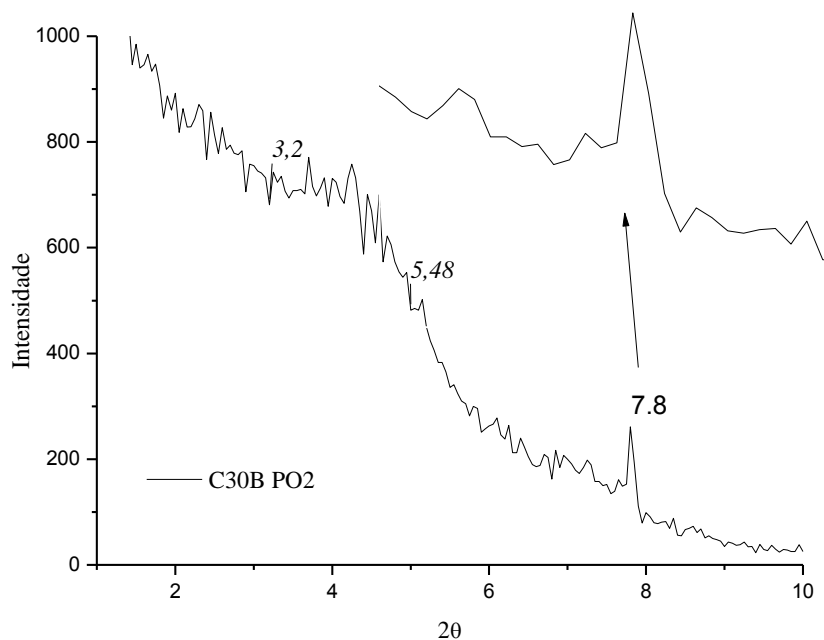


Figura 36. Difratoograma de raios-x da argila C30B PO2.

A argila C30B modificada com óxido de difenilfosfina exibiu um pico estreito em $2\theta = 7,8^\circ$ relacionado a uma distância de 1,133 nm (figura 36). O pico largo entre $5,48^\circ$ e $3,2^\circ$ no difratograma, pode significar uma larga distribuição de distâncias interlamelares consequentes da não homogeneidade da reação, em outras palavras, nem todos os grupos OH do sal de amônio reagiram com o óxido de fosfina. A figura 37 apresenta o difratograma da argila HDT não modificada, a qual possui picos característicos em $2\theta = 11,6^\circ$ e $23,4^\circ$ correspondentes aos planos 003 e 006.⁷⁸ Assim como a argila C30B modificada com óxido de difenilfosfina, a HDT modificada com essa mesma molécula também exibiu um pico em $2\theta = 7,8^\circ$ (figura 38).

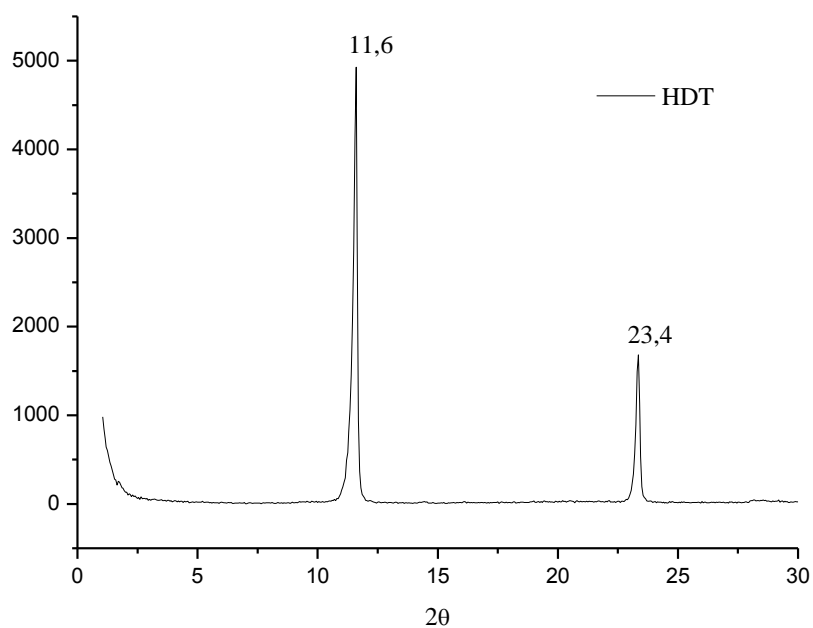


Figura 37. Difratoograma de raios-x da argila HDT não modificada.

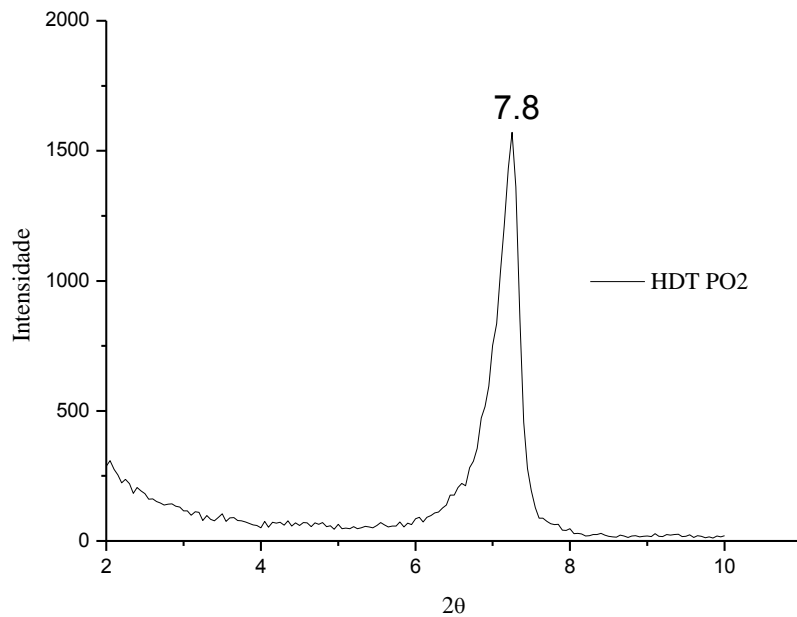


Figura 38. Difratoograma de raios-x da argila HDT PO2.

O difratograma de raios-x da sílica gel não modificada está exposto na figura 39. Como pode ser observado no difratograma, essa sílica é amorfa e possui uma certa organização evidenciada pelo pico largo entre 15° e 30°. A sílica gel modificada com óxido de difenilfosfina apresentou o mesmo pico, em $2\theta = 7,8^\circ$ (figura 40), observado para as demais partículas modificadas com a mesma substância.

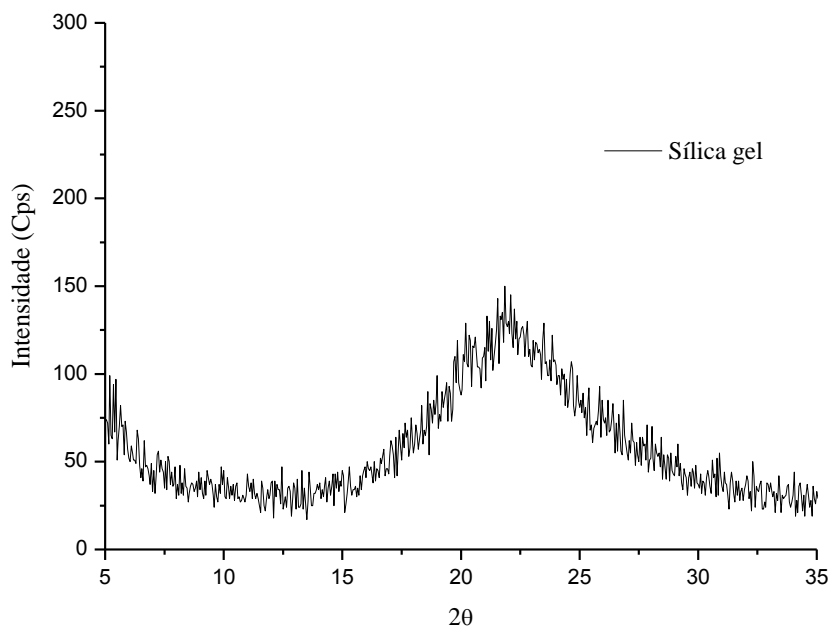


Figura 39. Difratoograma de raios-x da sílica gel não modificada.

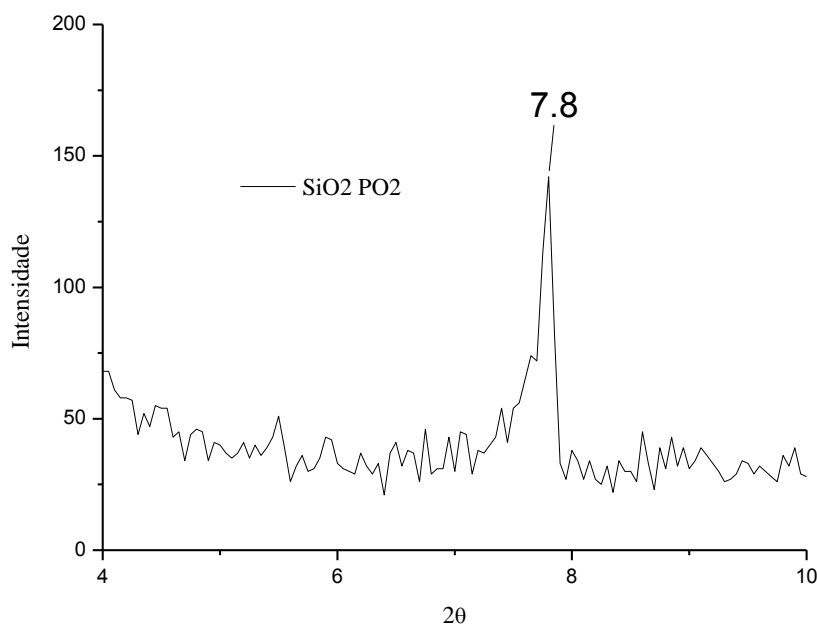


Figura 40. Difratoograma de raios-x da amostra SiO₂ PO₂.

Visto que foi obtido o mesmo pico estreito (7,8°) nos difratogramas de todas as partículas modificadas com óxido de difenilfosfina independente da metodologia de modificação, acredita-se que esse pico esteja relacionado à formação de uma estrutura cristalina complexa de fósforo. Para melhor entendimento dessa estrutura, técnicas mais avançadas de caracterização são necessárias.

4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO/TRANSMISSÃO NO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de transmissão no infravermelho da C30B não modificada e das C30B modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfina estão apresentados na figura 41.

Picos presentes no espectro da C30B não modificada:^{99,100}

3625 cm⁻¹ – Estiramento O-H

2930 cm⁻¹ - Estiramento C-H do CH₂ do sal de amônio

2855 cm⁻¹ - Estiramento C-H do CH₃ do sal de amônio

1637 cm⁻¹ - Deformação angular O-H de água absorvida

1470 cm⁻¹ - Deformação angular C-H do CH₂ do sal de amônio

1080 cm⁻¹ – Estiramento assimétrico Al-O-Si

1015 cm⁻¹ – Estiramento assimétrico Si-O-Si

920 cm⁻¹ – Estiramento Si-OH

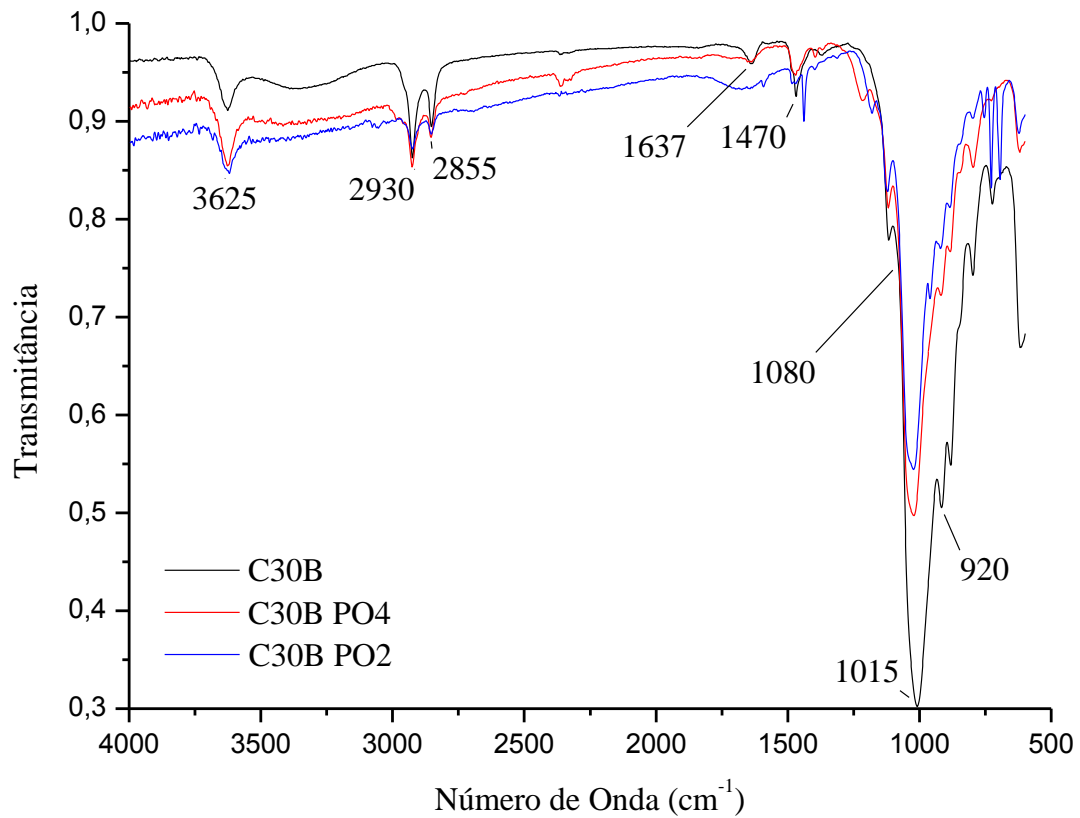


Figura 41. Espectros de transmissão no infravermelho da C30B não modificada e das C30B modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfina.

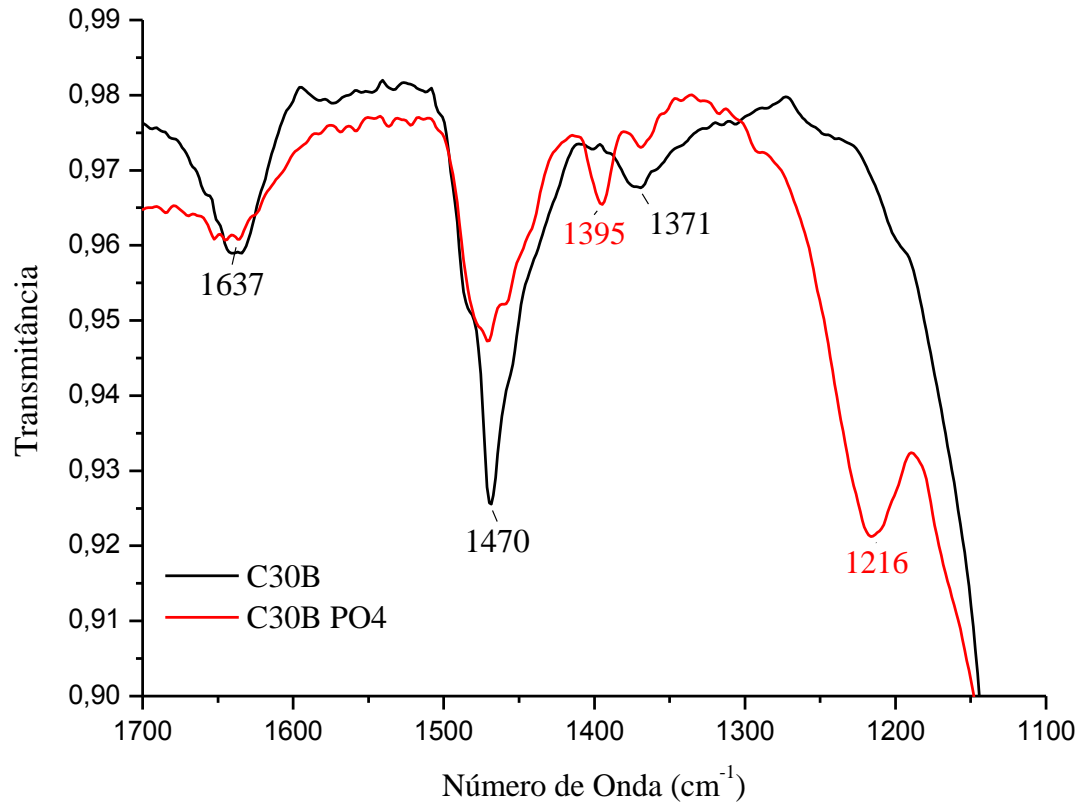


Figura 42. Espectros de transmissão no infravermelho da C30B não modificada e da C30B modificada com dietil fosfato.

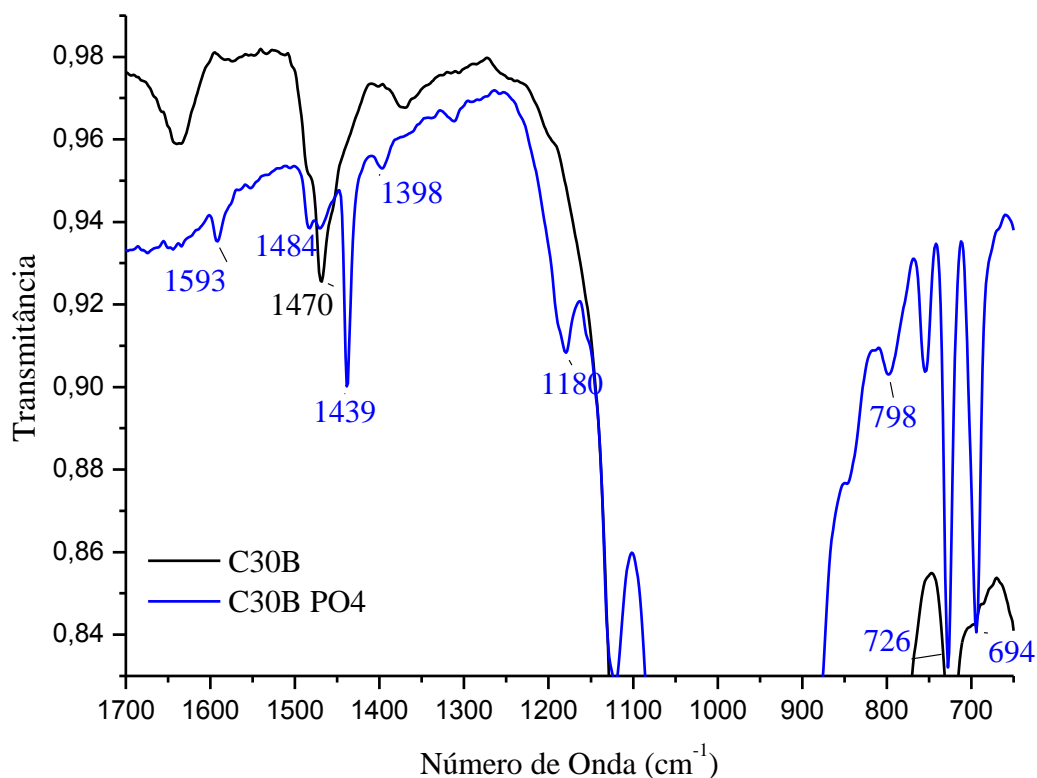


Figura 43. Espectros de transmissão no infravermelho da C30B não modificada e da C30B modificada com óxido de difenilfosfina.

Picos presentes no espectro da C30B modificada com dietil fosfato (figura 42):¹⁰¹⁻¹⁰⁴

1216 cm^{-1} – Deformação axial P=O de ésteres de fósforo

1050-970 cm^{-1} – Deformação axial P-O-C (alifático)

1395 cm^{-1} – Deformação angular C-H de metil e metileno

Picos presentes no espectro da C30B modificada com difenilfosfina (figura 43):¹⁰¹⁻¹⁰⁴

1439 cm^{-1} – Estiramento P-C

1398 cm^{-1} – Deformação angular C-H de metileno

1180 cm^{-1} – Deformação axial P=O de fosfinato

798 cm^{-1} – Deformação angular Si-O-Si

726 e 694 cm^{-1} – Benzeno monosubstituído

A figura 44 apresenta os espectros de transmissão no IV para a OMMT não modificada e para as OMMT modificadas com P_2O_5 e os compostos organofosforados.

