



INFLUÊNCIA DO TIPO DE PLASTIFICANTE NA ESTABILIDADE TÉRMICA DO POLI (CLORETO DE VINILA)

Mônica Mattana^{1*}, Ruth M.C. Santana¹, Edson Francisquetti²

1 - Universidade Federal de Rio Grande do Sul – UFRGS, Laboratório de Materiais Poliméricos-LaPol, RS

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

^{1*}monica.mattana@gmail.com

Resumo: O poli(cloreto de vinila) - PVC é considerado um polímero muito versátil devido à possibilidade deste ser formulado mediante a incorporação de aditivos, alterando suas características originais. Plastificantes a base de ftalatos, como o di(2-etilhexil) ftalato (DOP) são os mais usados, porém, existem regulamentações que estão restringindo a sua utilização, intensificando-se os estudos com possíveis alternativos. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência dos plastificantes de diferentes naturezas nas propriedades do PVC, principalmente caracterizações térmicas e aspectos do produto final após envelhecimento em câmara de UV. Para formulação do composto foram utilizados sete diferentes plastificantes: DOP, diisononil ciclohexano (DINCH), di(2-etilhexil) ciclohexanoato (DOCH), di(2-etilhexil) adipato (DOA), di(2-etilhexil) tereftalato (DOTP), óleo de soja epoxidado (OSE) e plastificante de óleos vegetais (DIMIT). Resultados indicam que o plastificante DIMIT possui boa estabilidade térmica e resultados de cor insatisfatórios quando comparados ao DOP já o OSE apresentou bons resultados para as propriedades avaliadas.

Palavras-chave: poli(cloreto de vinila), plastificantes, di(2-etilhexil) ftalato - DOP.

Influence of plasticizer type on thermal stability of poly (vinyl chloride)

Abstract: The poly (vinyl chloride) - PVC is a very versatile polymer due to the possibility of being formulated by incorporating additives, which can change the resin characteristics. Plasticizers composed of phthalates, such as di(2-ethylhexyl) phthalate (DOP), are the most used, however, there are regulations restricting the use of this kind of plasticizers, intensifying studies with possible replacement alternatives. In this way, the objective of this work is to evaluate the influence of plasticizers from different sources in PVC, mainly properties such as thermal stability and final product features after aging in UV chamber. Seven different plasticizers were used for formulating: DOP, cyclohexane diisononyl (DINCH), di(2-ethylhexyl) cyclohexanoate (DOCH), di(2-ethylhexyl) adipate (DOA), di(2-ethylhexyl) terephthalate (DOTP), epoxidized soybean oil (OSE) and plasticizer produced from vegetable oils (DIMIT). Results indicate that the DIMIT plasticizer has good thermal stability and worse color results after UV time when compared to the compound with DOP, in the other hand, OSE presented good results for the evaluated properties.

Keywords: poly (vinyl chloride), plasticizers, di(2-ethylhexyl) phthalate - DOP.

Introdução

O PVC - Poli(cloreto de vinila) é uma cadeia formada pelo homopolímeros de cloreto de vinila como a unidade de repetição $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$. Geralmente, esta resina está na forma de pó ou grânulos brancos que são compostos com ingredientes auxiliares e convertidos em uma grande variedade de produtos finais através de diferentes processos. Um dos aditivos mais comuns são os plastificantes, que conferem maior flexibilidade ao polímero para aplicações tais como filmes, cabos, embalagens, revestimentos de parede, entre outros [1]. Conforme a definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os “plastificantes são substâncias incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento”. Ou seja, o plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, temperatura de transição vítrea (T_g) e/ou seu módulo de elasticidade [2].

Os plastificantes são normalmente classificados como ésteres incolores e inodoros, principalmente ftalatos, neste contexto, muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos, para avaliar os efeitos deste aditivo em seres humanos e no meio ambiente devido a possível migração

dos ftalatos [3]. Igualmente, grandes investimentos estão sendo feitos para desenvolvimento de novas alternativas que podem melhor refletir as necessidades do mercado respeitando todos os critérios de segurança exigidos pelo REACH (*Regulation European Chemical Agency*).

