

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTE POLIMÉRICO ALTERNATIVO AO DIOCTIL FTALATO NAS PROPRIEDADES DO PVC SUBMETIDO AO ENVELHECIMENTO ACELERADO

Rafael D. Dalagnol¹, Edson L. Francisquetti², Ruth M. C. Santana¹.

1 - Laboratório de Materiais Poliméricos - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS – rafaeldalagnol@hotmail.com

2 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Farroupilha - RS.

Resumo: O efeito da substituição do DOP por um plastificante polimérico alternativo de base butílica elastomérica em compostos de PVC foi avaliado através de propriedades químicas e mecânicas após ensaio de envelhecimento acelerado. Os resultados demonstraram que o plastificante polimérico apresenta maior resistência química quando comparado ao DOP. Entretanto, sob esforço de tração o plastificante polimérico não possui bom desempenho quando comparado com o DOP, limitando a sua aplicação quando submetido a este esforço. De forma geral, o plastificante avaliado substitui parcialmente o DOP, em compostos de PVC, sendo que a aplicação e os esforços requeridos influenciam diretamente na determinação do plastificante.

Palavras-chave: Policloreto de Vinila (PVC), dioctil ftalato, envelhecimento acelerado, plastificante polimérico.

EVALUATION OF ALTERNATIVE POLYMERIC PLASTICIZER TO DIOCTYL PHTHALATE IN THE PROPERTIES OF PVC SUBMITTED TO ACCELERATED AGING

Abstract: The effect of substitution of DOP by an alternative polymeric butyl rubber base on PVC compounds was evaluated by chemical and mechanical properties after accelerated aging test. The results showed that the polymeric plasticizer presents greater chemical resistance when compared to DOP. However, under tensile stress the polymeric plasticizer does not perform well when compared to DOP, limiting its application when subjected to this effort. In general, the plasticizer evaluated partially replaces DOP in PVC compounds, and the application and required stresses directly influence the determination of the plasticizer.

Keywords: Polyvinyl chloride (PVC), dioctyl phthalate, accelerated aging, polymeric plasticizer.

Introdução

O policloreto de vinila (PVC) é um polímero que destaca-se cada vez mais no mercado mundial. Atualmente, o PVC é o terceiro termoplástico mais consumido em todo mundo, com um consumo superior a 33 milhões de toneladas por ano [1; 2]. Em compostos de PVC flexíveis o principal aditivo utilizado é o plastificante, visto que a resina é naturalmente rígida. A utilização de plastificantes no PVC é essencial para que seja possível a alteração de certas propriedades da resina, e com isso obter um material cuja aplicação se dê em produtos flexíveis.

Os mais comuns plastificantes industriais, chamados de ftalatos, são usados em variadas aplicações de produtos destinados para o consumo. O dioctil ftalato (DOP) é um plastificante utilizado especificamente para PVC, possuindo uma ótima relação custo x benefício e apresenta excelentes propriedades para aplicações em geral [3]. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) afirma que a classe de plastificantes ftaláticos está sendo regulamentada, devido ao fato de que alguns plastificantes (DOP, por exemplo), possuem potencial prejudicial à saúde [4; 5]. Os ftalatos são considerados resíduos perigosos e são classificados como poluentes quando indústrias os

liberam no meio ambiente. A União Europeia proibiu o uso de alguns ftalatos em cosméticos e outros produtos de consumo, em resposta a preocupações com exposição e toxicidade [3; 6].

Nesse sentido o objetivo de este estudo foi avaliar a potencial substituição do DOP por um plastificante alternativo polimérico de base butílica elastomérica, a fim de comparação de determinadas propriedades após submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado.

Experimental

Os materiais utilizados para preparação dos compostos foram: resina de PVC obtida pelo processo polimerização em suspensão e óleos plastificantes. O PVC foi adquirido da BRASKEM (Norvic® SP1000) contendo um valor K de 65 ± 1 . O dioctil ftalato (DOP) foi adquirido da Elekeiroz (EKFLEX® 8815), com densidade de $0,983 \text{ g.cm}^{-3}$, com massa molar de 390 g.mol^{-1} . Foi utilizado um plastificante polimérico de base butílica elastomérica com massa molar de 1300 g.mol^{-1} , este foi dissolvido em um ácido carboxílico com massa molar de 397 g.cm^{-3} atuando como um plastificante secundário. Foram utilizados também estabilizante térmico CaZn e estearina.