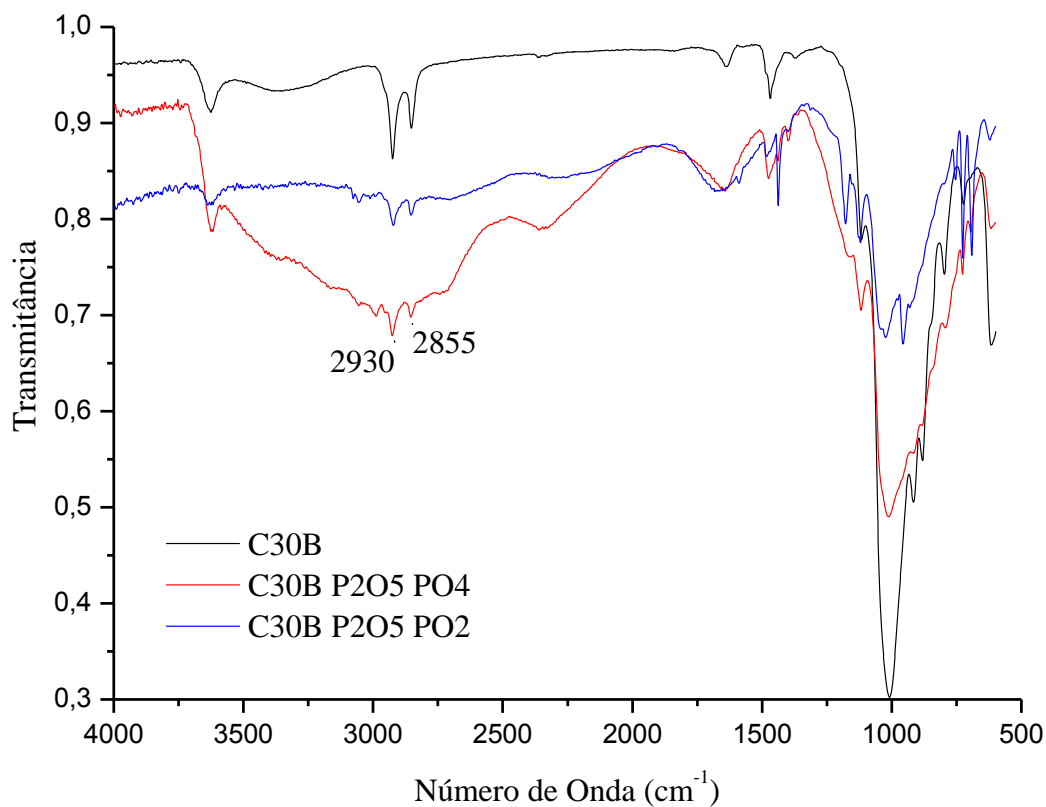


Figura 44. Espectros de transmissão no infravermelho da OMMT não modificada e das OMMT modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfina.

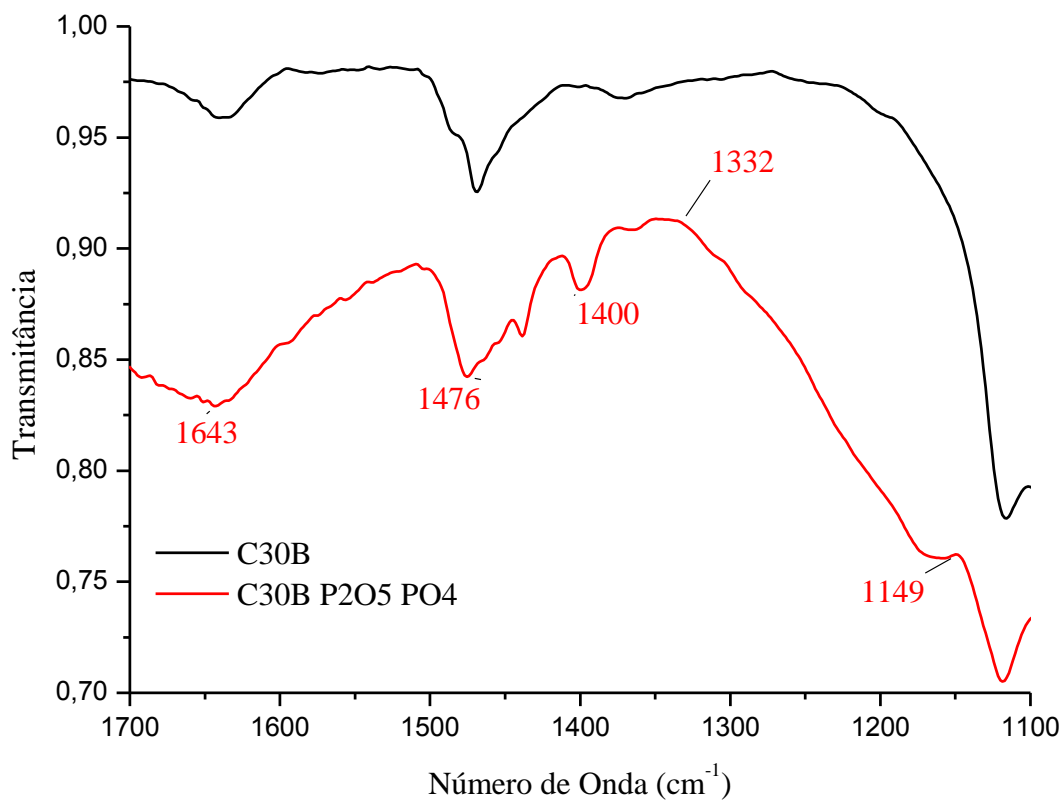


Figura 45. Espectros de transmissão no infravermelho da OMMT não modificada e da OMMT modificada com P₂O₅ e dietil fosfato.

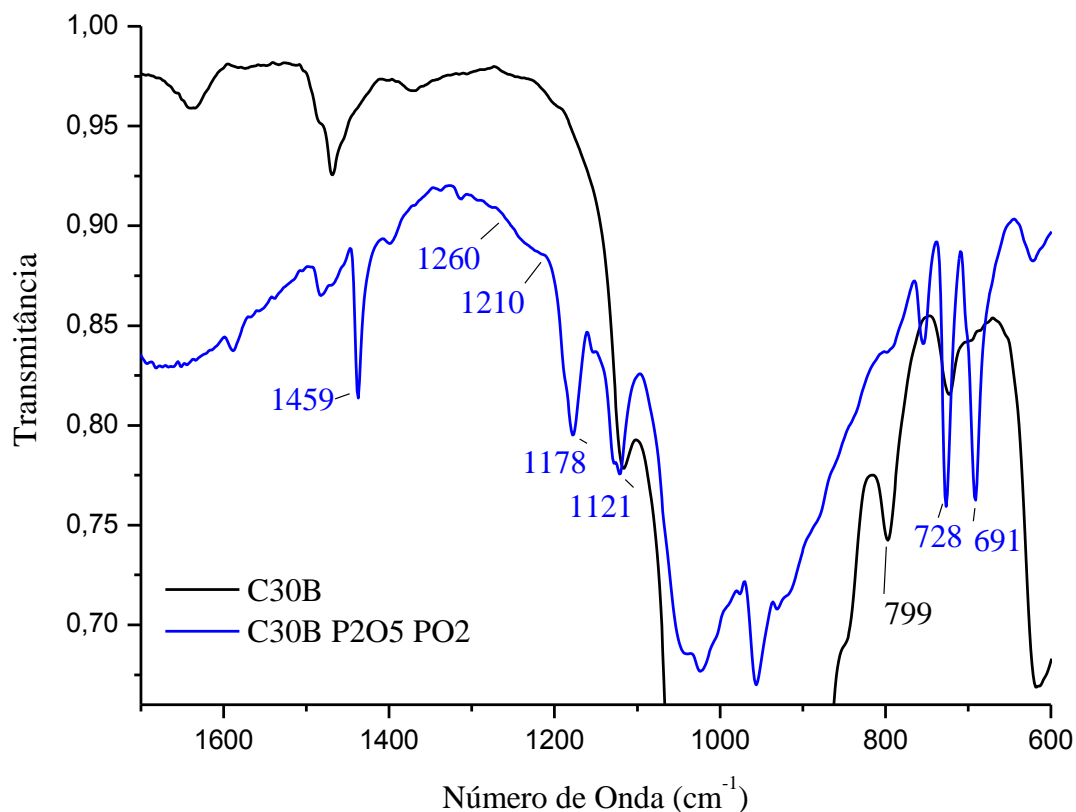


Figura 46. Espectros de transmissão no infravermelho da OMMT não modificada e da OMMT modificada com P_2O_5 e óxido de difenilfosfina.

Picos presentes no espectro da C30B modificada com P_2O_5 e dietil fosfato (figura 45):
 2930 e 2855 cm^{-1} - C-H de metil e metileno. Alargamento da banda devido Estiramento Simétrico O-H

1643 cm^{-1} – Deformação angular O-H

1476 e 1400 cm^{-1} – Deformação angular C-H de metil e metileno.

1332 - 1149 cm^{-1} – Deformação axial P=O de ésteres de fósforo (até 1286 cm^{-1}) e deformação P=O em fosfatos condensados P-O-P (1332 - 1282 cm^{-1}).

Picos presentes no espectro da C30B modificada com P_2O_5 e óxido de difenilfosfina (figura 46):

1459 cm^{-1} – Estiramento P-C

1260 - 1210 cm^{-1} – Deformação axial P=O em fosfinatos condensados P-O-P

1178 cm^{-1} – Deformação axial P=O de fosfinato

1121 cm^{-1} – Estiramento assimétrico de fosfinato

799 cm^{-1} – Deformação angular Si-O-Si

728 e 691 cm^{-1} – Benzeno monosubstituído

Os resultados de IV acima confirmam a presença dos compostos organofosforados na superfície das respectivas C30B modificadas. O sinal da deformação axial P=O é mais largo no espectro da figura 42 do que no espectro da figura 43, o que confirma a presença de fosfato (PO_4) na C30B modificada com dietil fosfato e a presença de fosfinato (PO_2) na C30B modificada com óxido de difenilfosfina. Os espectros das partículas modificadas com pentóxido de fósforo mostraram significativa quantidade de água absorvida na superfície da amostra. Isso pode ser explicado pela abundância de grupos P=O nessas partículas que facilita a absorção de água através de ligações de hidrogênio. As deformações P=O em fosfatos e fosfinatos condensados (P-O-P) confirmam a estrutura final prevista para essas partículas (figura 15).

Picos presentes no espectro de IV da HDT não modificada (figura 47):^{105,106}

3441 cm^{-1} – Estiramento do hidrogênio em grupos Metal-OH

3063 cm^{-1} – H-O-H água absorvida

1573 cm^{-1} – Deformação angular O-H

1371 cm^{-1} – Íon CO_3^{2-} interlamelar

932 cm^{-1} – Deformação angular Al-OH

779 cm^{-1} – Al-OH e Mg-OH

665 cm^{-1} – Íon CO_3^{2-} interlamelar

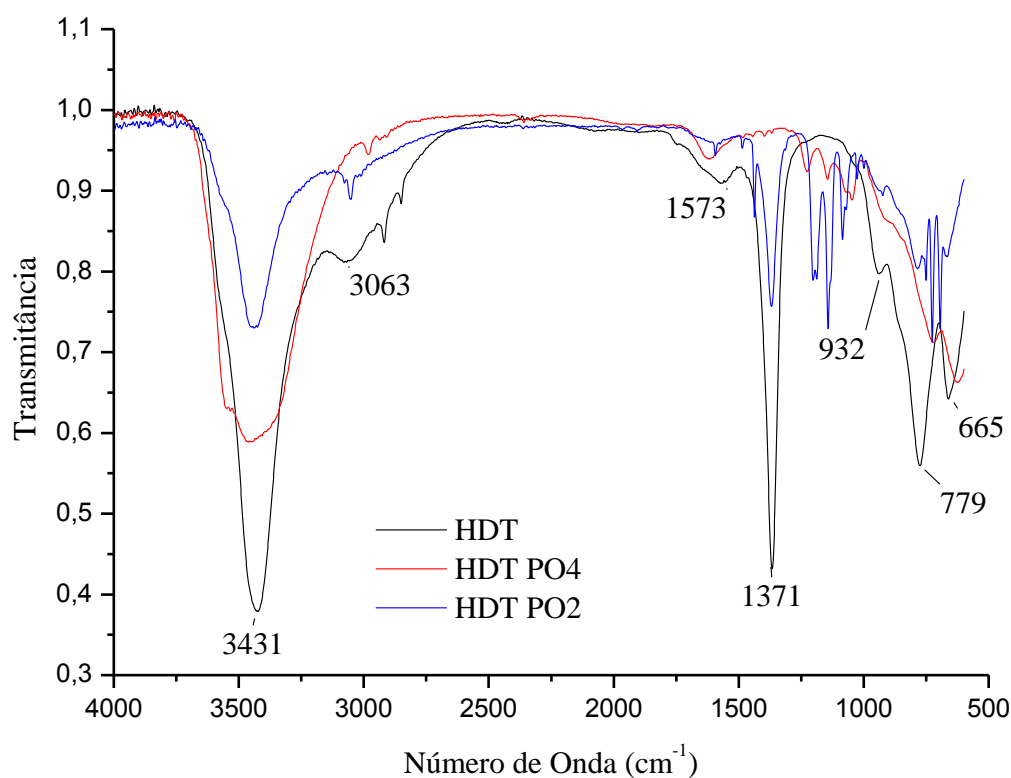


Figura 47. Espectros de transmissão no infravermelho da HDT não modificada e das HDT modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfina.

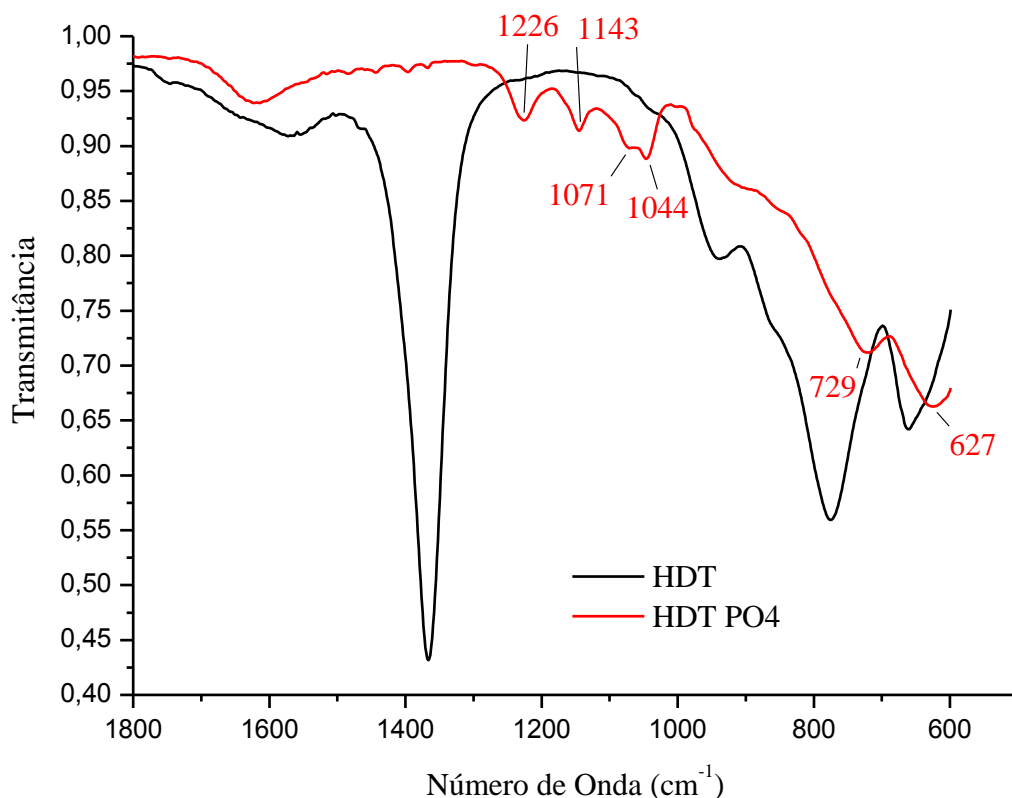


Figura 48. Espectros de transmissão no infravermelho da HDT não modificada e da HDT modificada com dietil fosfato.

Picos presentes no espectro de IV da HDT modificada com dietil fosfato (figura 48):¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

1226 cm^{-1} – Deformação axial P=O

1226, 1143 cm^{-1} – Estiramentos assimétricos Al-O-P (fosfato)

1071 cm^{-1} – Estiramento simétrico P-O em P-O-P

1044 e 729 cm^{-1} – Estiramento simétrico Al-O-P (fosfato)

627 cm^{-1} – Íon CO_3^{2-} em um ambiente simétrico

Picos presentes no espectro de IV da HDT modificada com óxido de difenilfosfinato (figura 49):¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

1437 cm^{-1} – Estiramento P-C

1202 e 1190 cm^{-1} - Deformação axial P=O de fosfinato

1144 cm^{-1} – P- C_6H_5

1083 e 1069 cm^{-1} – Estiramentos assimétricos Al-O-P (fosfinato)

726 e 694 cm^{-1} - Benzeno monosubstituído

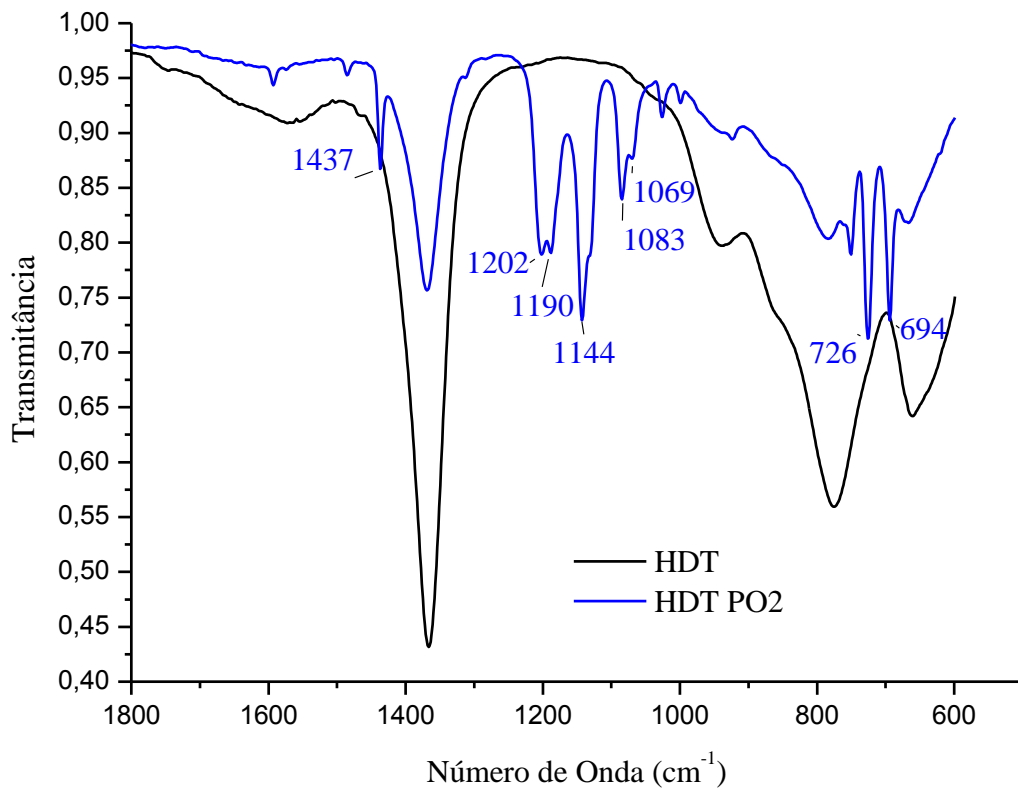


Figura 49. Espectros de transmissão no infravermelho da HDT não modificada e da HDT modificada com óxido de difenilfosfina.

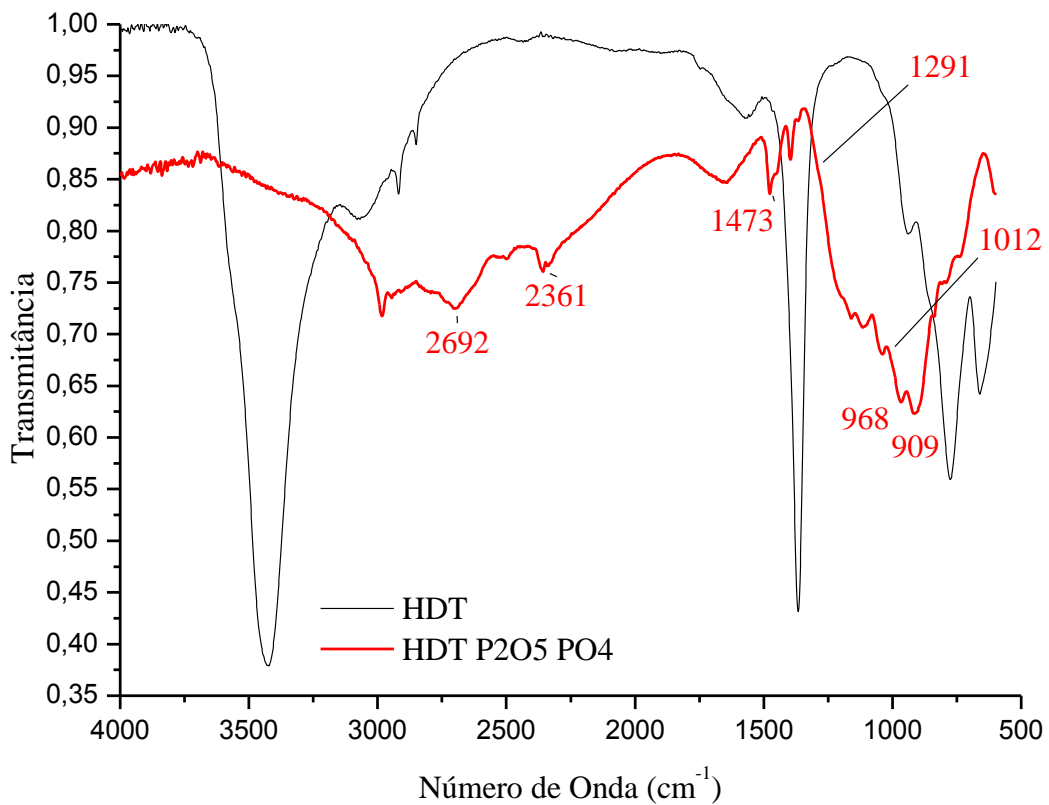


Figura 50. Espectros de transmissão no infravermelho da HDT não modificada e da HDT modificada com P_2O_5 e dietil fosfato.

Picos presentes no espectro de IV da HDT modificada com P_2O_5 e dietil fosfato (figura 50):
105-107

2392 - 2661 cm^{-1} – C-H de metil e metileno.