Avaliando o cenário mundial sabe-se que dos plastificantes utilizados no mercado de PVC aproximadamente 70% são ftalatos [4], sendo que o di(2-etilhexil) ftalato (DOP) é o plastificante de maior consumo [2]. Na Europa o uso de plastificantes não ftalatos está crescendo enquanto que restrições e proibições já estão em vigor em relação a utilização de alguns plastificantes ftalatos, principalmente os que são utilizados em embalagens para alimentos [4] e os de baixo peso molecular (*LWM*). Neste sentido, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo da influência de diferentes plastificantes nas propriedades térmicas dos produtos de PVC tendo como referência o DOP e assim proporcionar ao mercado uma alternativa de plastificante no que diz respeito a essas propriedades.

Experimental

Materiais

Neste estudo foram utilizados a resina PVC (grade Norvic SP1000 da Braskem), plastificantes variados: DOP, DOA - di(2-etilhexil) adipato, DINCH - diisononil ciclohexano, DOCH - di(2-etilhexil) ciclohexanoato, DOTP - di(2-etilhexil) tereftalato, OSE OLVEX 51 - éster graxo vegetal modificado e DIMIT - plastificante de fonte renovável obtido a partir de óleos vegetais, estabilizante térmico, óleo de soja epoxidado, estearato de cálcio e estearina como lubrificante externo.

Preparação e caracterização

A preparação do composto foi realizada em misturador intensivo - *Dryblend*, conforme composição descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos compostos de PVC

Composição	pcr - partes por cem de resina
PVC – Norvic SP1000	100
Plastificantes avaliados	60
Estabilizante térmico	5
Óleo de soja epoxidado	20
Estearato de cálcio	0,1
Estearina – lubrificante externo	0,1

Os compostos de PVC foram plastificados e homogeneizados em uma extrusora dupla rosca, co-rotante ZSK 18 ML da Coperion, com uma rosca apresentando elementos de mistura e cisalhamento de 18mm de diâmetro, L/D igual a 32 e velocidade de 250rpm. No processamento foi utilizado o alimentador lateral (*side feeder*) da extrusora posicionado na zona 3 do equipamento e utilizado um perfil de temperatura que variou de 128 a 170°C ao longo das 6 zonas de operação, sendo que a matriz (zona 7) permaneceu a 170°C. Os compostos extrusados foram granulados em um moinho de corte tipo faca e posteriormente injetados em uma injetora Golden Eagle GEK 180 T, da Tien Kang CO, capacidade de plastificação de 34,7 g.s⁻¹, diâmetro da rosca de 60mm e relação L/D de 21. O molde utilizado segue o padrão segundo a norma ASTM D882.

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento térmico de cada amostra através de análises de DSC - Calorímetro Diferencial de Varredura, DMA – Análise Dinâmica Mecânica, TGA – Análise Termogravimétrica, Metrastat e propriedades como perda de massa e cor após período na câmara de envelhecimento. A curva TGA é usada para apresentar a estabilidade térmica enquanto que o DSC avalia o efeito da história térmica nas propriedades das amostras. Para ambas as avaliações foram utilizados os equipamentos da PerkinElmer DSC 6000 e TGA 4000 conforme as normas ASTM D3418 e ASTM E1131 respectivamente. Para a análise de DSC utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e vazão de nitrogênio de 20mL.min⁻¹ em 3 ciclos de aquecimento/resfriamento, o primeiro de 0 a 150°C, o segundo de 150 a -20°C e o terceiro de -20 a

150°C. Para a análise de TGA utilizou-se a rampa de aquecimento de 30 a 900°C e uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, em ambiente inerte. O DMA foi realizado com o equipamento QA 800 da TA Instruments de acordo com as normas ASTM D 4092, D4065 e E1640 a uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹ com uma amplitude de 30µm e frequência de 1Hz. Há pelo menos cinco maneiras que estão atualmente em uso para determinar a Tg via DMA [9], neste trabalho a Tg foi determinada através do pico das curvas de Tan δ. Também foi realizado a avaliação da estabilidade térmica em uma estufa Metrastat a 210°C por 60 min conforme norma ASTM D2115 a partir de amostras obtidas na calandra (crepe) a 170°C por 2 min e a 25rpm de rotação. Por fim, avaliou-se o processo de degradação das amostras em uma câmara C-UV Comexim de acordo com a norma ASTM G 154 que ficaram expostas a ciclos de luz UV e condensação de 4 horas durante 45 dias e a perda de massa das amostras que permaneceram a uma temperatura de 105°C e um tempo de envelhecimento de 24 e 168 horas com intuito de avaliação das perdas de propriedades ao longo do tempo conforme a norma ABNT NBR NM IEC 60811-3-2:2005.