Os teores de plastificantes, informados em partes por cem de resina (PCR), foram estabelecidos com base no teor total da resina de PVC utilizado nas amostras. A fim de avaliar a influência dos plastificantes, foram mantidos constantes os teores do restante dos elementos nas formulações, conforme informa a Tabela 1.

Tabela 1. Formulação dos compostos de PVC em parte por cem de resina (PCR)

Material	1	2
Resina PVC SP100	100	100
Plastificante Polimérico	50	0
DOP	0	50
Estabilizante Térmico CaZn	3	3
Lubrificante Externo	0,1	0,1

Os materiais descritos na Tabela 1 foram submetidos a um misturador intensivo quente-frio para compostos de PVC nas condições de 1500 RPM a partir da temperatura ambiente, e temperatura de adição de 100°C . Após o procedimento de mistura, os compostos passaram pelo processo de extrusão dupla-rosca contra-rotante, razão comprimento por diâmetro (L/D) de 32, e rotação da rosca mantida em 260 RPM. As temperaturas das zonas de aquecimento conservadas em 145, 145, 150, 150, 155, 155, 150 $^\circ\text{C}$. Após este processo, as amostras foram injetadas para moldagem dos corpos de prova.

A fim de avaliar a degradação química dos materiais foi realizado o ensaio de envelhecimento acelerado obedecendo a norma ASTM G154-16 [7]. Foi utilizado um equipamento Comexim C-UV. Este teste simula efeitos de intempéries tais como luz solar (radiação ultravioleta), chuva e orvalho (efeito de condensação), porém não reproduz efeitos de fatores como poluição e exposição à atmosfera salina. Neste teste, os corpos de prova permaneceram expostos a ciclos de 4 horas de luz UV e UVB (lâmpadas de 20mV a 960V) a 45°C e 4 horas de condensação a 50°C , durante 96 horas, que equivale a 1,5 anos.

Para caracterização das amostras utiliza-se um equipamento *Perkin Elmer FTIR* para obtenção dos espectros de infravermelho segundo norma ASTM D2124-99 [8]. Além disso, foram obtidas propriedades mecânicas como tensão na ruptura, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura pelo ensaio de tração utilizando uma máquina universal de ensaios (DL2000, EMIC, Brasil), segundo a norma ASTM D638-14 [9].

Resultados e Discussão

Os plastificantes não afetam somente a estabilidade térmica do material, como também são responsáveis pela resistência química dos compostos [10; 11]. Os espectros de infravermelho dos

materiais antes e após dos ciclos de envelhecimentos estão apresentadas na Figura 1. Ao comparar ambos espectros, observa-se a aparição de uma banda correspondente a hidroxila em 3400 cm^{-1} após o término do teste. Esta banda, no caso do PVC com DOP, formou-se a partir da dissolução de C-O de parte do grupo éster, para a formação de hidroxila.