Alargamento da banda devido Estiramento Simétrico O-H

1473 cm^{-1} - Deformação axial P=O ou deformação angular C-H de metileno

1291-1250 cm^{-1} - Deformação axial P=O em fosfatos

1250-1127 cm^{-1} - Estiramentos assimétricos do grupo Al-O-P (fosfato)

1012 cm^{-1} – Estiramento simétricos do grupo Al-O-P (fosfato)

968 cm^{-1} – Vibrações P-O-P em fosfatos condensados

909 cm^{-1} – Al-O-P assimétrico

Os resultados de IV apresentados acima também confirmam a presença dos compostos organofosforados na superfície das respectivas HDT modificadas. A HDT não modificada apresenta dois picos em números de onda distintos para o íon CO_3^{2-} (1371 e 665 cm^{-1}), devido aos ambientes químicos diferentes (octaedros de Al ou Mg). A modificação da HDT com óxido de difenilfosfina foi a única reação que não resultou na perda do sinal em 1371 cm^{-1} no espectro de IV, ou seja, que não culminou na perda dos íons carbonatos interlamelares. Visto que nas demais reações, foi utilizado o catalizador de trietilamina, é provável que este tenha interagido com o carbonato e conseqüentemente o retirado da argila. O íon cloreto (proveniente do reagente fosforado) que anteriormente estava interagindo com a trietilamina, passa a cumprir então a função de contra íon no espaço interlamelar da argila. A plausibilidade desse fenômeno pode ser confirmada pela alta facilidade da HDT em trocar o seu íon carbonato pelo íon cloreto.

Assim como na modificação da C30B, a HDT modificada com P_2O_5 também apresentou elevada absorção de água e um sinal referente às vibrações P-O-P em fosfatos condensados confirmando a estrutura final prevista (figura 13c).

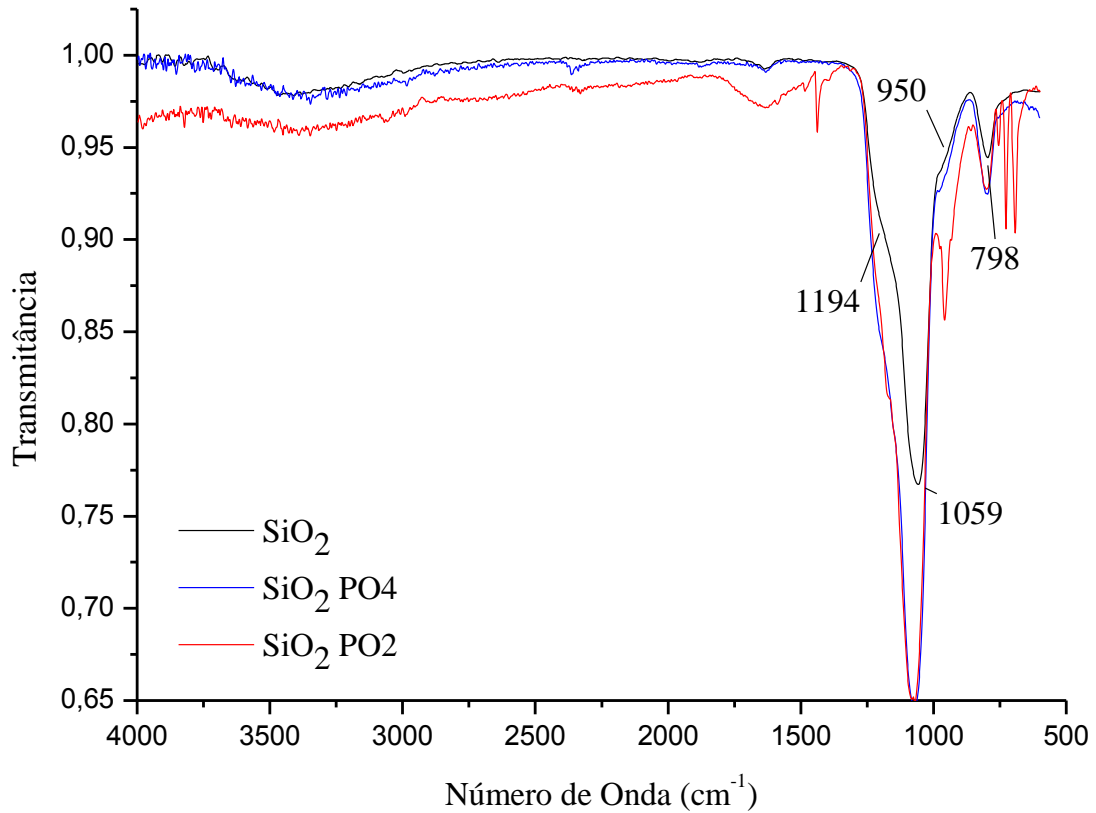


Figura 51. Espectros de transmissão no infravermelho da sílica gel não modificada e das sílicas modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfina.

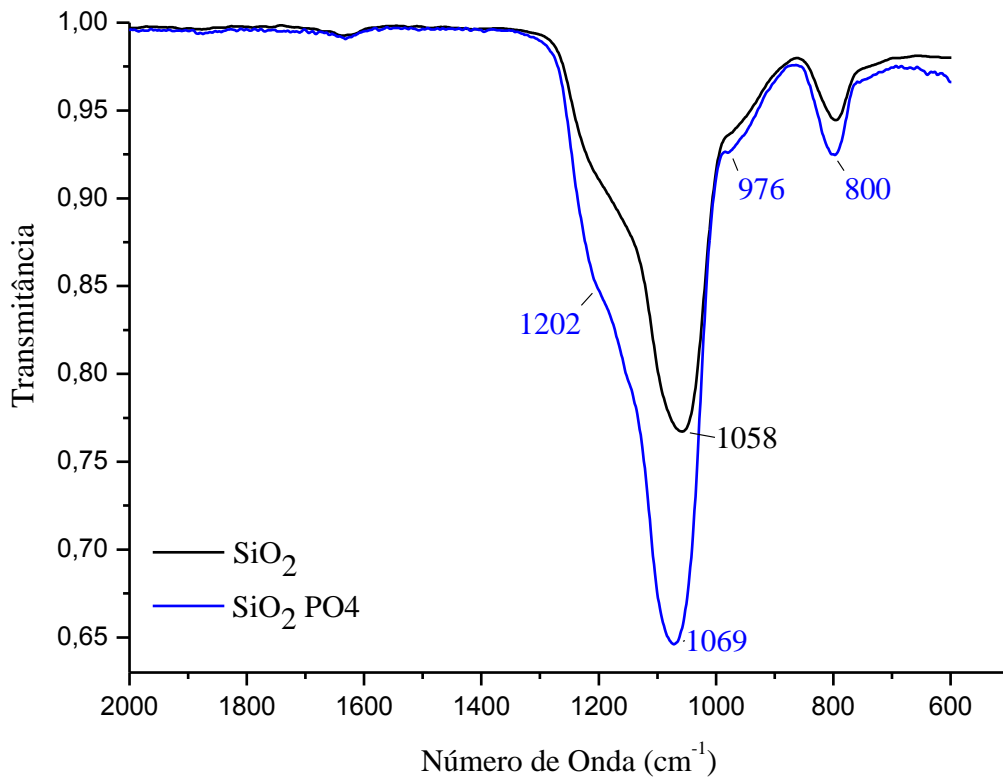


Figura 52. Espectros de transmissão no infravermelho da sílica gel não modificada e da sílica modificada com dietil fosfato.

Picos presentes no espectro de IV da sílica gel não modificada (figura 51):

1194 - 1059 cm^{-1} – Estiramento assimétrico Si-O-Si

950 cm^{-1} – Estiramento Si-OH

798 cm^{-1} – Deformação angular Si-O-Si

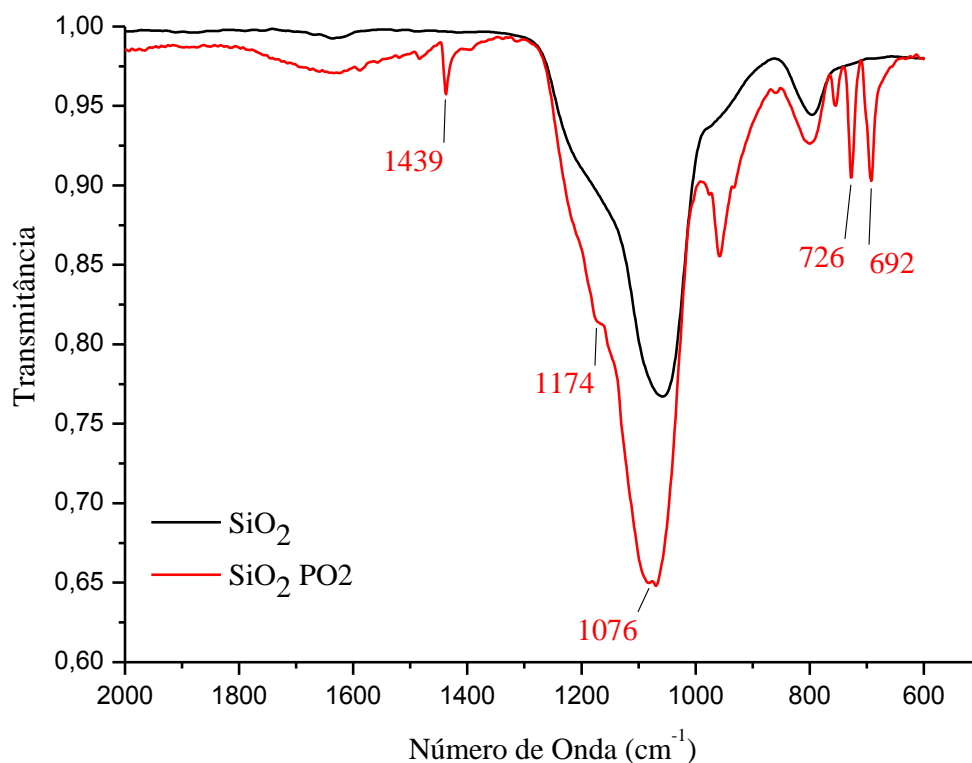


Figura 53. Espectros de transmissão no infravermelho da sílica gel não modificada e da sílica modificada com óxido de difenilfosfina.

Picos presentes no espectro de IV da sílica gel modificada com dietil fosfato (figura 52):¹⁰¹⁻¹⁰⁴

1202 cm^{-1} – Deformação axial P=O de ésteres de fósforo

1058 cm^{-1} – Estiramento assimétrico Si-O-Si

1069 - 976 cm^{-1} – Deformação axial P-O-C (alifático)

800 cm^{-1} – Deformação angular Si-O-Si

Picos presentes no espectro de IV da sílica gel modificada com óxido de difenilfosfinato (figura 53):¹⁰¹⁻¹⁰⁴

1439 cm^{-1} – Estiramento P-C

1174-1076 cm^{-1} – Deformação axial P=O

959 cm^{-1} – Estiramento Si-OH (sinal mais intenso)

726 e 692 cm^{-1} – Benzeno monosubstituído

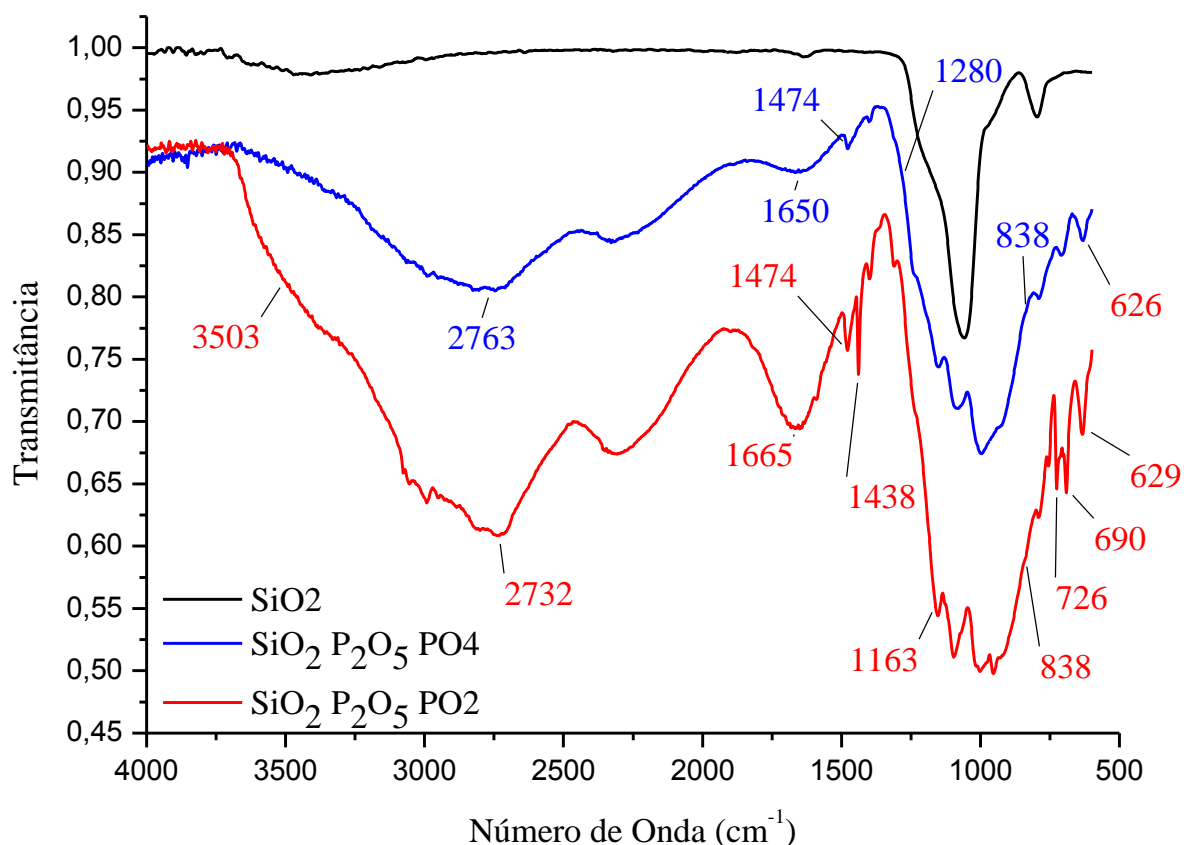


Figura 54. Espectros de transmissão no infravermelho da sílica gel não modificada e das sílicas modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfina.

Picos presentes no espectro de IV da sílica gel modificada com P₂O₅ e dietil fosfato (figura 54):¹⁰¹⁻¹⁰⁴

2763 cm⁻¹ – C-H de metil e metileno.

Alargamento da banda devido Estiramento Simétrico O-H

1474 cm⁻¹ – Deformação angular C-H de metil e metileno.

1650 cm⁻¹ – Deformação angular O-H

1280 – 838 cm⁻¹ – Deformação axial P=O de fosfato, deformação axial P-O-C (alifático) e vibrações P-O-P em fosfatos condensados

626 cm⁻¹ – Estiramento Si-O-P

Picos presentes no espectro de IV da sílica gel modificada com P₂O₅ e óxido de difenilfosfinato (figura 55):¹⁰¹⁻¹⁰⁴

3503 cm⁻¹ – Estiramento O-H ou C-H de benzeno

2732 cm⁻¹ – Estiramento C-H de metil e metileno.

Alargamento da banda devido Estiramento Simétrico O-H

1474 cm^{-1} – Deformação angular C-H de metileno.

1438 cm^{-1} – Estiramento P-C

1665 cm^{-1} – Deformação angular O-H e C-C de anel benzênico

1163 – 838 cm^{-1} – Deformação axial P=O de fosfinato, P-Ar e Vibrações P-O-P em fosfatos condensados

726 e 690 cm^{-1} – Benzeno monosubstituído

629 cm^{-1} – Estiramento Si-O-P

Assim como nas modificações com HDT e OMMT, os espectros de IV obtidos para as sílicas modificadas também apresentaram os sinais esperados para cada tipo de modificação. A sílica modificada com dietil fosfato apresentou claramente os picos relacionados com a deformação axial P=O e P-O-C, enquanto que a sílica modificada com óxido de difenilfosfina exibiu os picos referentes ao estiramento P-C e ao benzeno monosubstituído. As sílicas modificadas com pentóxido de fósforo apresentaram largas bandas referentes às vibrações P-O-P, confirmando mais uma vez as ligações condensadas previstas.

4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS PARTÍCULAS MODIFICADAS

Na figura 56 estão expostos os termogramas das amostras de sílica não modificada e das sílicas modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfina. A sílica pura apresentou uma perda de massa máxima de 5% referente à água absorvida. Já a amostra $\text{SiO}_2 \text{ PO}_4$ exibiu uma perda total de 8% em massa referente à perda de água e à degradação das moléculas orgânicas (etilenos) na faixa de temperatura de 200 a 350° C. Um percentual de perda de massa baixo era esperado para essa amostra, visto que os grupos fosfatos tendem a condensar e formar vidros inorgânicos com a sílica. A amostra $\text{SiO}_2 \text{ PO}_2$, expôs uma perda de massa total de 42%, onde aprox. 30% de massa foi perdida entre 100 e 400° C, com uma segunda perda entre 450 e 600° C correspondente a 6% de massa. Na figura 57 estão apresentadas as curvas derivadas do termograma, onde os picos representam a máxima percentagem de perda de massa por grau Celsius ($\%/^{\circ}\text{C}$) em cada temperatura. Dessa forma, concluiu-se que no pico em 223° C ocorre a degradação das moléculas orgânicas com a liberação de gás etileno, enquanto que no segundo pico em 325° C ocorre a perda de uma parte do conteúdo em fosfato através da liberação de ácido fosfórico.

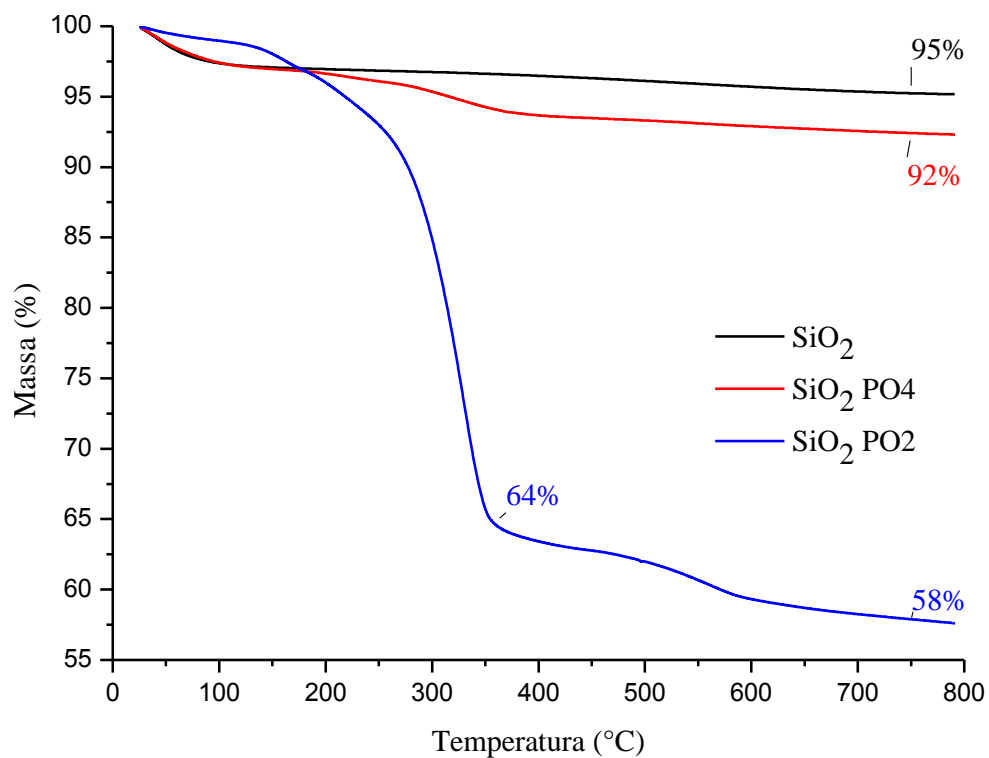


Figura 56. Termograma das amostras de sílica não modificada e das sílicas modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

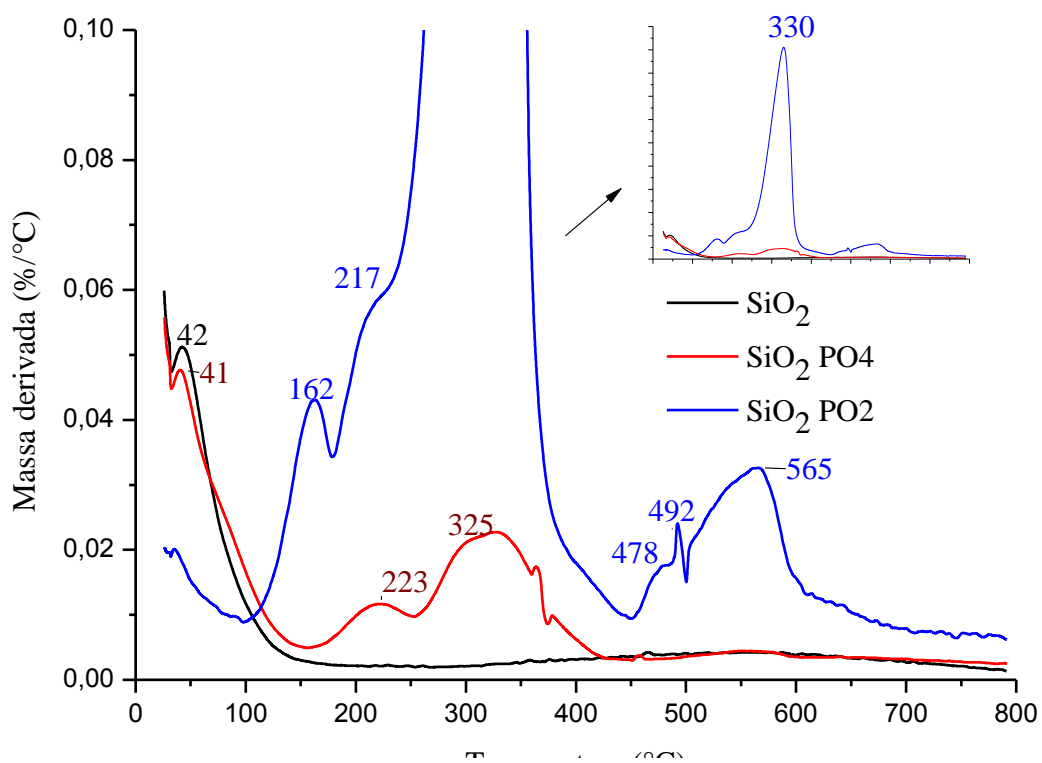


Figura 57. Derivada do termograma das amostras de sílica não modificada e das sílicas modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

Na amostra com difenil fosfinato, o pico em 162° C está provavelmente relacionado com a perda de água. A perda de massa acentuada em 330° C representa a perda de fosfinato (PO₂), na forma de radicais PO•, seguida pela degradação das fenilas. Considerando a alta estabilidade térmica das fenilas e a grande tendência em formar camadas carbonosas, é provável que o pico em 565° C também esteja relacionado com a degradação de fenilas.