Resultados e Discussão

Medindo-se o calor liberado ou absorvido, várias propriedades podem ser determinadas e utilizadas para caracterizar uma determinada amostra. Entre as propriedades utilizadas para caracterizar polímeros, a transição vítrea, Tg (*glass transition*) pode ser determinada a partir de curvas DSC, nas quais aparece como uma mudança na linha base [5]. A Fig. 1 a seguir apresenta a sobreposição das curvas de DSC e DMA para os compostos de PVC avaliados.

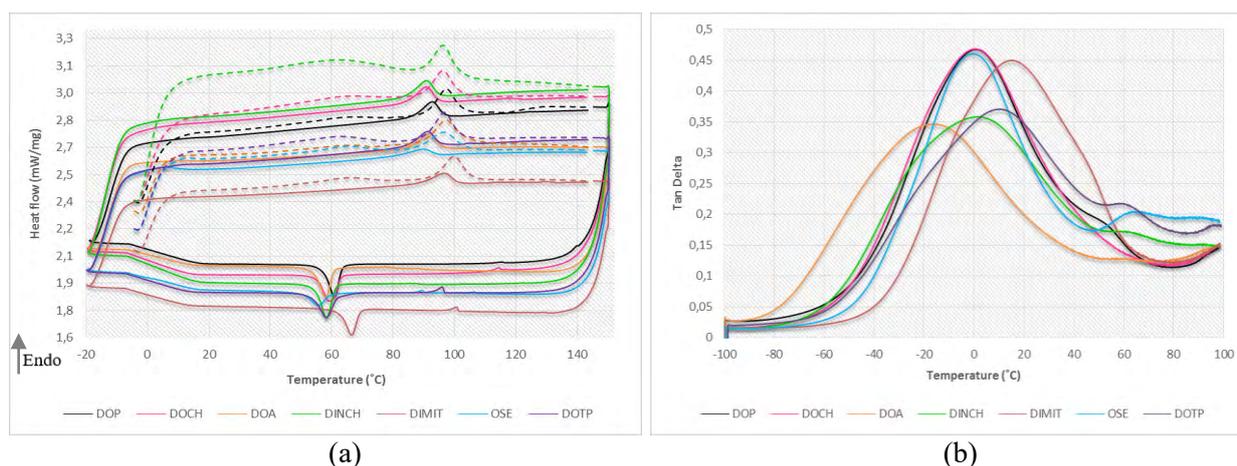


Figura 1 – (a) Curvas DSC (b) Curvas tan Delta - DMA para composto de PVC com diferentes plastificantes.

O primeiro ciclo de aquecimento no DSC (traço tracejado) é realizado para eliminar tensões residuais de processamento e apagar o histórico térmico das amostras, observa-se que os compostos apresentam um pico que corresponde a temperatura de fusão cristalina (T_m) do produto em torno de 98°C. No entanto, é importante ressaltar que as temperaturas de processamento padrão não são altas suficiente para fundir todos os cristalitos. A parte cristalina que se fundiu pode se recristalizar durante o resfriamento, e uma nova ordem cristalina pode ser criada denominada “cristalização secundária”, além daquela proporcionada pelos cristais que não fundiram durante o processamento, denominados como cristais primários. Segundo Gilbert a temperatura de fusão final de um composto de PVC é em torno de 260°C. Gilbert e Vyvoda foram os primeiros a identificar dois picos endotérmicos para compostos de PVC processados mostrando o comportamento complexo de fusão para esse tipo de material [6]. Durante o segundo ciclo, de resfriamento, observa-se um pico exotérmico com temperatura em torno de 58°C. A energia medida nesse processo se refere ao rearranjo das moléculas da fase líquida, que perdem energia e se reacomodam no estado sólido. Na sequência há uma mudança na linha de base em torno da temperatura -4,5°C. Como o PVC possui unidades de repetição estereorregulares curtas que podem conduzir a valores de cristalinidade em

torno de 10% em volume [7] esperava-se uma temperatura de transição vítrea mais baixa. No terceiro ciclo há um novo pico endotérmico de fusão em torno de 90°C que indica a temperatura de fusão da amostra estabilizada. Como o DMA é cerca de 10-100 vezes mais sensível que o DSC nas mudanças que ocorrem na Tg esta análise é capaz de detectar transições indetectável no DSC [9]. Assim, avaliou-se esse parâmetro por DMA através de um ensaio que chegou a -100°C e constatou-se valores de Tgs que variaram de -17°C para o composto com o plastificante DOA e 15°C para o composto com DIMIT.