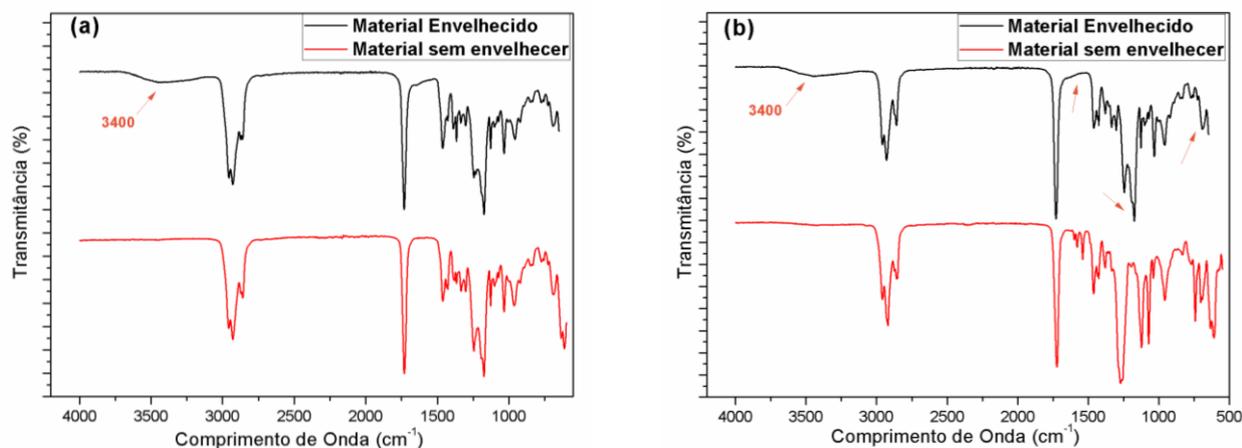


Figura 1 – Espectros comparativos de FTIR-ATR antes e após envelhecimento acelerado dos compostos de PVC plastificado com: (a) plastificante polimérico; (b) DOP.

Ao verificar o espectro da referência, Figura 1(b), observa-se que houve grande alteração nas bandas do material, conforme destacado na figura, e novamente confirma a oxidação C-O para a formação de hidroxila. Além disso, houve a dissolução do anel aromático na região de 1600 cm^{-1} e formação de C=C em 1260 cm^{-1} , devido à dissociação grupamento C-Cl em 605 e 689 cm^{-1} . O espectro do material plastificado com plastificante polimérico, ilustrado na Figura 1(a), não apresentou muita diferença ao comparar as curvas. A formação de hidroxila na estrutura do material pode ter sido originada a partir de efeitos de absorção durante a condensação de água da câmara.

Observa-se na Figura 2 a avaliação comparativa, considerando os aspectos visuais e físicos, após os ciclos de envelhecimento na câmara. É possível notar uma intensa mudança de cor entre os materiais plastificados, contudo pelo fato de a referência DOP ser mais transparente, a modificação na cor não é muito acentuada, apesar de este ser o que obteve menor estabilidade química ao observar os espectros antes e após envelhecimento. Para melhorar a estabilidade do material, deve-se procurar uma readequação do material a fim de melhorar a estabilidade do produto nestas condições.

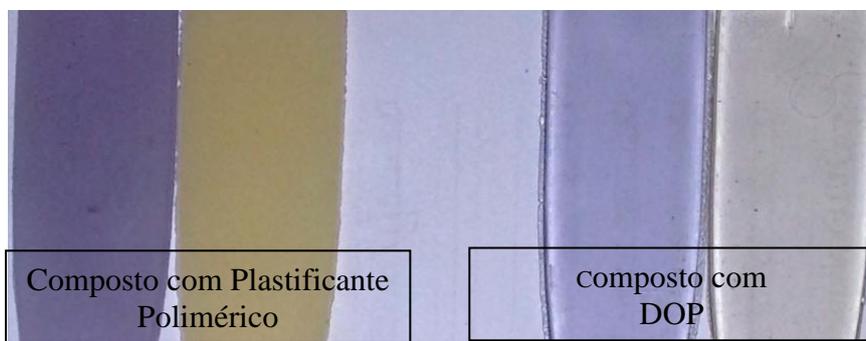


Figura 2 - Avaliação visual antes e depois de 96 horas na câmara com ciclos de luz UV e condensação.

Além disso, foi realizado o ensaio de tração novamente após período de 96 horas em câmara de envelhecimento acelerado. As curvas comparativas de tensão versus deformação estão ilustradas na Figura 3, e os valores médios obtidos antes e após envelhecimento na Tabela 2.

Observa-se que nos dois materiais houve uma diminuição no alongamento depois de envelhecido. Contudo, ao observar a curva comparativa para o PVC plastificado com plastificante polimérico houve um aumento na tensão de ruptura. Este comportamento ocorreu devido à diminuição de efeito de escamação durante o esforço de tração. Já a referência DOP apresentou além de uma diminuição de deformação, uma redução em sua resistência à tração, que pode ter ocorrido devido a este material possuir uma menor estabilidade química.