A figura 58 apresenta os termogramas das sílicas modificadas com pentóxido de fósforo e com os respectivos compostos organofosforados. A amostra SiO₂ P₂O₅ PO₄ apresentou uma maior perda de massa do que a respectiva amostra sem a presença de pentóxido. Isso significa que uma parte deste pentóxido não está condensando, mas na verdade está volatizando. A degradação dessa amostra ocorre na faixa de temperatura de 200 – 500° C. A amostra SiO₂ P₂O₅ PO₂ teve uma perda de massa total de 38%, apenas 4% a menos que a mesma partícula sem o pentóxido, o que indica mais uma vez um mecanismo anti-chama misto para o pentóxido. Na figura 59 são exibidas as curvas derivadas dos termogramas anteriores; onde é possível observar a ausência do pico entre 450-600° C observado na figura 57. Uma explicação plausível seria de que a presença de pentóxido tenha catalisado a degradação das fenilas, que degradaram a uma temperatura inferior a 500° C.

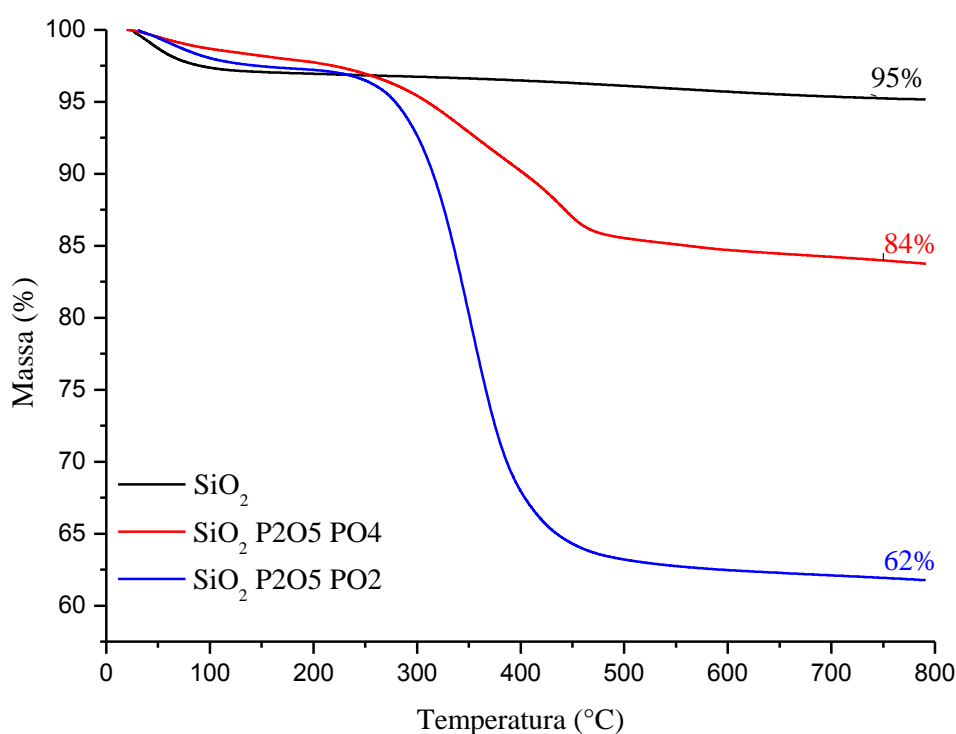


Figura 58. Termograma das amostras de sílica não modificada e das sílicas modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

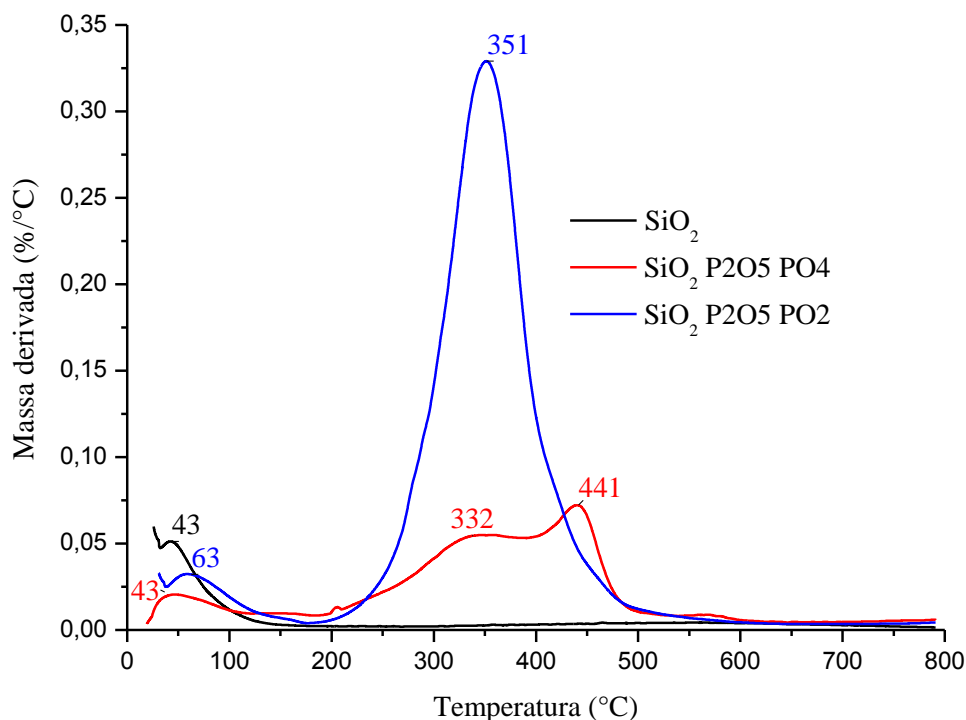


Figura 59. Derivada do termograma das amostras de sílica não modificada e das sílicas modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

A figura 60 apresenta o termograma da C30B não modificada e das C30B modificadas com dietil fosfato e difenil fosfato. A cloisite 30B apresenta três distintas perdas de massa, onde abaixo dos 200° C ocorre a liberação de água livre, entre 200 a 500° C ocorre a fragmentação das cadeias longas do sal de amônio (eliminação de Hofmann) e a liberação de água interlamelar e dióxido de carbono; acima de 500°C acontece a desidratação dos grupos OH ligados covalentemente ao cristal através da desidroxilação via dióxido de carbono.¹⁰⁸ A amostra C30B PO₄ exibiu 75% em massa de resíduos, enquanto a C30B apresentou 73%. Esse resultado confirma a formação de um vidro inorgânico de Si e P, visto que apesar da amostra com dietil fosfato apresentar maior conteúdo orgânico, obteve-se uma maior percentagem de resíduo inorgânico. Como já esperado, a amostra C30B PO₂ apresentou uma alta percentagem de perda de massa relacionada à liberação de radicais PO•.

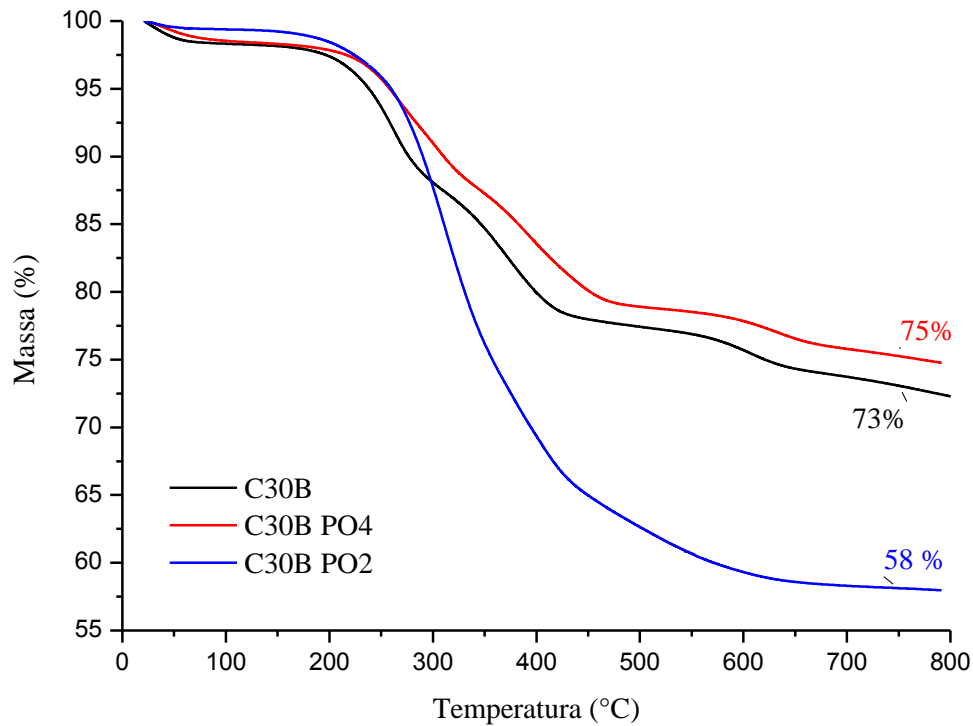


Figura 60. Termograma da amostra de C30B não modificada e das C30B modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

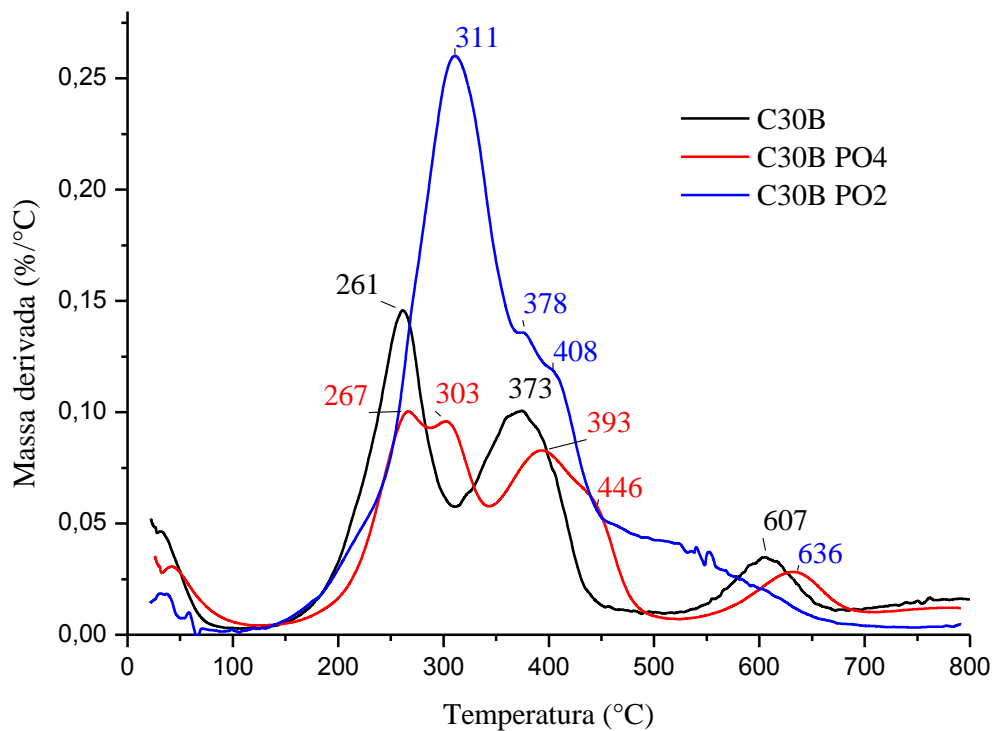


Figura 61. Derivada do termograma da amostra de C30B não modificada e das C30B modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

A amostra C30B P₂O₅ PO₄ apresentou uma acentuada perda de massa entre 50 e 100°C (figura 62) correspondente à perda de água livre; indicando mais uma vez a alta hidrofiliicidade resultante da modificação dessa partícula.

O percentual de resíduos foi similar ao observado para a C30B pura. A amostra C30B P₂O₅ PO₂ obteve 65% de resíduo, 7% a mais do que a respectiva amostra sem pentóxido de fósforo, ou seja, está ocorrendo a formação de uma camada condensada composta por vidro inorgânico de Si e P.

Quando a molécula de difenil fosfinato sofre cisão homolítica, os radicais fenilas podem sofrer degradação ou podem condensar e formar uma rede tridimensional juntamente com o resíduo de fósforo silicato. Na figura 63 estão expostas as curvas derivadas do termograma anterior. Sobreposto ao largo pico entre 550 e 680°C (desidroxilação via CO₂) nota-se um pico sobressaliente em aproximadamente 592° C que pode estar relacionado com a degradação das fenilas interlamelares, visto que estas estão afastadas dos grupos pentóxido laterais e, portanto apresentam maior estabilidade térmica.

A degradação das amostras C30B PO₄ com e sem P₂O₅ foi similar à degradação observada na sílica modificada com os mesmos reagentes. Era esperado que o pentóxido aumentasse o percentual de resíduo das partículas, no entanto o contrário foi observado, sugerindo a degradação de uma grande parte do pentóxido.

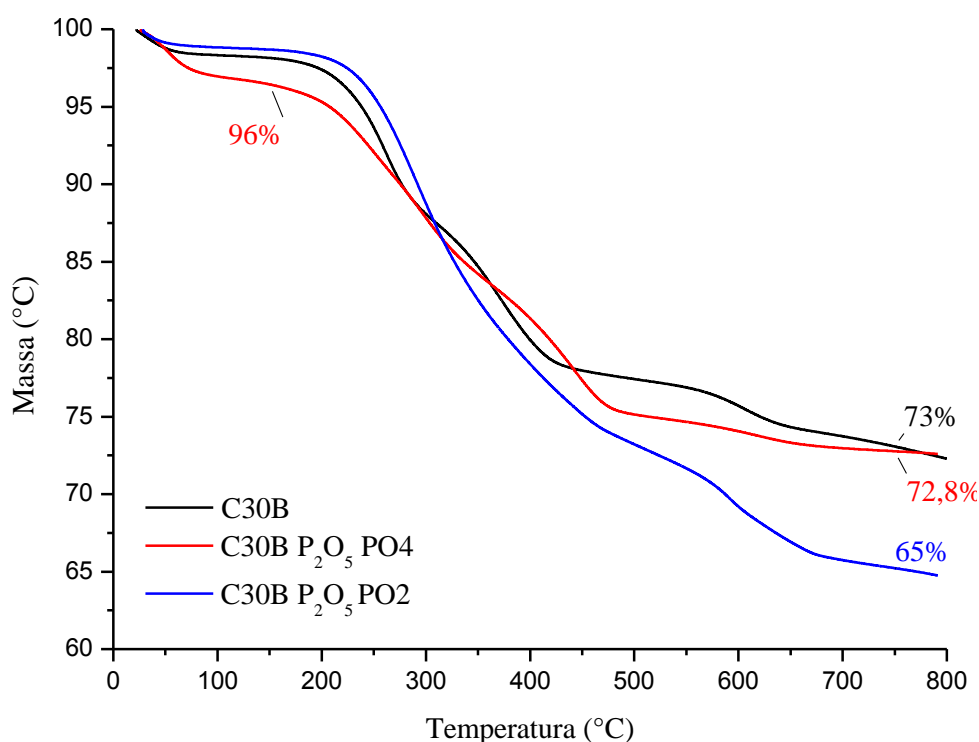


Figura 62. Termograma da amostra de C30B não modificada e das C30B modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

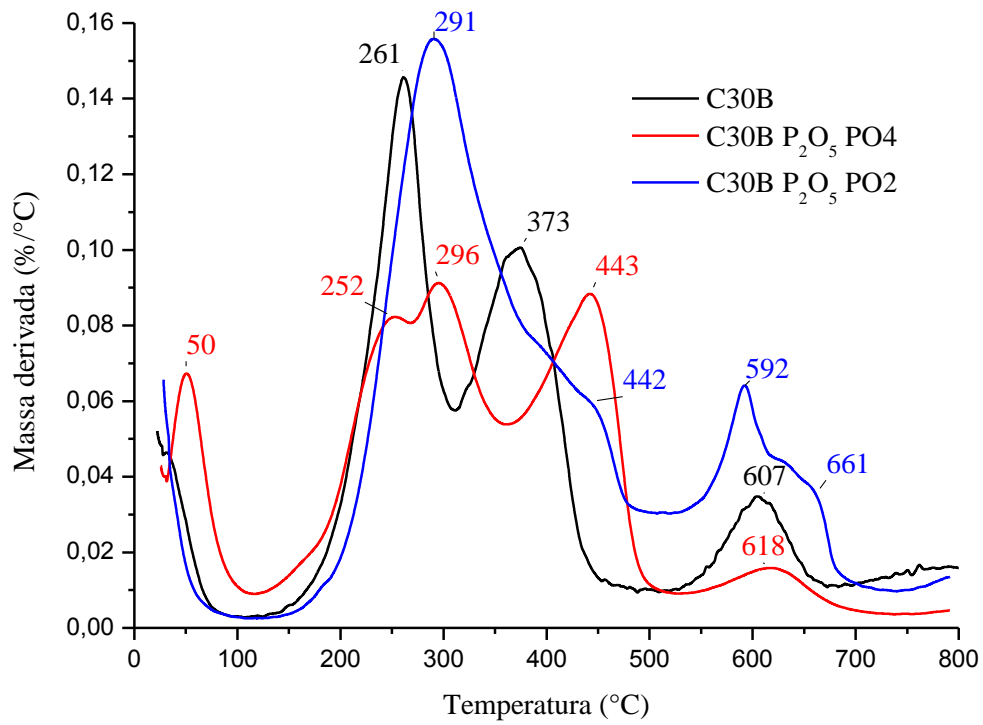


Figura 63. Derivada do termograma da amostra de C30B não modificada e das C30B modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

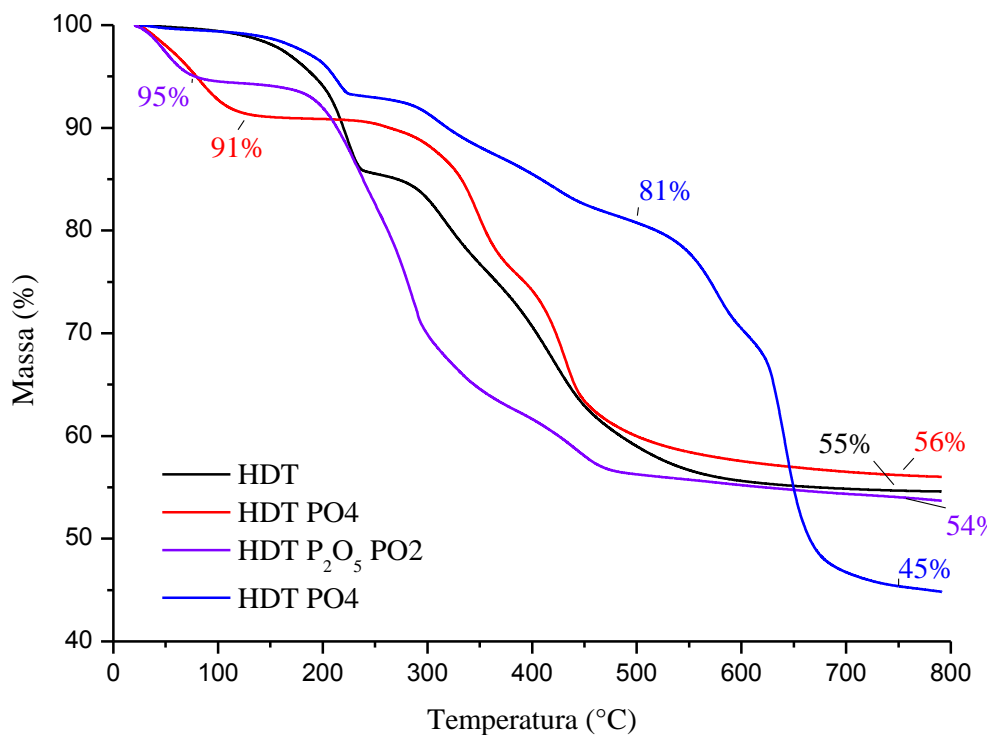


Figura 64. Termograma das amostras de HDT não modificada e das HDT modificadas com P₂O₅, dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

A figura 64 apresenta os termogramas da amostra de HDT não modificada e das demais HDT modificadas com organosfosforados. A perda de massa da HDT pura é caracterizada pela liberação de água interlamelar entre 180-250°C seguida por desidroxilação e descarboxilação acima de 300°C.⁵⁸ As amostras modificadas com dietil fosfato apresentaram uma grande perda de massa abaixo da temperatura de 100° C, sugerindo uma alta hidrofiliabilidade para essas partículas. Apesar da maior quantidade de moléculas orgânicas nas amostras, a percentagem de resíduos não foi menor do que a percentagem observada para a HDT pura, devido à formação dos vidros inorgânicos de fósforo e silício. A curva da amostra HDT PO4 na figura 65, não apresentou o pico intenso em 223°C referente à perda de água interlamelar e exibiu um aumento na temperatura de degradação do composto organofosforado, uma vez que a sua degradação teve início na temperatura de 250° C, 50° C a mais do que nos demais tipos de partículas com dietil fosfato.