Para avaliação comparativa da estabilidade térmica dos compostos foi realizado tanto o ensaio termogravimétrico TGA como o ensaio via estufa Metrastat, este ensaio permite identificar o início da reação de degradação dos polímeros na região visível e ultravioleta. A Fig. 2 apresenta as curvas de TGA que relaciona perda de massa em função da temperatura à esquerda e a imagem das amostras em função do tempo de exposição no Metrastat à direita.

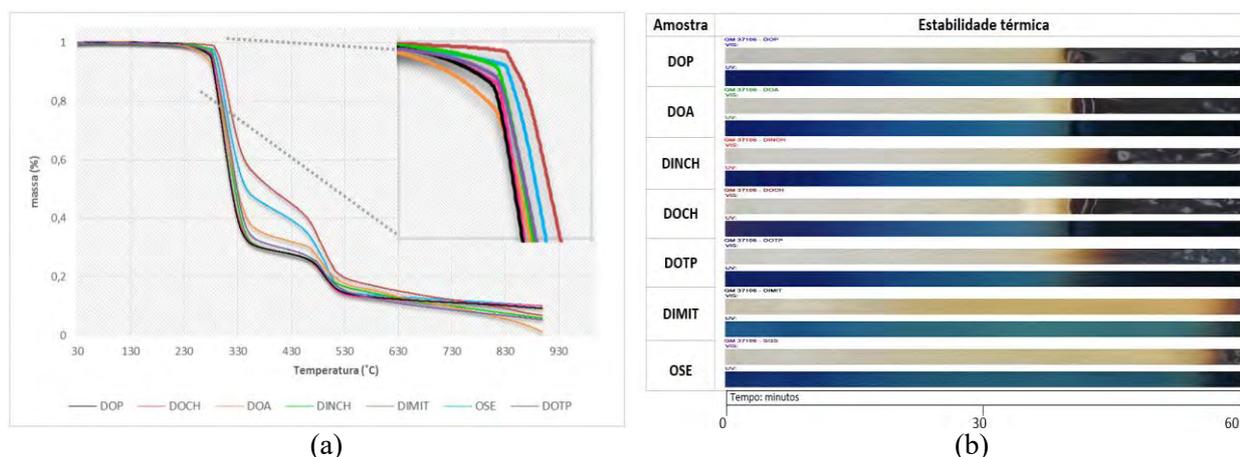


Figura 2 – Estabilidade térmica dos compostos de PVC com diferentes plastificantes (a) TGA (b) Estática.

Verifica-se nas curvas de TGA que o plastificante nomeado como DIMIT iniciou o processo de degradação a uma temperatura maior que os demais e teve um comportamento semelhante ao do óleo de soja. Na avaliação via Metrastat observa-se que os compostos de PVC com maior estabilidade térmica foram os plastificados com DIMIT e com OSE confirmando os resultados de TGA, fato que pode estar influenciado pelo tamanho e/ou composição química desses plastificantes. Quanto aos demais plastificantes, o início de degradação das amostras foi semelhante ao do DOP (referência). O tipo de plastificante utilizado afeta não só a estabilidade térmica, mas também a resistência química dos compostos. A Fig. 3 apresenta os resultados de variação da perda de massa e aspectos visuais, como cor, após um período de envelhecimento das amostras em uma estufa de luz UV.