Segundo Matthews [12], devido a incorporação de plastificante na resina de PVC, as propriedades mecânicas sofrem uma diminuição em seus valores, sendo este decréscimo proporcional ao teor de plastificante incorporado. Madaleno *et. al.* usou uma formulação com uma quantidade inferior de plastificante, encontrou maiores valores de resistência na ruptura para a referência DOP [13].

Tabela 2. Resultados das propriedades mecânicas de tração antes e após envelhecimento acelerado.

Envelhec. acelerado	Composto de PVC plastificado com	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão Ponto PT1*	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Sem	DOP	9,74±0,4299	1,95±0,0625	7,08±0,4587	315±18,61
	Plastificante Polimérico	6,17±0,2380	2,41±0,1883	8,96±0,7880	160±33,36
Com	DOP	9,70±0,5048	1,95±0,2080	6,77±0,9577	317±27,72
	Plastificante Polimérico	6,44±0,1683	2,26±0,0775	7,80±0,2017	180±22,31

* Ponto da curva onde a Deformação específica vale 30,00 %

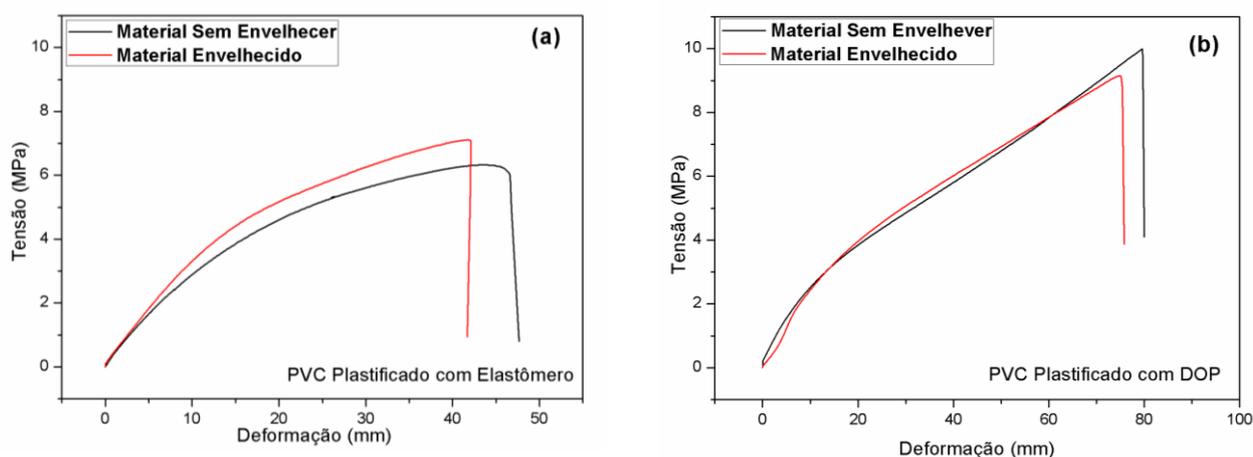


Figura 3 - Curvas Tensão versus Deformação obtidas pelo ensaio de tração antes e após envelhecimento acelerado dos compostos de PVC plastificado com: (a) Plastificante Polimérico; (b) DOP.

A estrutura química do plastificante influencia nas propriedades mecânicas de compostos de PVC, e que segundo Wilson [14], uma maior massa molar implica em uma maior eficiência de plastificação. Isto poderia sugerir que o plastificante polimérico propiciou uma menor interação entre a matriz e plastificante.

Conclusões

Os resultados demonstraram o plastificante polimérico avaliado ocasionou um aumento na resistência química do composto de PVC, devido possivelmente pelo aumento da massa molar do plastificante. Contudo, sob o esforço de tração o DOP possui um melhor desempenho mesmo tanto antes quanto após o envelhecimento acelerado. É importante ressaltar que o plastificante avaliado não substitui diretamente o DOP. Embora para algumas aplicações o material já presente melhor

desempenho quando comparado ao DOP. Portanto, este trabalho pode ser utilizado para a determinação e escolha do plastificante, sendo a aplicação o principal fator de escolha.