A HDT modificada com difenil fosfinato exibiu uma perda de 19% em massa abaixo da temperatura de 500° C, correspondente à remoção de água e carbonato. Ao observarmos a figura 66, verificamos que a degradação da molécula organofosforada só ocorre a partir de 500° C, enquanto o pico em 642° C provavelmente corresponde à degradação dos radicais fenílicos. Esse aumento na estabilidade térmica, observado nas modificações da HDT sem o pentóxido, pode estar relacionado à alta estabilidade das ligações Al-O-P. Essa degradação tardia do retardante de chama configura um quadro negativo para a ativação do mecanismo anti-chama em fase gás, uma vez que esta só ocorre com a volatilização dos grupos PO₂.

Na amostra com pentóxido o composto organofosforado começou a degradar em aprox. 170° C, o que sugere que nessa amostra o dietil fosfato não está ligado ao alumínio, mas sim ao pentóxido através de ligações P-O-P, como previsto na figura 13c.

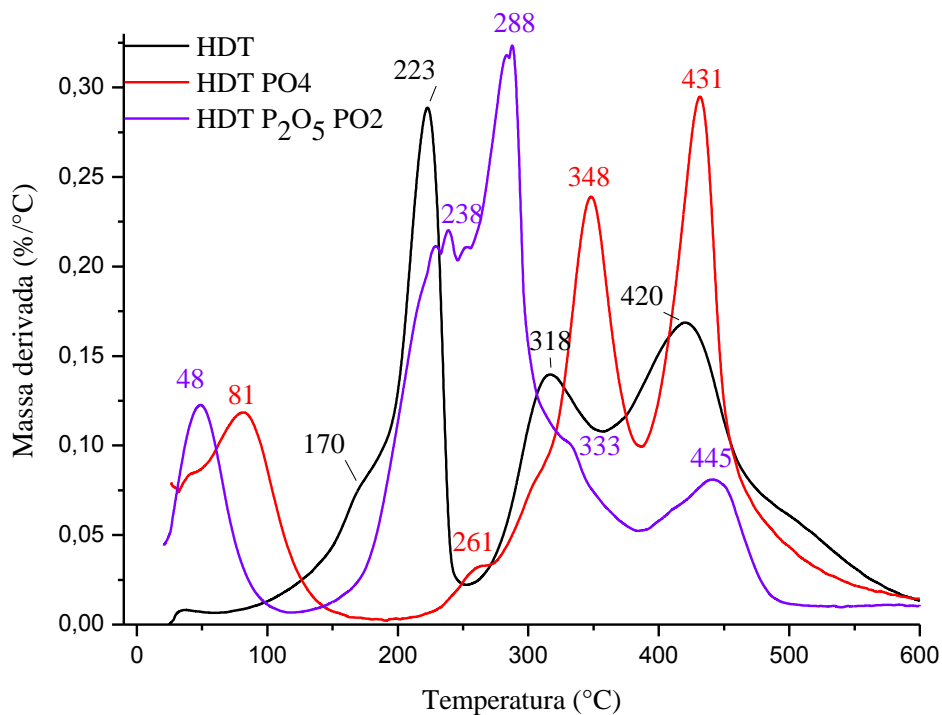


Figura 65. Derivada do termograma da HDT não modificada e das HDT modificadas com dietil fosfato e óxido de difenilfosfinato.

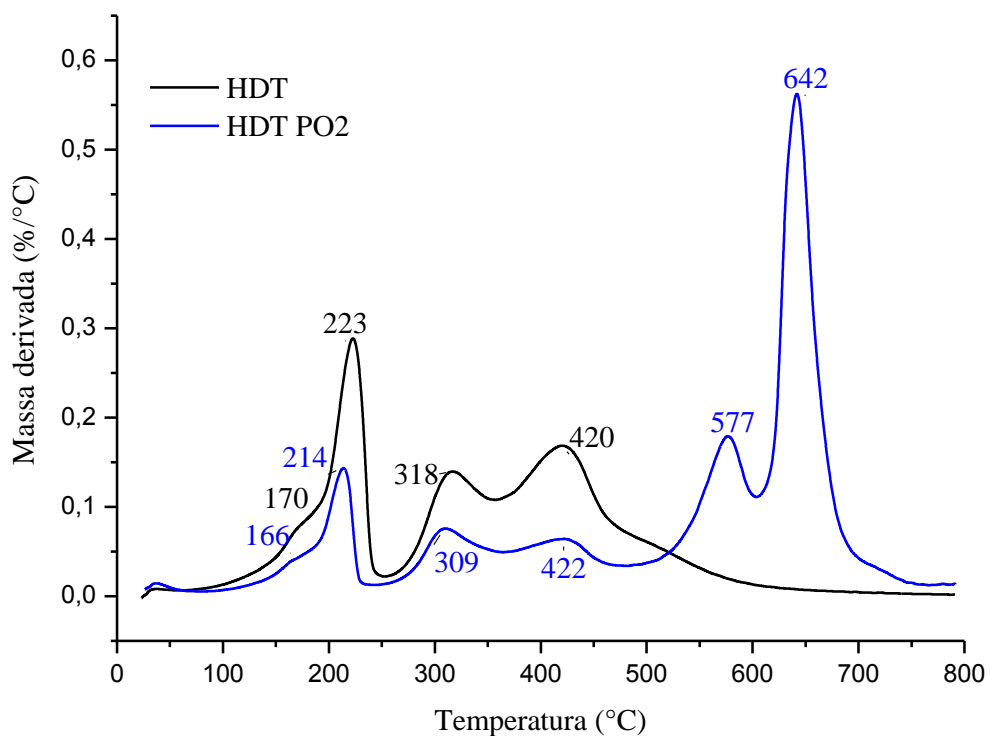


Figura 66. Derivada do termograma da HDT não modificada e da HDT modificada com pentóxido de fósforo e dietil fosfato.

4.6 TESTE DE CHAMA HORIZONTAL UL-94

A maioria dos compósitos testados apresentaram classificação HB, o que indica que estes exibiram uma velocidade de combustão inferior a 40 mm/min ou auto extinguiram-se. As amostras C30B PO2/EVA, SiO2 PO2/EVA e SiO2 P2O5 PO2/EVA apresentaram os melhores resultados, uma vez que exibiram auto extinção da chama. Apesar de ter sido observada a formação de uma camada carbonosa durante a queima, os compósitos com dietil fosfato apresentaram os piores resultados. A falha nesses sistemas está na matriz polimérica empregada, o EVA possui uma Tg muito baixa e tende a escorrer quando um mínimo de calor é empregado. Dessa forma, a camada carbonosa formada é destruída toda vez que uma parte da matriz se deforma com o calor. É provável que esse tipo de partícula tenha ótimo desempenho anti-chama quando empregada em matrizes termorrígidas.

O único compósito que não escorreu durante o teste de queima foi o C30B pura/EVA. No entanto, este sofreu queima completa da matriz, restando apenas uma espécie de “esqueleto” inorgânico. A figura 67 apresenta uma imagem deste compósito após queima, onde é possível observar as cinzas que restaram.

Na figura 68 está exposta a imagem dos compósitos que sofreram auto extinção de chama. Observa-se que ainda há polímero na área queimada, ou seja, a combustão cessou antes que toda a matriz fosse consumida.



Figura 67. Amostra C30B pura/EVA após o teste de queima.



Figura 68. Amostras SiO₂ PO₂/EVA, SiO₂ P₂O₅ PO₂/EVA e C30B PO₂/EVA após teste de queima.

Tabela 1. Velocidade de combustão em mm/min dos compósitos obtidos nesse trabalho.

Amostra (15% de aditivo em matriz de EVA)	mm/min	Classificação
HDT pura	42	–
HDT PO ₄	48	–
HDT PO ₂	28	HB
HDT P ₂ O ₅ PO ₄	34	HB
C30B pura	30	HB
C30B PO ₄	38	HB
C30B PO ₂	Auto extinguiu	HB
C30B P ₂ O ₅ PO ₄	37	HB
C30B P ₂ O ₅ PO ₂	35	HB
SiO ₂ pura	35	HB
SiO ₂ PO ₄	48	–
SiO ₂ PO ₄ (Ex)	39	HB
SiO ₂ PO ₂	Auto extinguiu	HB
SiO ₂ P ₂ O ₅ PO ₄	34	HB
SiO ₂ P ₂ O ₅ PO ₂	Auto extinguiu	HB
Al(OH) ₃	36	HB

O sistema com difenil fosfinato mostrou ser o mais efetivo na retardância a chama para a matriz polimérica de EVA. No entanto, o compósito HDT PO₂/EVA não exibiu auto extinção da chama como os demais sistemas com essa substância. O termograma da HDT modificada com óxido de difenilfosfina (figura 66) já havia revelado que a degradação do composto organofosforado só ocorre acima dos 550° C. Portanto, é provável que durante a queima desse compósito, o fósforo esteja agindo na fase condensada juntamente com a argila. Como o mecanismo em fase condensada do fósforo é muito menos efetivo do que o mecanismo em fase gás, a auto-extinção não ocorreu, porém a amostra apresentou uma baixa velocidade de combustão. Outra importante observação é que a amostra SiO₂ PO₄ (Ex)/EVA exibiu uma velocidade de combustão significativamente mais baixa do que a velocidade apresentada pela amostra SiO₂ PO₄/EVA, confirmando o maior conteúdo de fósforo da primeira e o aumento da resistência à chama com o aumento do conteúdo em fósforo. Dessa forma, a modificação pode ocorrer via reação com outros grupos hidróxidos ou via condensação parcial com formação de pirofosfatos.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS DE EVA PÓS QUEIMA

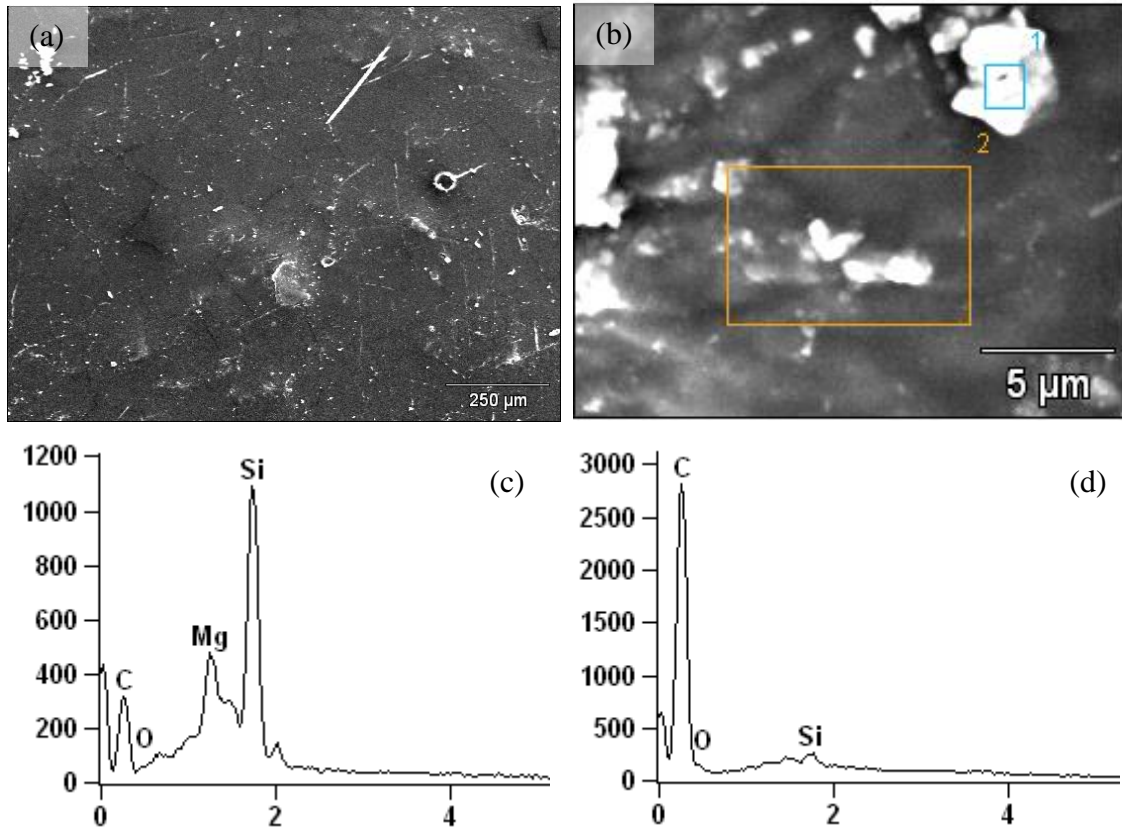


Figura 69. Micrografias de MEV da superfície da amostra SiO₂/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

Tanto o silício como as argilas tendem a se aglomerar na superfície do material durante a queima. Dessa forma a camada inorgânica formada restringe o fluxo de calor e de oxigênio, protegendo o material da chama.^{74,109} Quanto mais densa e compacta essa camada for, mais efetivo será o mecanismo de retardância a chama via fase condensada. Quando as partículas de silício e argila se aglomeram na superfície da amostra, é possível observar um relevo irregular e rugoso formado por essas partículas.^{74,109} No entanto, quando ocorre a formação de um vidro inorgânico composto por fósforo e silício, a camada observada deve ser densa e lisa (contínua).⁸² As composições de carbono obtidas nas análises de EDS não foram levadas em consideração, visto que as amostras receberam uma cobertura de carbono antes da realização das imagens.

Nas imagens (figura 69 a,b) da amostra SiO₂/EVA observa-se uma superfície relativamente lisa composta apenas pelo polímero e algumas partículas de sílica distribuídas pela superfície, conforme indicado pela análise da composição via EDS.

As amostras SiO₂ PO₄/EVA e SiO₂ PO₄ (Ex)/EVA exibiram uma superfície similar da amostra anterior (figura 70). No entanto, a sílica na superfície do polímero apresentou maior dispersão, confirmando o menor tamanho das partículas de sílica modificada. Os espectro de EDS da amostra SiO₂ PO₄ (Ex)/EVA (figura 70 g,h) exibiram claramente maior conteúdo de fósforo do que os espectros relativos à amostra SiO₂ PO₄/EVA (figura 70 c,d), confirmando mais uma vez a inserção efetiva de mais moléculas de dietil fosfato nas partículas de sílica.

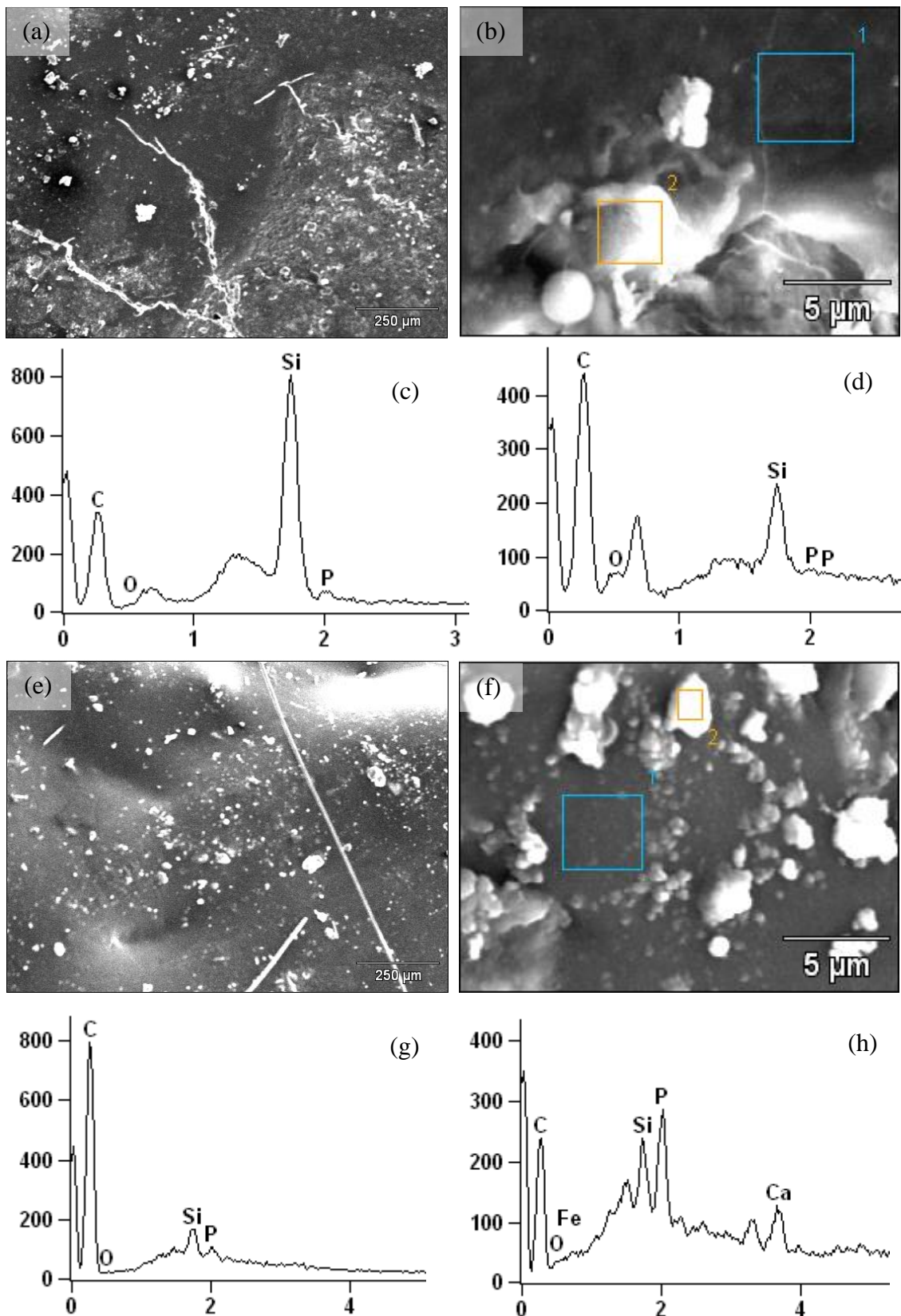


Figura 70. Micrografias de MEV da superfície das amostras SiO₂ PO₄/EVA (a e b) e seus respectivos espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d). Micrografias de MEV da superfície das amostras SiO₂ PO₄ (Ex)/EVA (e e f) e seus respectivos espectros de EDS da área 1 (g) e da área 2 (h).

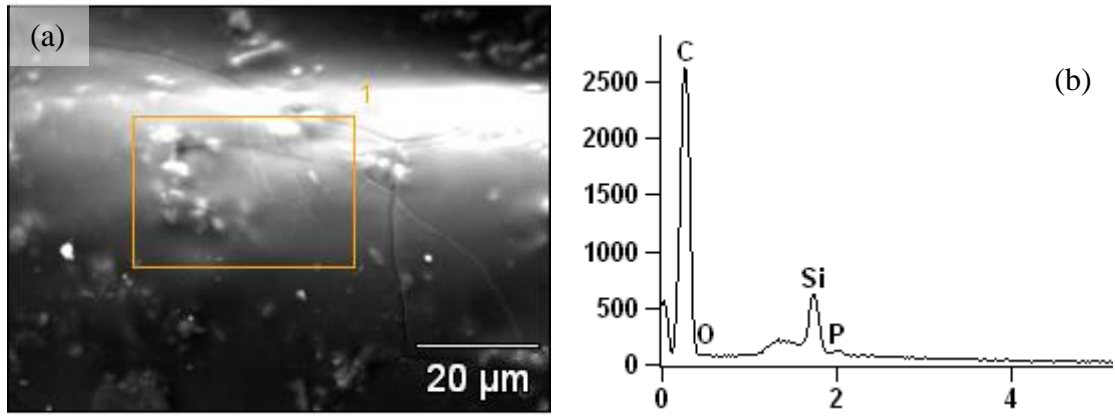


Figura 71. Micrografia de MEV da superfície da amostra SiO₂ PO₂/EVA (a) e espectro de EDS da área 1 (b).

As imagens (figuras 71a e 72a) obtidas para a amostra SiO₂ PO₂/EVA indicam uma superfície lisa e a presença de algumas partículas de sílica que aparentam estar fortemente aderidas ao polímero (figura 72a). Observa-se que a quantidade de fósforo na amostra é muito pequena, o que é justificável, uma vez que o difenil fosfinato age na fase gás e não tende a formar vidros inorgânicos com o silício (figura 71b e 72b).