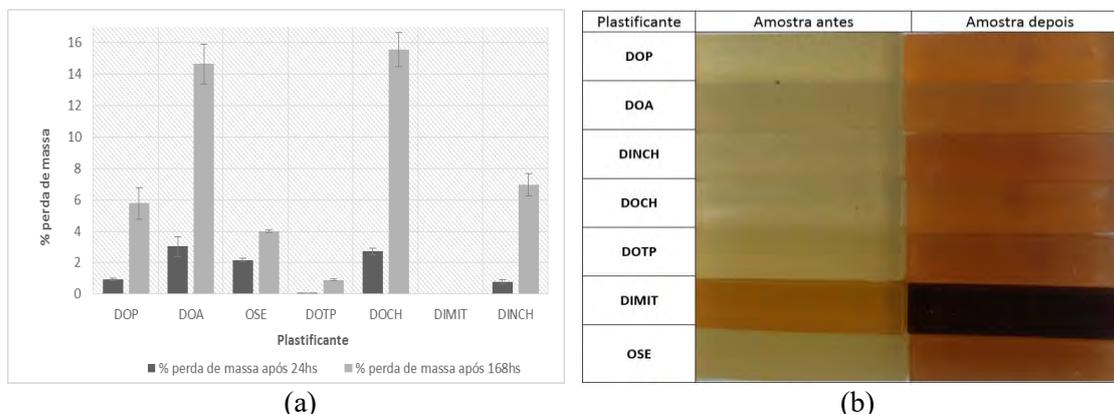


Figura 3 – (a) % perda de massa dos compostos após tempo de envelhecimento de 24 e 168 horas. (b) Avaliação visual antes e depois de 45 dias na câmara com ciclos de luz UV e condensação.

Pode-se perceber que a amostra DIMIT possui a menor porcentagem de perda de massa após os dois períodos de envelhecimento. Esse resultado era esperado após o ensaio de TGA e Metrastat terem mostrado que este composto apresentava maior estabilização térmica em relação aos demais. Destaca-se aqui que o DOTP apresentou resultados satisfatórios em termos de perda de massa que não haviam sido evidenciados com significância nos testes anteriormente citados. Além disso é possível verificar que o DOA e o DOCH tiveram as maiores perdas de massa, principalmente após 168 horas de avaliação. As avaliações de aparência das amostras após 45 dias na câmara de UV mostram a intensa modificação de cor da alternativa DIMIT e um destaque um pouco mais acentuado de mudança de cor para o DINCH, os demais compostos apresentaram cor final semelhante ao DOP.

Conclusões

Os resultados desse trabalho mostram que dependendo da natureza do plastificante os compostos de PVC plastificados e processados apresentam características distintas no que diz respeito a avaliações térmicas. O uso das técnicas termo analíticas apresentadas permitem um melhor entendimento das propriedades físico-químicas dos materiais poliméricos, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade, transição vítrea, estabilidade térmica e efeito da história térmica nessas propriedades. As curvas TGA mostraram que os compostos flexíveis de PVC começam a degradar a uma temperatura de aproximadamente 280°C, o que pode ser relacionado com a permanência deste polímero por longos períodos no meio ambiente. Além disso, a influência da atmosfera das câmaras UV acelera o processo de oxidação/decomposição dos compostos. De acordo com os ensaios realizados nesse estudo os compostos de origem vegetal apresentaram estabilidade térmica superior aos demais, no entanto, para o composto de PVC plastificado com DIMIT os resultados de cor após 45 dias em uma câmara UV não satisfazem produtos que exigem transparência e brancura. O OSE seria uma alternativa viável no que diz respeito a estabilidade térmica e cor do composto.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem S.A., a Grendene-RS, ao professor Dr. Dimitrios Samios pela disponibilização de material e Emerson Madaleno pelos ensinamentos.

Referências Bibliográficas

1. Smith, Kevin; Gamboa-Torres, Ana. - Chemical Economics Handbook - Polyvinyl Chloride (PVC) Resins, IHS Chemical, 2014.
2. Rodolfo, Antonio; Nunes, Luciano; Ormanji, Wagner - Tecnologia do PVC. Pro Editores, 2006.
3. Koester, Vera - Plasticizers: Benefits, Trends, Health, and Environmental Issues, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.
4. Lynch, Michelle - Chemsystems PERP Program, Polyvinyl Chloride (PVC), Nexant, USA, 2013.
5. Bannach G.; Perpétuo G.L.; Cavalheiro, Éder T.G.; Cavalheiro, C.C.S.; Rocha R.R. - Effects of the thermal history on thermal properties of polymers: an experiment for thermal analysis education, Química Nova vol.34, São Paulo, 2011.
6. Alves, J. P. D, Rodolfo Jr., A. - Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 2, p. 165-173, 2006
7. D. J. Hourston, Degradation of plastics and polymers, Department of Materials, Loughborough University, UK, 2010.
8. Gilbert, Marianne - 'Crystallinity in Poly(vinyl Chloride)', Polymer Reviews, 34: 1, 77 — 135, Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University, UK, 1994.
9. Menard, K. P. and Menard, N. R. Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1–33, 2015.