Agradecimentos:

Ao IFRS Campus Farroupilha e UFRGS.

Referências

1. Braskem. Braskem Divulga Hoje Os Resultados Do 4t17. 2018. Disponível Em: < [Http://Www.Braskem-Ri.Com.Br/Detalhe-Noticia/Braskem-Divulga-Hoje-Os-Resultados-Do-4t17-E-2017-E-Convida-Para-Teleconferencia](http://www.braskem-ri.com.br/detalhe-noticia/braskem-divulga-hoje-os-resultados-do-4t17-e-2017-e-convida-para-teleconferencia) >. Acesso Em: 18/04/2018.
2. Rodolfo, A.; Mei, L. H. I. Mecanismos De Degradação E Estabilização Térmica Do Pvc. *Polímeros: Ciência E Tecnologia*, V. 17, N. 3, 2007. Issn 0104-1428.
3. Environmental Working Group. Down The Drain: Phthalates. 2007. Disponível Em: < [Https://Www.Ewg.Org/Research/Down-Drain/>-Phthalates#.Ws6amuxfzk](https://www.ewg.org/research/down-drain/>-Phthalates#.Ws6amuxfzk) >. Acesso Em: 11/04/2018.
4. Instituto De Pesquisas Tecnológicas (Ipt). Análise De Plastificantes Em Brinquedos. 2018. Disponível Em: < [Www.Ipt.Br/Solucoes/34analise De Plastificantes Em Brinquedos.Htm](http://www.ipt.br/solucoes/34analise-de-plastificantes-em-brinquedos.htm) >. Acesso Em: 09/04/2018.
5. Larsson, K.; Lindh, C. H.; Jönsson, B. A.; Giovanoulis, G.; Bibi, M.; Bottai, M.; Bergström, A.; Berglund, M. Phthalates, Non-Phthalate Plasticizers And Bisphenols In Swedish Preschool Dust In Relation To Children's Exposure. *Environment International*, V. 102, P. 114-124, 2017. Issn 0160-4120.
6. Lajqi-Makolli, V.; Kerolli-Mustafa, M.; Malollari, I.; Lajqi, J. Migration Of Di-(2-Ethylhexyl)Adipate (Deha) And Acetyl Tributyl Citrate (Atbc) Plasticizers From Pvc Film Into The Food Stimulant Of Isooctane. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, V. 46, N. 1, P. 16-23, 2015. Issn 1521-4052. Disponível Em: < [Http://Dx.Doi.Org/10.1002/Mawe.201400256](http://dx.doi.org/10.1002/Mawe.201400256) >.
7. Astm G154-16. Standard Practice For Operating Fluorescent Ultraviolet (Uv) Lamp Apparatus For Exposure Of Nonmetallic Materials. *ASTM International*, West Conshohocken, Pa, 2016.
8. Astm D2124-99. Standard Test Method For Analysis Of Components In Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using An Infrared Spectrophotometric Technique. *Astm International*, West Conshohocken, Pa, 2011.
9. Astm D638-14. Standard Test Method For Tensile Properties Of Plastics. *Astm International*, West Conshohocken, Pa, 2014.
10. Wilkes, C. E.; Summers, J.; Daniels, C. *Pvc Handbook 2005*: Hanser Verlag 2005.
11. Wypych, G. *Handbook Of Plasticizers*. Chemtec Publishing, 2004. Isbn 1895198291.
12. Matthews, G. *Pvc: Production, Properties And Uses*. Woodhead Pub Limited, 1996. Isbn 0901716596.
13. Madaleno, E.; Rosa, D. D. S.; Zawadzki, S. F.; Pedrozo, T. H.; Ramos, L. P. Estudo Do Uso De Plastificantes De Fontes Renovável Em Composições De Pvc. *Polímeros: Ciência E Tecnologia*, V. 19, N. 4, 2009. Issn 0104-1428.
14. Wilson, A. S. *Plasticisers: Principles And Practice*. Institute Of Materials, 1995. Isbn 0901716766.