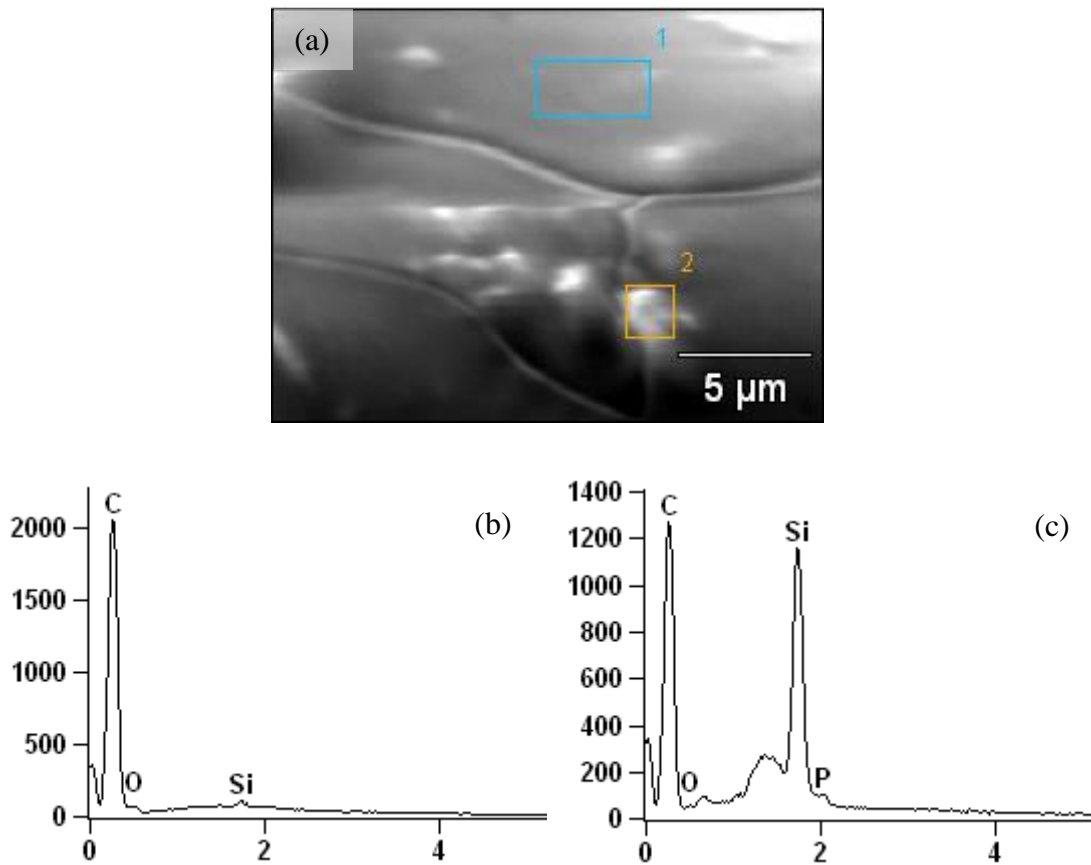


Figura 72. Micrografia de MEV da superfície da amostra SiO₂ PO₂/EVA (a) e espectros de EDS da área 1 (b) e da área 2 (c).

A imagem da amostra SiO₂ P₂O₅ PO₄/EVA mostra uma superfície repleta de ondulações (figura 73a). Uma observação mais fina da superfície revela um aglomerado de pequenas partículas, com alto conteúdo em silício e fósforo (figura 73 b,c,d).

A amostra SiO₂ P₂O₅ PO₂/EVA apresentou a imagem de uma superfície lisa e compacta, provavelmente composta por um vidro inorgânico de silício e principalmente fósforo (figura 74).

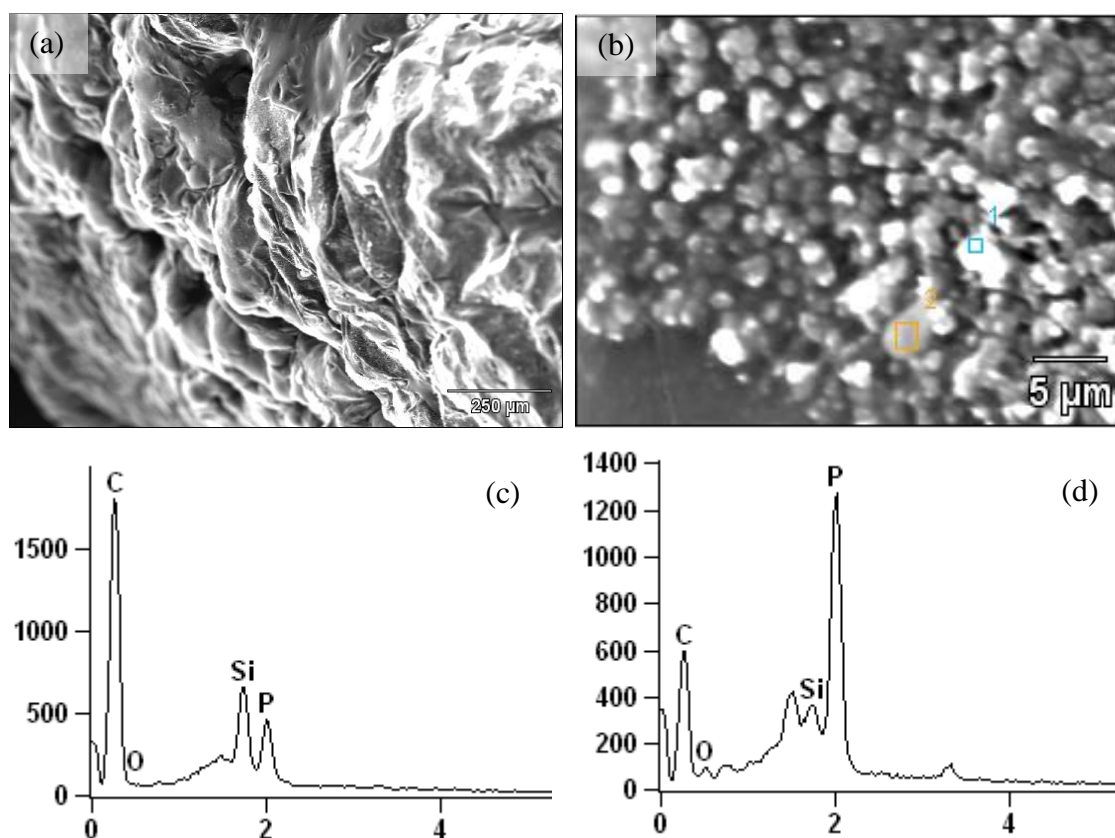


Figura 73. Micrografias de MEV da superfície da amostra SiO₂ P₂O₅ PO₄/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

As imagens da amostra HDT/EVA (figura 75 a,b) revelam uma superfície relativamente rugosa, porém compacta. Na figura 75b é possível observar a distribuição das partículas de argila HDT na superfície da amostra.

A amostra HDT PO₄/EVA (figura 76 a,b) aparenta possuir uma superfície mais lisa e compacta do que a amostra com HDT não modificada. A análise de EDS indicou a presença de argila modificada na superfície de forma relativamente dispersa, com a presença de alguns aglomerados de partículas, sugerindo a formação de uma camada protetora inorgânica (figura 76 c,d).

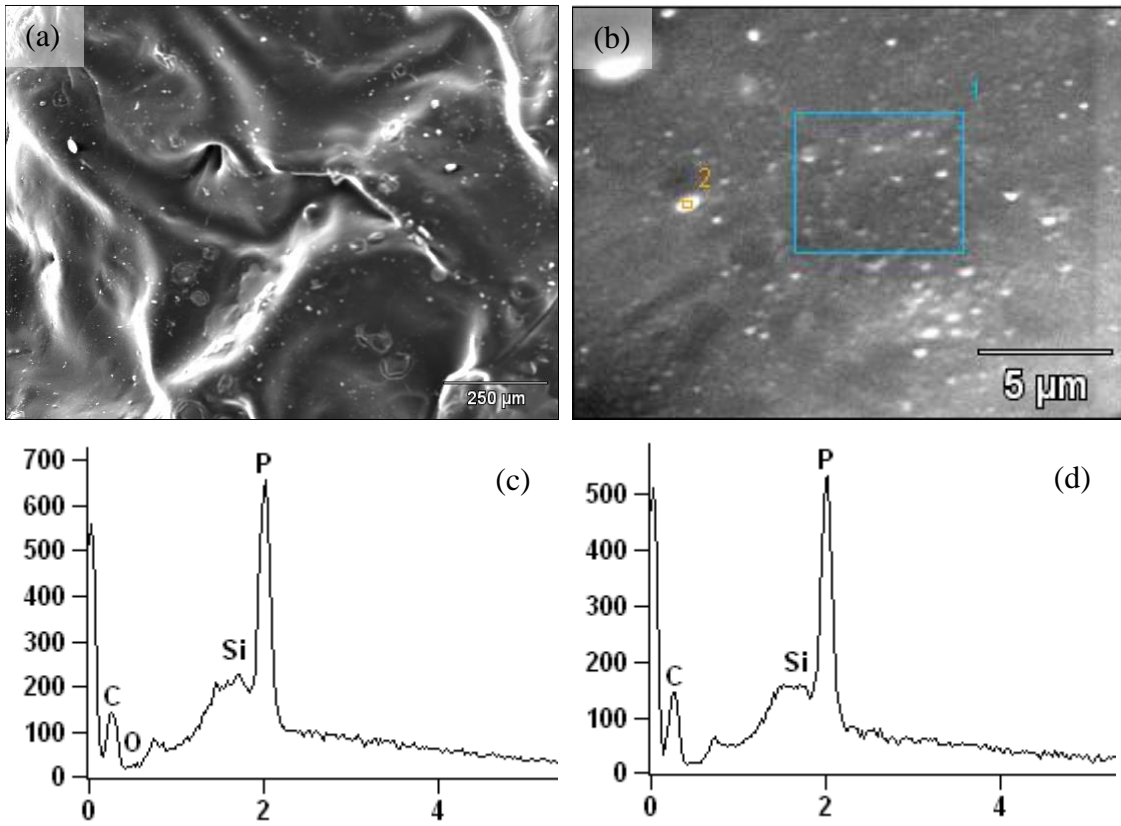


Figura 74. Micrografias de MEV da superfície da amostra SiO₂ P₂O₅ PO₂/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

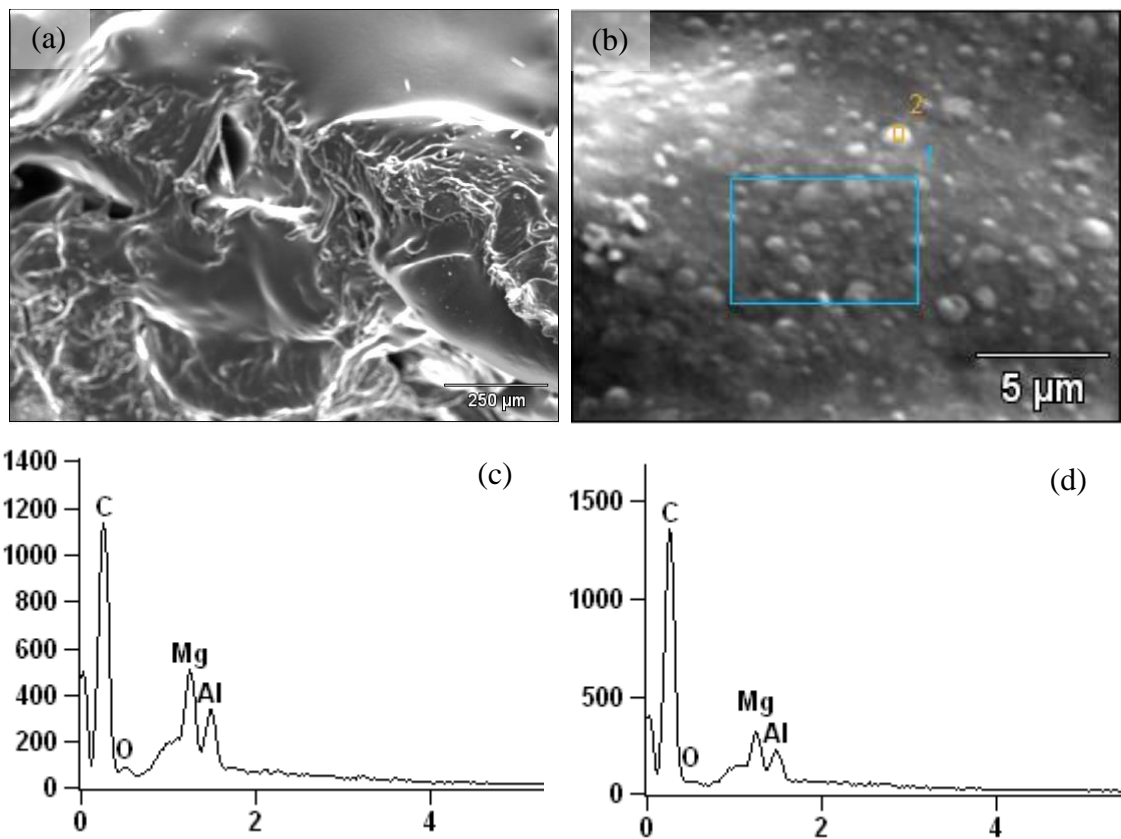


Figura 75. Micrografias de MEV da superfície da amostra HDT pura/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

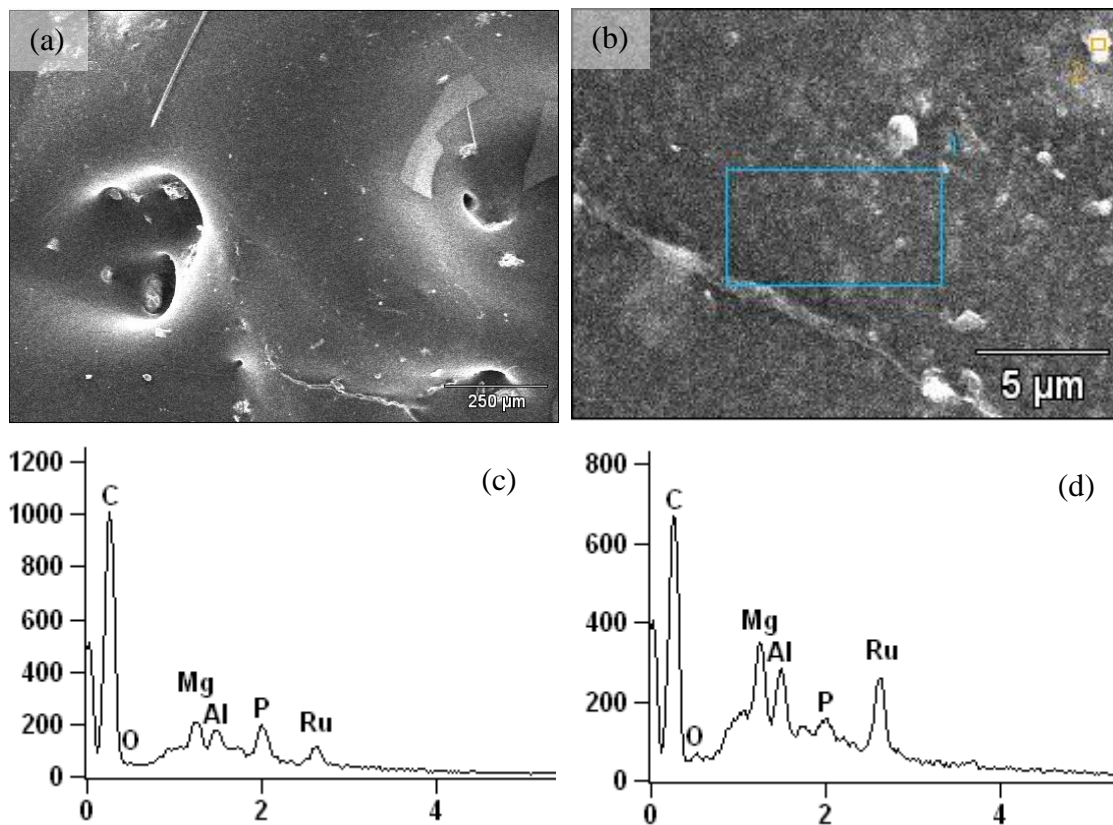


Figura 76. Micrografias de MEV da superfície da amostra HDT PO4/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

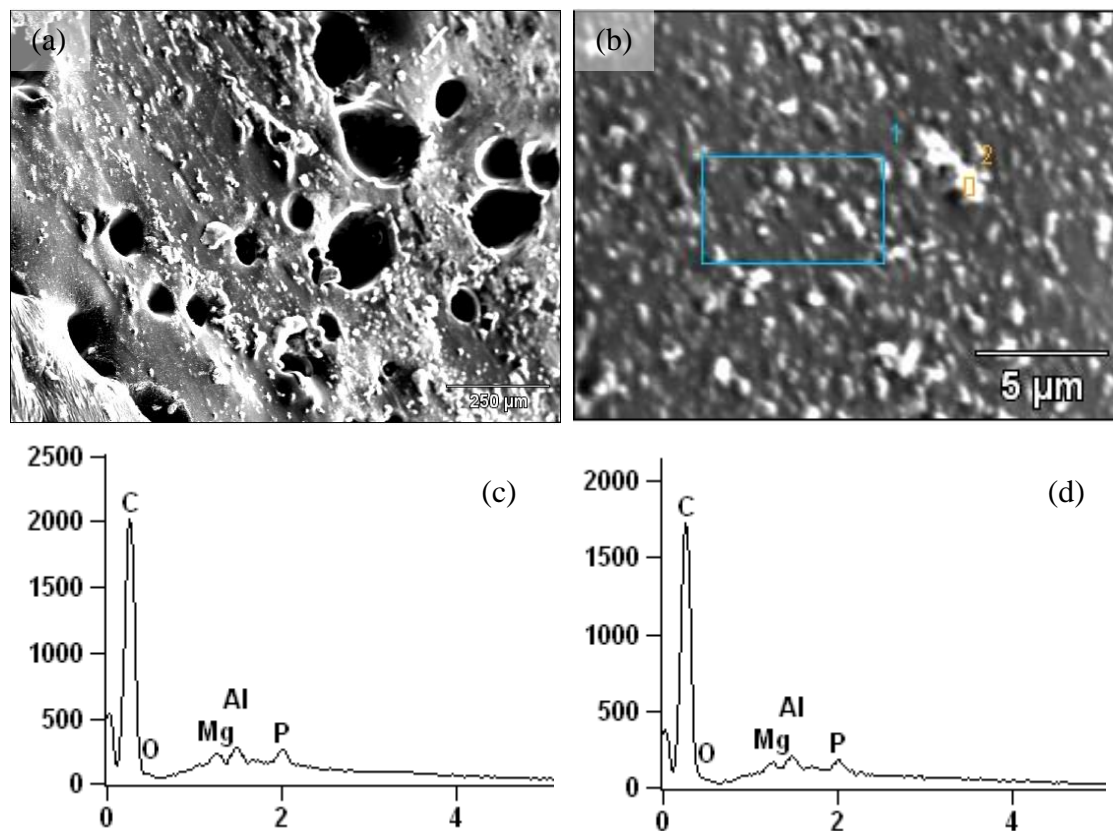


Figura 77. Micrografias de MEV da superfície da amostra HDT PO2/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

A figura 77a, referente à amostra HDT PO2/EVA, apresenta a imagem de uma superfície rugosa com a presença de alguns orifícios. É provável que durante a volatilização dos grupos PO2, estes tenham provocado a expulsão de partículas de HDT da superfície do polímero, devido às fortes ligações com o alumínio dessa argila. Uma maior ampliação da imagem revela pequenas partículas de argila HDT distribuídas uniformemente na superfície (figura 77b). A presença de fósforo na amostra indica a já esperada decomposição parcial do difenil fosfinato e a formação de uma camada protetora composta pela argila HDT modificada.

A imagem da superfície da amostra HDT P2O5 PO4/EVA (figura 78a) revela duas superfícies com características e composições distintas. Uma superfície (área 2) apresenta maior densidade de partículas inorgânicas do que a outra (área 1). A ampliação das imagens indica a formação de uma camada inorgânica densa de argila com alto conteúdo de fosfatos (figuras 78 b,d e 80). A segunda superfície apresenta aglomerados de HDT modificada distribuídos ao longo da superfície (figura 79). Uma explicação plausível é de que a superfície com maior conteúdo inorgânico permaneceu por mais tempo sob queima, enquanto a segunda superfície sofreu queima parcial.

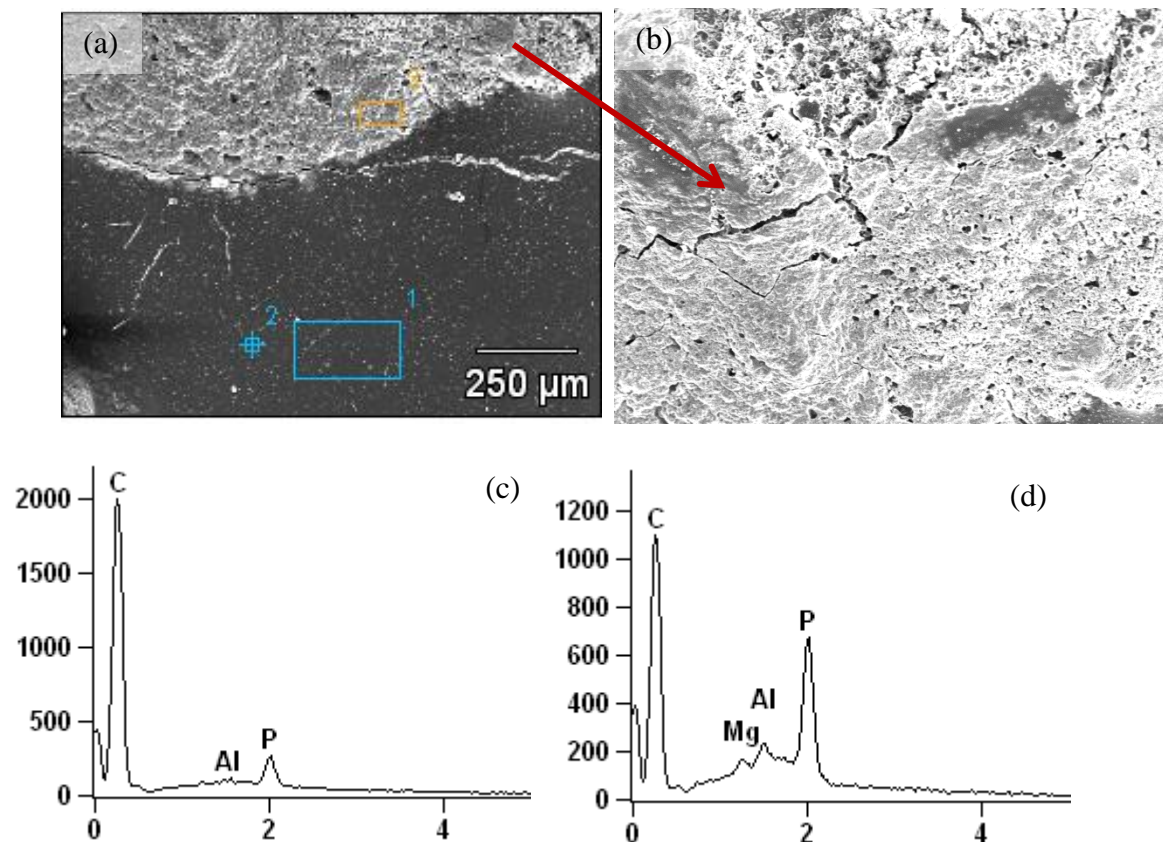


Figura 78. Micrografias de MEV da superfície da amostra HDT P2O5 PO4/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

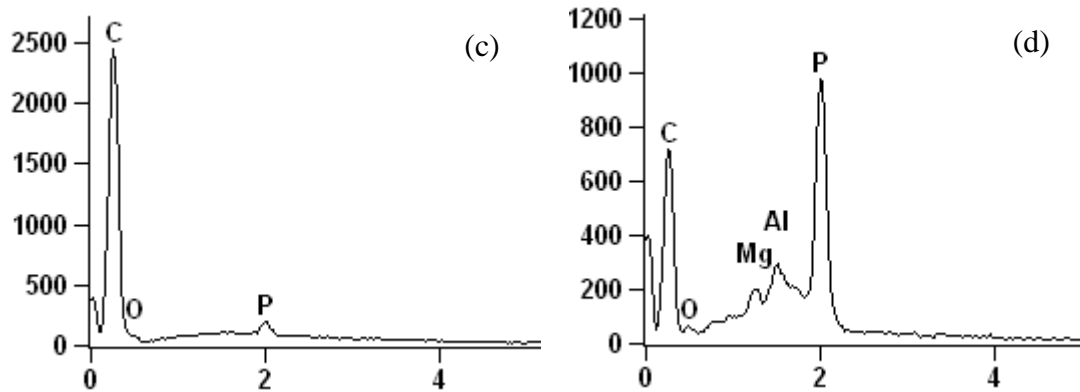
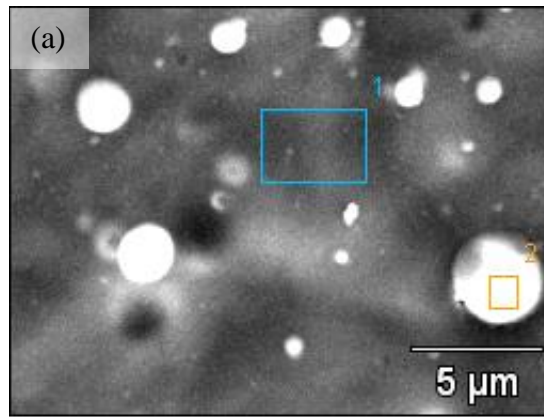


Figura 79. Micrografia de MEV da superfície da amostra HDT P2O5 PO4/EVA (a) e espectros de EDS da área 1 (b) e da área 2 (c).

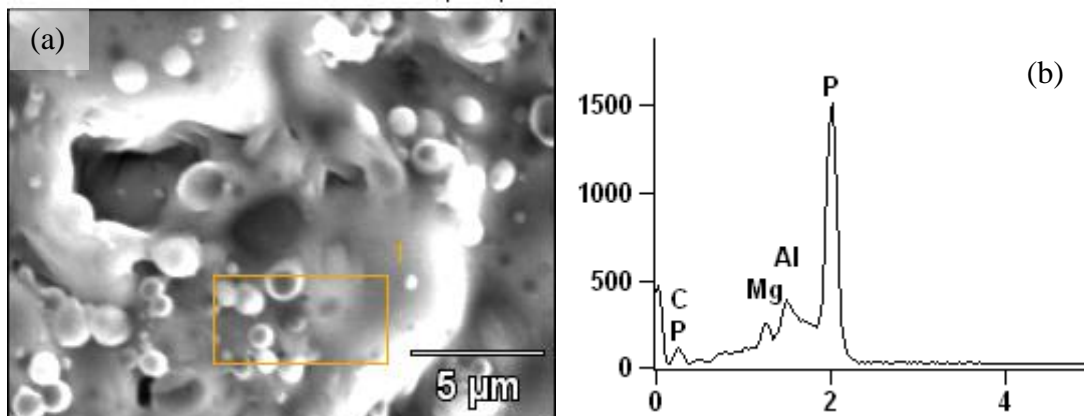


Figura 80. Micrografia de MEV da superfície da amostra HDT P2O5 PO4/EVA (a) e espectro de EDS da área 1 (b).

A amostra C30B/EVA apresentou uma superfície rugosa e aparentemente repleta de aglomerados de argila (figura 81).

A imagem da superfície da amostra C30B PO4/EVA revela uma camada lisa e compacta com alguns aglomerados de argila distribuídos pela superfície (figura 82).

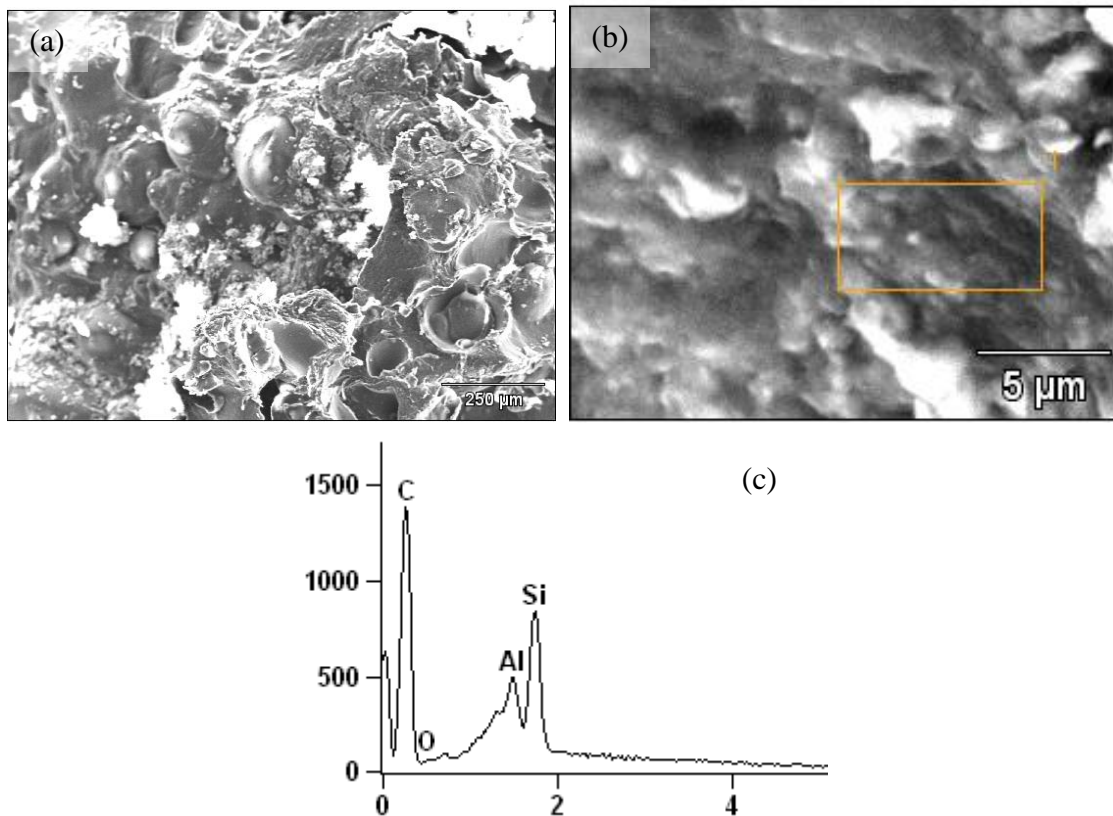


Figura 81. Micrografia de MEV da superfície da amostra C30B pura/EVA (a e b) e espectro de EDS da área 1 (c).

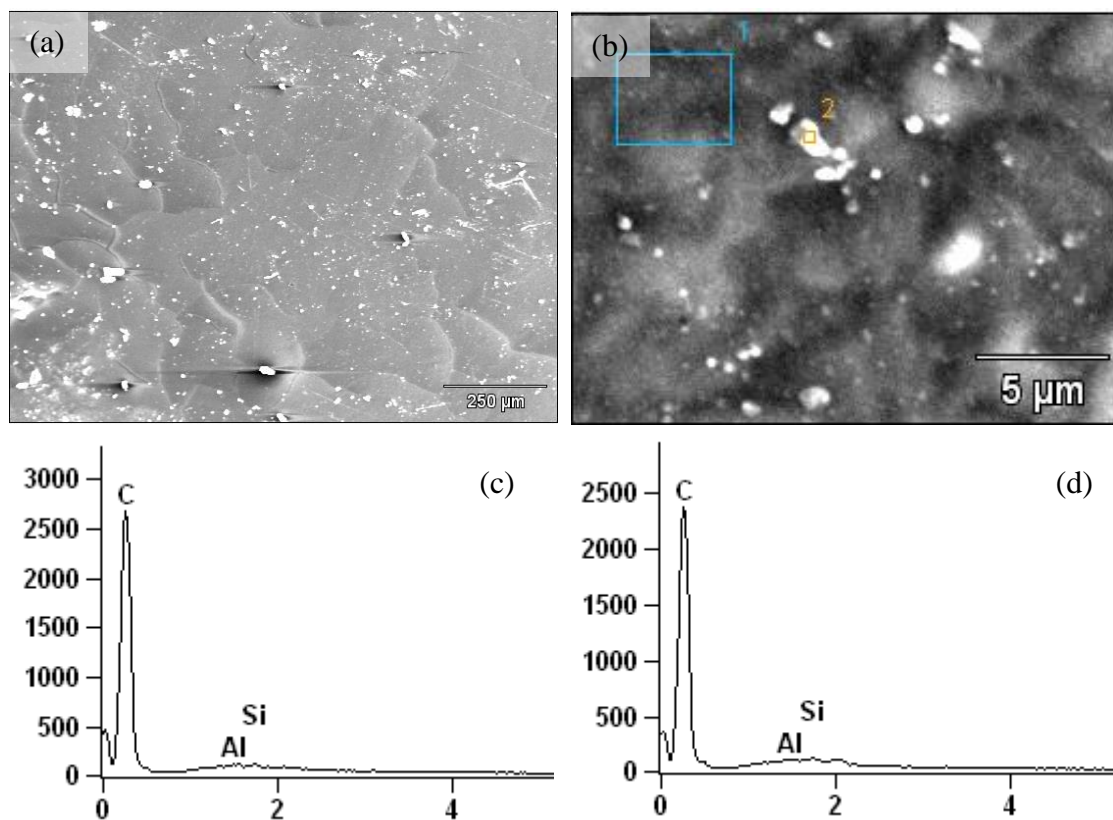


Figura 82. Micrografias de MEV da superfície da amostra C30B PO4/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

A amostra C30B PO2/EVA exibiu uma superfície repleta de ondulações, mas aparentemente compacta (figura 83a). Na figura 83b é possível observar uma camada densa de partículas de argila com baixo teor de fósforo, enquanto que na figura 83d se observa uma superfície mais lisa com alto teor de fósforo. É provável, que essa última permaneceu por menos tempo sob o calor da chama e por isso não apresentou a degradação do fosfinato. A superfície mostrada na figura 83b recebeu calor suficiente para ativar o mecanismo anti-chama em fase gasosa através da perda de fósforo. À medida que o composto fosforado era liberado, a camada protetora de argila era formada na superfície.

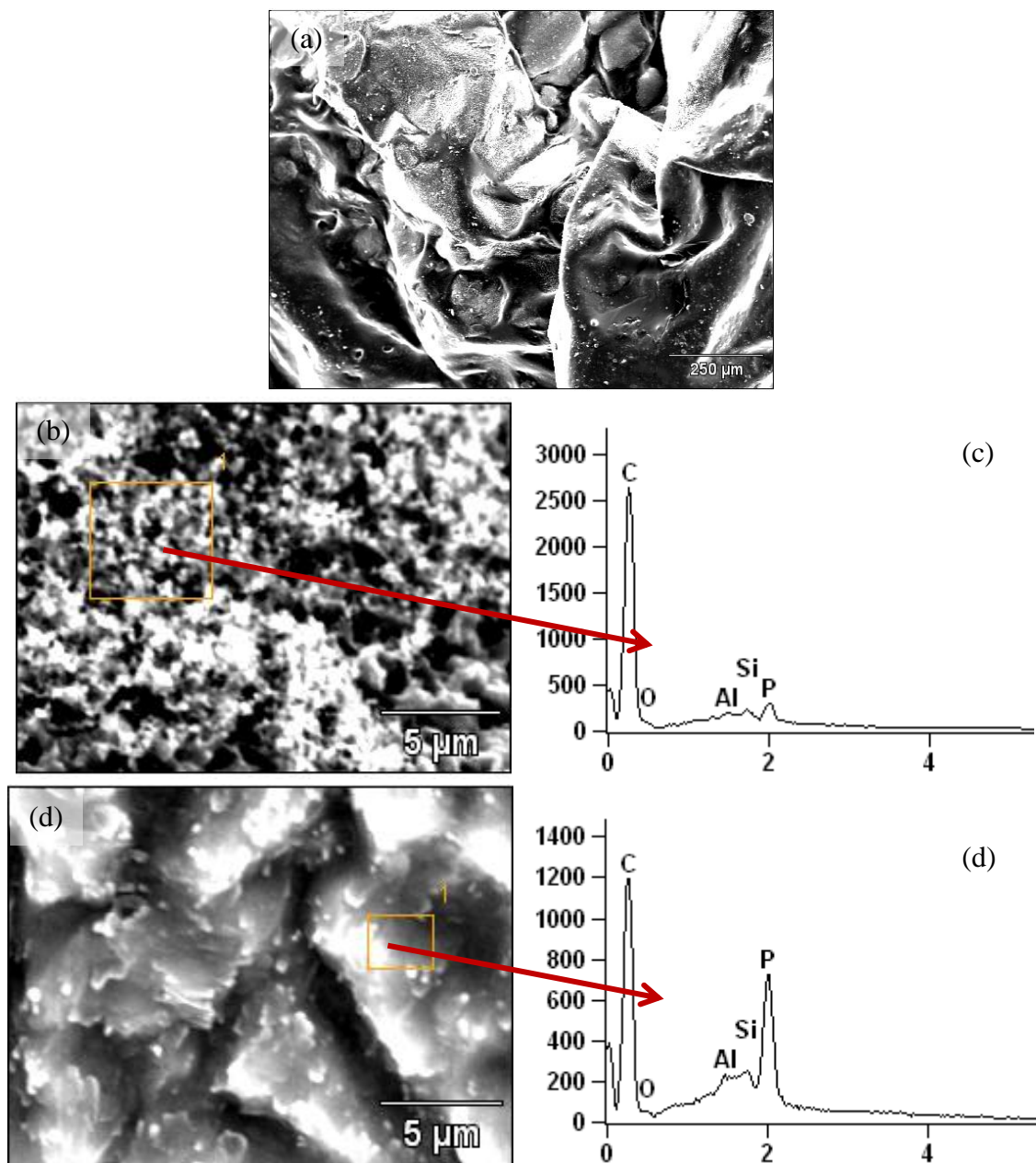


Figura 83. Micrografias de MEV da superfície da amostra C30B PO2/EVA (a, b e d) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (e).

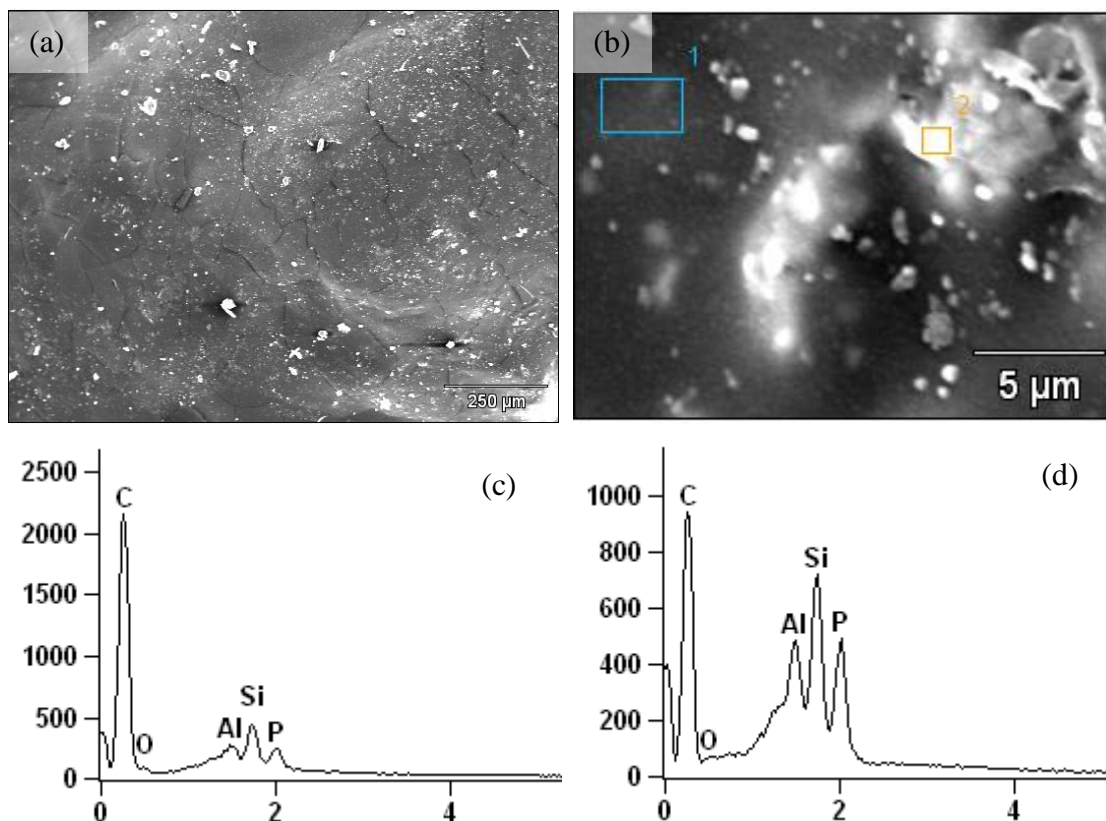


Figura 84. Micrografias de MEV da superfície da amostra C30B P2O5 PO4/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c) e da área 2 (d).

As imagens (figura 84 a,b) da amostra C30B P2O5 PO4/EVA, mostram uma superfície lisa e compacta, similar à superfície da amostra C30B PO4/EVA (figura 82a). A análise de EDS revelou a formação de uma camada protetora inorgânica e a presença de alguns aglomerados de argila distribuídos pela superfície (figura 84 c,d).

A figura 85a, referente à amostra C30B P2O5 PO2/EVA, apresenta a imagem de uma superfície inchada e compacta com alguns orifícios visivelmente rasos, além da presença de nervuras. Na figura 85b, é possível observar alguns aglomerados e lamelas de argila recobrendo toda a superfície da amostra.

Concluindo, os compósitos de EVA que apresentaram auto extinção da chama (SiO2 PO2/EVA, SiO2 P2O5 PO2/EVA e C30B PO2/EVA) exibiram uma combinação de mecanismos anti-chamas: Ocorreu a liberação de radicais de fósforo ao mesmo tempo que uma camada inorgânica protetora foi formada na superfície. Nos sistemas com sílica, ocorreu a formação de um vidro inorgânico de fosorosilicato de superfície lisa e compacta, enquanto que no sistema com argila C30B houve a formação de uma camada densa de aglomerados de argila.

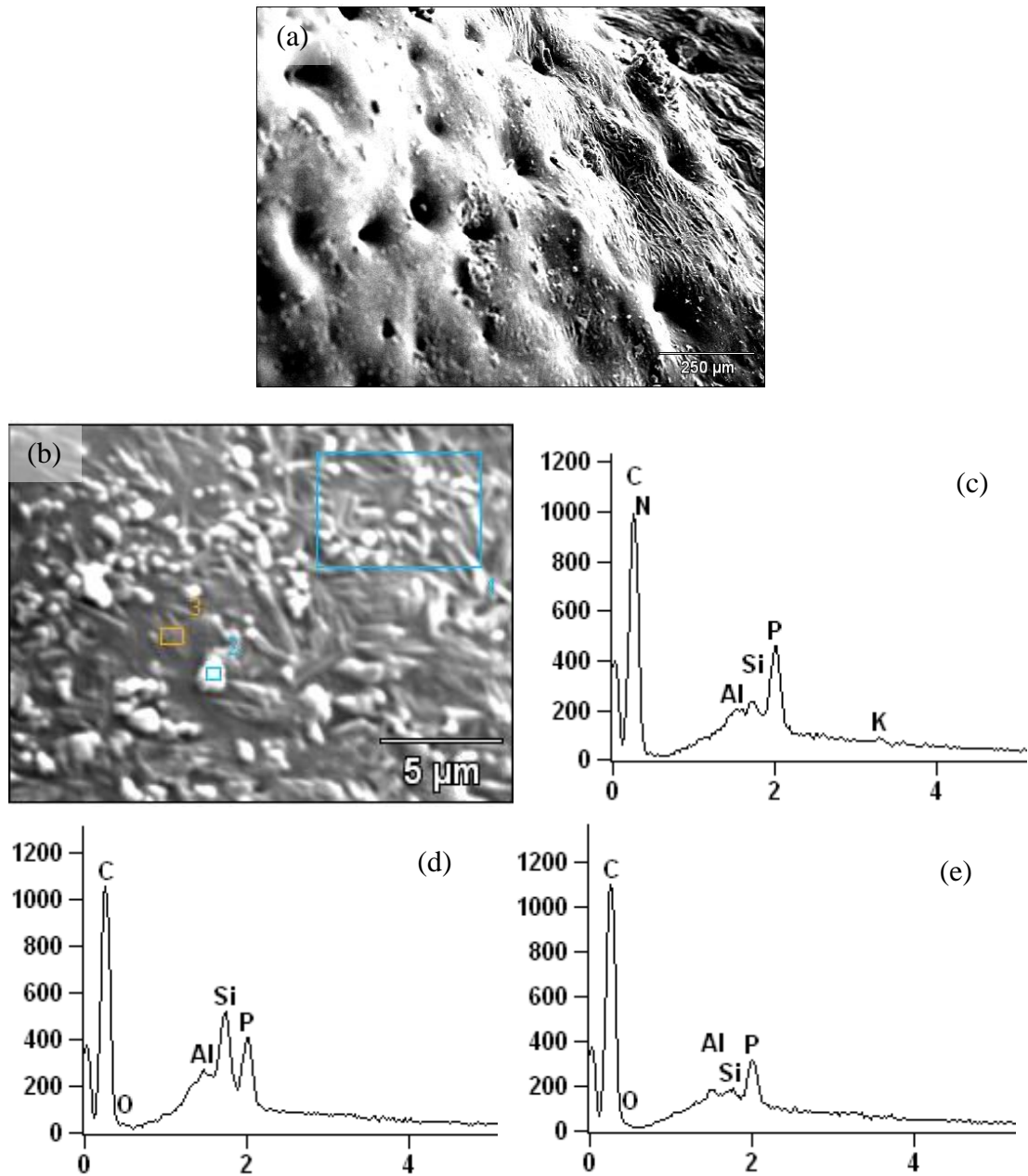


Figura 85. Micrografias de MEV da superfície da amostra C30B P2O5 PO2/EVA (a e b) e espectros de EDS da área 1 (c), da área 2 (d) e da área 3 (e).

5. CONCLUSÃO

Partículas de argilas hidrotalcita, montmorilonita e sílica gel foram modificadas com compostos organofosforados.

Foi possível modificar a sílica gel com uma quantidade de moléculas organofosforadas muito maior do que a quantidade de hidroxilas livres na sílica.

As partículas modificadas com fosfatos apresentaram mecanismo anti-chama em fase condensada, enquanto que as partículas modificadas com óxido de fosfina exibiram mecanismo em fase gasosa.

A maioria dos compósitos de EVA obtidos com as partículas inorgânicas modificadas apresentou classificação HB de retardância à chama quando aplicados a uma concentração de 15% em massa. O sistema de sílica com difenil fosfinato foi o mais eficaz no combate à chama, uma vez que auto extingui-a. É provável que os sistemas com fosfato exibam um melhor desempenho anti-chama quando empregados em matrizes termorrígidas.

Análises de termogravimetria em um aparelho de TGA acoplado a um espectrômetro de massas ou a um espectrofotômetro de infravermelho são necessárias para obter um maior entendimento sobre degradação desses sistemas.

Após o processamento dos compósitos desenvolvidos neste trabalho algumas observações foram feitas: Devido à alta hidrofiliabilidade das partículas modificadas, essas devem passar por um processo de secagem a 120° C em estufa sob pressão reduzida, e posteriormente armazenadas sob vácuo em um dessecador. Esses cuidados devem ser tomados antes do processamento dessas partículas com a matriz polimérica.

As partículas modificadas utilizadas para produzir os compósitos nesse trabalho, não foram armazenadas de forma correta e, portanto espera-se que quando o processo de obtenção desses compósitos for realizado com todos os cuidados necessários, além de um processamento em extrusora dupla rosca, tanto as propriedades de retardância à chama como as propriedades mecânicas apresentarão resultados ainda superiores aos resultados reportados neste trabalho.

Visto que, comercialmente, os polímeros recebem uma grande quantidade de aditivos anti-chama, cerca de 30% em massa no caso de polifosfatos e 60% no caso de hidróxidos metálicos, o uso de 15% de aditivos nos compósitos deste trabalho indica que os resultados obtidos até então são no mínimo promissores.

6. REFERÊNCIAS

1. Wilkie, C.A., Morgan, A.B.; *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2010**, p. 823.
2. Stoliarov, S.I., Westmoreland, P.R., Zhang, H., Lyon, R.E., Nyden, M.R.; In *Fire and Polymers IV, Materials and Concepts for Hazard Prevention*; Wilkie, C.A; Nelson, G.L. (Edt.); American Chemical Society: Washington, DC, **2006**, p. 306.
3. Bolland, J.L., Gee, G.; A review of the role of basic iron(III) oxide acting as a char forming/smoke suppressing/flame retarding additive in halogenated polymers and halogenated polymer blends *Faraday Soc.* **1946**, 42, 236.
4. Chirinos-Padrón, A.J. In *Handbook of Polymer Degradation*, Hamid, S.H.; Amin, M.B.; Maadhah, A.G. (Edt.); Dekker: Nova Iorque, **1992**, p. 261.
5. Minkoff, G.I., Tipper, C.F.H.; *Chemistry of Combustion Reactions*; Butterworth: Londres, **1962**, p. 393.
6. Day, M.J., Stamp, D.V.; Thompson, K., Dixon-Lewis, G.; *Resumo no Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, EUA, **1971**.
7. Rosser, W.A., Wise, H., Miller, J.; *Resumo no Seventh Symposium (International) on Combustion*, Londres, U.K., **1959**.
8. Hastie, J.W.; Molecular basis of flame inhibition *Journal of Research of NBS-A Physics and Chemistry* **1973**, 77A, 733.
9. Levy, A., Droege, J.W., Tighe, J.J., Foster, J.F.; *Resumo no Eighth Symposium (International) on Combustion*, **1962**.
10. Petrella R.V.; In *Flame Retardant Polymeric Materials*, Lewin, M., Atlas, S.M., Pearce, E.M. (Edt); Plenum Press: Nova Iorque, **1978**, p. 159.
11. Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L.; Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V—Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate *Polym. Deg. Stab.* **1985**, 12, 203.
12. Delobel, R., Le Bras, M., Ouassou, N., Alistiqsa, F.; Thermal behaviors of ammonium polyphosphate-pentaerythritol and ammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent additives in polypropylene formulations *J. Fire Sci.* **1990**, 8, 85.
13. Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R.; Fire degradation of an intumescent flame retardant polypropylene *J. Fire Sci.* **1995**, 13, 3.

14. Kandola, B.K., Horrocks, A.R., Myler, P., Blair, D.; The effect of intumescent on the burning behaviour of polyester-resin-containing composites *Appl. Sci. Manufacturing* **2002**, 33(6), 805.
15. Zhang S., Horrocks, A.R.; Substantive intumescence from phosphorylated 1,3-propanediol derivatives substituted on to cellulose *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90(12), 3165.
16. Hancock, M., Rotheron, R.N.; In *Particulate Filled Polymer Composites*; Rotheron, R.N. (Edt.); Rapra Technology: Shawbury, **2003**, p. 88.
17. Arkles, B.; Look what you can make out of silicones (biomedical applications of silicones) *Chem. Tech.* **1983**, 13, 542.
18. Tomanek, A.; *Silicones and Industry*, Hanser: Munich, **1992**, p.173.
19. Scott, D.W.; Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
20. Gilman, J.W., Kashiwagi, T., Lomakin, S.M.; *Resumo no 41st International Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE) symposium*, Anaheim, EUA, **1996**.
21. Kashiwagi, T., Shields, J.R., Harris, R.H., Davis, R.D.; Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 1541.
22. Shen, K.K., Olson E.; In *Fire and Polymers IV*; Wilkie C.A., Nelson G.L. (Edt.); American Chemical Society: Washington, DC, **2005**, p. 224.
23. Gilman, J.W., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 31.
24. Moniruzzaman, M., Winey, K.I.; Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes *Macromolecules* **2006**, 39, 5194.
25. Rossotti, H.; *Diverse Atoms: Profiles of the Chemical Elements*; Oxford University Press: Oxford, **1998**, p. 602.
26. Greenwood, N.N., Earnshaw, A.; *Chemistry of Elements*; Pergamon Press: Oxford, **1984**, p. 546.
27. Joseph, P., Ebdon, J.R.; In *Fire Retardant Materials*; Horrocks, A.R., Price, D. (Edt.); Woodhead Publishing Limited: Cambridge, **2000**, p. 220.
28. Ebdon, J.R., Hunt, B.J., Joseph, P., Konkel, C.S.; In *Speciality Polymer Additives: Principles and Applications*; Al-Malaika, S., Golvoy, A., Wilkie, C. A. (Edt.); Blackwell Science: Oxford, **2001**, p. 231.

29. Kannan, P., Kishore, K.; Novel flame retardant polyphosphoramidate esters *Polymer* **1992**, 33, 412.
30. Green, J.; A phosphorus-bromine flame-retardant for engineering thermoplastics: A review *J. Fire Sci.* **1994**, 12, 38.
31. Kandola, B. K.; In *Fire Retardant Materials*, Horrocks, A.R., Price, D. (Edt.); Woodhead Publishing Limited: Cambridge, **2000**, p. 204.
32. Levchik, S.V., Levchik, G.F., Balanovich, A.I., Camino, G., Costa, L.; Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behaviour of Nylon 6 with added halogen-free fire retardants *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 54, 217.
33. Weil, E.D.; In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Howe-Grant, M. (Edt.); Wiley-Interscience: Nova Iorque, **1993**, p. 976.
34. Green, J.; A review of phosphorus containing flame retardants *J. Fire Sci.* **1996**, 13, 353.
35. Green, J.; In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; Grand, A.F., Wilkie, C.A. (Edt.); Marcel Dekker: Nova Iorque, **2000**, p. 147.
36. Ebdon, J.R., Jones, M.S.; In *Polymeric Materials Encyclopaedia*; Salamone, J.C. (Edt.); CRC Press: Boca Raton, **1995**, p. 2397.
37. Kandola, B., Horrocks, A.R., Price, D., Coleman, G.; Flame retardant treatment of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis *Revs. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, C36, 721.
38. Hastie, J.W.; Molecular-Basis of Flame Inhibition *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1973**, 77A, 733.
39. Hastie, J.W.; Mass-Spectrometric Studies of Flame Inhibition - Analysis of Antimony Trihalides in Flames *Combust. Flame* **1973**, 21, 49.
40. Babushok, V., Tsang, W.; Inhibitor Rankings for Alkane Combustion *Combust. Flame* **2000**, 123, 488.
41. Lewin, M.; In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*; Le Bras, M., Camino, G., Bourbigot, S., Delobel, R. (Edt.); Royal Society of Chemistry: Londres, **1998**, p. 3.
42. Lewin, M., Weil, E.D.; In *Fire Retardant Materials*; Horrocks, A.R., Price, D. (Edt.); Woodhead Publishing Limited: Cambridge, **2001**; p. 31.
43. Bourbigot, S., Le Bras, M.; In *Plastics Flammability Handbook*; Troitzsch, J. (Edt.); Hanser: Munich, **2004**, p. 133.

44. Levchick, S.V.; In *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*; Morgan, A.B., Wilkie, C.A. (Edt.); John Wiley & Sons: Hoboken, **2007**, p. 1.
45. Basch, A., Lewin, M.; Low Add-on Levels of Chemicals on Cotton and Flame Retardancy *Text. Res. J.* **1973**, 43, 693.
46. Levchik, S.V., Wilkie, C.A.; In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; Grand, A.F., Wilkie, C.A. (Edt.); Marcel Dekker: New York, **2000**; p. 171.
47. Lyon, R.E.; In *Handbook of Building Materials for Fire Protection*; Harper, C.A. (Edt.); McGraw-Hill: New York, **2004**, p.3.1.
48. Brauman, S.K.; Polymer Degradation and Combustion *J. Polym. Sci. Chem.* **1977**, 15, 1507.
49. Schartel, B.; Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms - Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials* **2010**, 3, 4710.
50. Schartel, B., Kunze, R., Neubert, D.; Red Phosphorus Controlled Decomposition for Fire Retardant PA 66 *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 2060.
51. Schartel, B., Balabanovich, A.I., Braun, U., Knoll, U., Artner, J., Ciesielski, M., Döring, M., Perez, R., Sandler, J.K.W., Altstädt, V.; Pyrolysis of Epoxy Resins and Fire Behaviour of Epoxy Resin Composites Flame-Retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide Additives *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 2260.
52. Braun, U., Balabanovich, A.I., Schartel, B., Knoll, U., Artner, J., Ciesielski, M., Döring, M., Perez, R., Sandler, J.K.W.; Influence of the Oxidation State of Phosphorus on the Decomposition and Fire Behaviour of Flame-Retarded Epoxy Resin Composites *Polymer* **2006**, 47, 8495.
53. Silva, A.R.V., Ferreira, H.C.; Esmectitas organoflicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2008**, 3, 01.
54. Kadar, F., Szazdi, L., Fekete, E., Pukanszky, B.; Surface Characteristics of Layered Silicates: Influence on the Properties of Clay/Polymer Nanocomposites *Langmuir* **2006**, 22, 7848.
55. Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D.; A review on polymer-layered silicate nanocomposites *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 1119.
56. Zhang, W., Chen, D., Zhao, Q., Fang, Y.; Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites *Polymer* **2003**, 44, 7953.

57. Oh, J.M., Biswick, T.T., Choy, J.H.; Layered nanomaterials for green materials *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2553.
58. Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., Vivani, R.; New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterisation and Properties of the Obtained Materials *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1439.
59. El Shafei, G.M.S.; *Silica Surface chemical properties in adsorption on silica surfaces*; Papirer, E. (Edt.); Marcell Dekker: New York, **2000**, p. 35.
60. Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; John Wiley: New York, **1979**, p. 896.
61. Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K.; Chemical modification of silica surface. *Talanta* **2004**, 62, 1005.
62. Farias, R.F., Airodi, J.; Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanol on a silica gel surface *J. Therm. Anal. Calorim.* **1998**, 53, 751.
63. Boer, J.H., Vleeskens, J.M.; Chemisorption and physical adsorption of water on silica IV. Nature of the surface *K. Ned. Akad. Wet. Proc. Ser. B.* **1958**, 61, 2.
64. Peri, J.B.; Infrared study of OH and NH groups on the surface of dry silica aerogel *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2937.
65. Rezende, M., Botelho, E.C.; O uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2000**, 10(2), E4.
66. Ray, S.S., Okamoto, M.; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
67. Zhang, Q., Ma, X., Wang, Y., Kou, K.; Morphology and interfacial action of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays *J. Phys. Chem. B.* **2009**, 113(35), 11898.
68. Wang, D., Wilkie, C.A.; In *Fire Properties of polymer composite materials*; Mouritz, A.P., Gibson, A.G. (Edt.); Springer: Canada, **2006**, p. 287.
69. Marini, J., Branciforti, M.C., Lotti, C.; Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites *Polymers Advanced Technologies* **2010**, 21, 408.
70. Huang, G., Guo, H., Yang, J., Wang, X., Gao, J.; Effect of the phosphorus–nitrogen-containing quaternary ammonium salt structure on the flammability properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 4089.

71. Aowda, S.A., Jaffar, E.A., Mulla, A., Baqir, S.J.; Modification of montmorillonite using different phosphonium salts, study their effect upon the structure **2010**.
72. Zhang, Y., Lu, Y., Guo, F., Peng, C., Lia, M., Xu, W.; Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate with montmorillonite-melamine formaldehyde resin and its flame retardancy in EVM *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 166.
73. Liu, Y., Wang, J.S., Deng, C.L., Wang, D.Y., Song, Y.P., Wang, Y.Z.; The synergistic flame-retardant effect of O-MMT on the intumescent flame-retardant PP/CA/APP systems *Polym. Adv. Technol.* **2010**, 21, 789.
74. Lin, J.S., Liu, Y., Wang, D.Y., Qin, Q., Wang, Y.Z.; Poly(vinyl alcohol)/ammonium polyphosphate systems improved simultaneously both fire retardancy and mechanical properties by montmorillonite *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 9998.
75. Kaynak, C., Sipahioglu, B.M.; Effects of nanoclays on the flammability of polystyrene with triphenyl phosphate-based flame retardants *Journal of Fire Sciences* **2013**, 31, 339.
76. Huang, G., Fei, Z., Chena, X., Qiu, F., Wang, X., Gao, J.; Functionalization of layered double hydroxides by intumescent flame retardant: Preparation, characterization, and application in ethylene vinyl acetate copolymer *Applied Surface Science* **2012**, 258, 10115.
77. Ye, L., Qu, B.; Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 918.
78. Du, L., Qu, B., Xu, Z.; Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 995.
79. Kashiwagi, T., Gilman, J.W., Butler, K.M., Harris, R.H., Shields, J.R., Asano, A.; Flame Retardant Mechanism of silica gel/silica *Fire Materials* **2000**, 24, 277.
80. Kashiwagi, T., Shields, J.R., Harris, R.H., Davis, R.D.; Flame-Retardant Mechanism of Silica: Effects of Resin Molecular Weight *Inc. J Appl Polym Sci* **2003**, 87, 1541.
81. Fu, M., Qu, B.; Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85, 633.

82. Chen, J., Liu, S., Zhao, J.; Synthesis, application and flame retardancy mechanism of a novel flame retardant containing silicon and caged bicyclic phosphate for polyamide 6 *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 1508.
83. Eshghi, H., Hassankhani, A.; Phosphorus pentoxide supported on silica gel and alumina (P₂O₅/SiO₂, P₂O₅/Al₂O₃) as useful catalysts in organic synthesis *J Iran Chem Soc* **2012**, 9, 467.
84. Correa, C. A. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**. p. 177.
85. Baumhardt, R. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**. p. 41.
86. Gonçalves, M.C. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**. p. 165.
87. Kawano, Y. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**. p. 17.
88. Freitas, J.C.C., Bonagamba, T.J. In *Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear*; Villar, J.D.F. (Edt.); Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear-AUREMN: Rio de Janeiro, **1999**.
89. Becker, E.D.; *High resolution NMR: Theory and chemical applications*; Academic Press: Califórnia, **2000**, p. 424.
90. Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R. G.; Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation *Nature* **1959**, 183, 1802.
91. Turner, G.L., Smith, K.A., Kirkpatrick, R.J., Oldfield, E.; Structure and Cation Effects on Phosphorus-31 Chemical Shift and Chemical-shift Anisotropy of Orthophosphates *J. Mag. Reson.* **1986**, 70, 408.
92. Matos, J.R.; Machado, L.D.B. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**. p. 209.
93. Clayden, N.J.; Esposito, S.; Pernice, Aronne, A.; Solid state ²⁹Si and ³¹P NMR study of gel derived phosphosilicate glasses *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 936-943.
94. Mehring, M.; Guerrero, G.; Dahan, F.; Mutin, P.H.; Vioux, A.; Syntheses, Characterizations, and Single-Crystal X-ray Structures of Soluble Titanium Alkoxide Phosphonates *Inorg Chem.* **2000**, 39, 3325-3332.

95. Szu, S.P.; Klein, L.C.; Greenblatt, M.; Effect of precursors on the structure of phosphosilicate gels: ^{29}Si and ^{31}P MAS-NMR *study Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 143, 21-30.
96. Guerrero, G.; Mutin, P.H.; Vioux, A.; Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4367-4373.
97. Clayden, N.J.; Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of γ -Zirconium Phosphate. *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1987**, 1877-1881.
98. Leite, I.F.; Raposo, C.M.O.; Silva, S.M.L.; Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas *Cerâmica* **2008**, 54, 303-308.
99. Rafiei, B.; Ghomi, F.A.; Preparation and characterization of the Cloisite Na^+ modified with cationic surfactants *Journal of Crystallography and Mineralogy.* **2013**, 21, 25-32.
100. McMillan, P.F.; Remmele, R.L.; Hydroxyl sites in SiO_2 glass: A note on infrared and Raman spectra *American Mineralogist* **1986**, 71, 772-778.
101. Streck, R.; Barnes, A.J.; Herrebout, W.A.; Van Der Veken, B.J.; Conformational behaviour of trimethyl phosphate studied by infrared spectroscopy *Journal of Molecular Structure* **1996**, 376, 277-287.
102. Ahsan, M.R.; Uddin, M.A.; Mortuza, M.G.; Infrared study of the effect of P_2O_5 in the structure of lead silicate glasses *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **2005**, 43, 88-99.
103. Battisha, I.; Nahrawy, A.E.; Physical Properties of Nano-Composite Silica-Phosphate Thin Film Prepared by Sol Gel Technique *New Journal of Glass and Ceramics* **2012**, 2, 17-22.
104. Thomas, L.C.; Chittenden, R.; Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds-I The phosphoryl ($\text{P}=\text{O}$) group *Spectrochimica Acta* **1964**, 20, 467-487.
105. Kloprogge, J.T.; Hickey, L.; Frost, R.L.; FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydroxalcalites *Journal of Raman Spectroscopy* **2004**, 35, 967-974.
106. Moreno, M.J.H.; Ulibarri, M.A.L.; Rendon, J.L.; Serna, C.J.; IR Characteristics of Hydroxalcalite-like Compounds *Phys Chem Minerals* **1985**, 12, 34-38.
107. John, A.; Philip, D.; Morgan, K.R.; Devanarayanan, S.; IR and Raman spectra of two layered aluminium phosphates $\text{Co}(\text{en})_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *Spectrochimica Acta* **2000**, 56, 2715-2723.

108. Xie, W.; Gao, Z.; Liu, K.; Pan, W.P.; Vaia, R.; Hunter, D.; Singh, A.; Thermal characterization of organically modified montmorillonite *Thermochimica Acta* **2001**, 367-368, 339-350.
109. Huang, G.; Yang, J.; Wang, X.; Gao, J.; Nanoclay, Intumescent Flame Retardants, and Their Combination with Chemical Modification for the Improvement of the Flame Retardant Properties of Polymer Nanocomposites *Macromolecular Research* **2013**, 21, 27-34.